

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar

Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique computationnelle

Par :

MELIANI Soufiane

Thème :

Etude des propriétés électroniques de $Tl(x)Sb(y)S(z)$



Thèse soutenue le 19/03/2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	AMARA Kadda	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	KOUIDRI Smain	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	BERBER Mohamed	Pr.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	MEBREK Moued	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
07	RACHED Habib	Pr	Université de Chlef-Hassiba Benbouali	Invité

Abstract

In this study, the density functional theory calculations were used to calculate the electronic structures and optical properties of binary and ternary antimony chalcogenide compounds Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$. The band structures and density of states have shown that the asymmetric densities in Sb_2S_3 , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$ compounds are due to the presence of $5s$ states of antimony- Sb . This asymmetric density is affected by the increase in the energy of the $3p$ valence state of the S element. The fundamental bandgaps were calculated, which revealed a direct semiconductor character in the middle of the Brillouin zone for $TlSb_3S_5$, whereas Sb_2S_3 , Tl_2S , and $TlSbS_2$ exhibited an indirect semiconductor behavior. In addition, the changes in various optical quantities as a function of wavelength were also calculated and discussed to determine the optoelectronic efficiency of the studied compounds.

Résumé

Dans cette étude, les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité ont été utilisés pour calculer les structures électroniques et les propriétés optiques des composés binaires et ternaires de chalcogénure d'antimoine Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$ et $TlSb_3S_5$.

Les structures de bande et la densité d'états ont montré que les densités asymétriques dans les composés Sb_2S_3 , $TlSbS_2$ et $TlSb_3S_5$ sont dues à la présence d'états 5s d'antimoine-Sb. Cette densité asymétrique est affectée par l'augmentation de l'énergie de l'état de valence 3p de l'élément S. Les bandes interdites fondamentales ont été calculées, ce qui a révélé un caractère semi-conducteur direct au milieu de la zone de Brillouin pour $TlSb_3S_5$, tandis que Sb_2S_3 , Tl_2S et $TlSbS_2$ présentaient un comportement semi-conducteur indirect. De plus, les variations de diverses grandeurs optiques en fonction de la longueur d'onde ont également été calculées et discutées pour déterminer l'efficacité optoélectronique des composés étudiés.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah pour ma foi. Il m'a guidé tout au long de ma vie et m'a donné la volonté d'avancer L'étude. Nous tenons également à remercier Monsieur et Professeur Ismain Kouidri dans Université Dr Moulay Taher Saïda, qui nous a accompagnés tout au long de ces cinq années et s'est suffisamment engagé à nos côtés pour me confier ce sujet et superviser ce travail. Je le remercie pour son aide précieuse et ses conseils.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Mohamed Karti, Professeur à l'Université de Saïda et au Professeur Ben Abdullah Ghulamallah dans l'université Ibn Khaldoun Tiaret, et habib RaChed Professeur à l'Université de Chlef Hassiba Benouali et MILOUDI khaled Université de TAHRI Mohamed de Bechar

Et je n'oublie pas mes amis dans la recherche et mes collègues Ben Sliemane Ahmed, Mouloud ould Moussa, et beuLofa Nabil qui m'ont aidé tout au long de ces années.

Et nous n'oublions pas le membre du jury

président du jury, AMARA Kadda professeur à l'université de Saïda comme Président et KOUDRI Smail Maitre de Conférence A à l'université de Saïda comme Rapporteur et ELKEURTI Mohammed professeur à l'université de Saïda comme Co-rapporteur ZEMOULI Mostefa Maitre de Conférence A à l'université de Saïda comme Examineur et BERBER Mohamed professeur de Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh comme Examineur et MEBREK Moued Maitre de Conférence A de Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh comme Examineur

Dédicaces

Maman

Mon père

Et à tous mes frères

Qui m'inspire dans tous les domaines de la vie.

*Je le dédie également à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin et pour sa patience
durant toutes ces années.*

*Je le dédie à nouveau à tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu ainsi qu'à tous
mes amis et collègues au travail et dans la vie.*

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

OPW	Orthogonalized plane wave	Onde plane orthogonalisée
APW	Augmented plane wave	Onde plane augmentée
ASW	Augmented spherical wave	Onde sphérique augmentée
ASA	Atomic sphere approximation	Approximation de la sphère atomique
PP	pseudo-potential	Pseudo-potentiel
LAPW	Linearized augmented plane wave	Onde plane augmentée linéarisée
FP-LAPW	Full potential linearized Augmented plane wave potential-complet	Onde plane augmentée linéarisée
DFT	Density functional theory	Théorie de la densité fonctionnelle
TB	Tight binding	Liaison forte
BC	Conduction band	Bande de conduction
BV	Valence band	Bande de valence
DOS	Density of state	Densité d'états
EHTB	Extended Huckel tight binding	Liaison forte Huckel étendu
COOP	Crystal orbital overlap population	Recouvrement d'orbitales cristallines
E_F	Fermi level	Niveau de Fermi
V_{xc}	Exchange- correlation energy	Energie d'échange corrélation
GGA	Generalized gradient approximation	Approximation du gradient généralisé
LDA	Local density approximation	Approximation de la densité locale
MF	Muffin-Tin	Muffin-Tin
LMTO	Linear muffin-tin orbital	Orbitale Muffin-Tin linéaire
OBN	Ordered bond network model	Modèle ordonné de la liaison
VSIP	Valence Shell Ionization Potentials	Potentiels d'ionisation de l'Echelle de Valence

Table des matières

Abstract	I
Résumé	II
Remerciements	III
Dédicace	IV
Nomenclature	V
Introduction générale	01
I. Présentation des matériaux	
Plan de chapitre	05
I.1 introduction	06
I.2 Nature des éléments chimiques mis en jeu	06
I.2.1 Le soufre	06
I.2.2 L'antimoine	08
I.2.3 Le thallium	09
I.3 Les liaisons chimiques	11
I.3.1 Modèle de la liaison ordonné (Ordered Bond Network Model)	11
I.3.2 Modèle unitaire de la liaison	12
I.4 La paire électronique libre	14
I.5 Structure cristalline des chalcogénures d'antimoine	16
I.5.1 Structure des composés binaires	16
I.5.1.1 Le composé Sb_2S_3	16
I.5.1.2 Le composé Tl_2S	19
I.5.2 Structure des composés ternaires	20
I.5.2.1 Le composé $TlSbS_2$	20
I.5.2.2 Le composé $TlSb_3S_5$	22
I.6 Références	24
II. Méthode de calculs de structure de la structure électronique	
Plan de chapitre	26
II.1 introduction	27
II.1.2 localisée autour d'un site atomique	27
II.1.3 Base délocalisée	27
II.1.4 Base mixte	28
II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger	28
II.2.1 Procédure classique	28
II.2.2 Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien	29
II.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	31
II.2.4 Approximation orbitélaire	32
II.2.5 Principe variationnel	33
II.3 Méthodes de calcul	35
II.3.1 Méthode des électrons presque libres	35
II.3.2 Méthode des Ondes planes orthogonalisées (O. P. W.)	36
II.3.3 Méthode du pseudopotentiel	37
II.3.3.1 Concept du pseudopotentiel	40
II.3.4 Méthode théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	42
II.3.4.1 Le théorème <i>Hohenberg et Khon</i>	44
II.3.4.2 Equation de kohn-sham	46

II 3.4.3 Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves)	47
II 3.4.4 Méthode FP-LAPW	49
II 3.4.4a Approximation de la densité locale (LDA)	50
II 3.4.4b l'approximation du gradient généralisée (GGA)	51
II.4 Référence	52
III. Résultats et Discussion	
Plan du chapitre	53
III.1 Introduction	55
III.2 Etapes suivi lors calcul par DFT	55
III 2.1. Les étapes nécessaires de calcul	56
III 3.Optimisation de l'énergie totale	59
III.3.1 Propriétés structurales	59
III.3.2 Energie Cohésive	63
III 3.3 Propriétés électroniques	63
III.3.3.1 La structure de bande et la densité d'état	64
III 3.3.1.1 La Structure électronique	64
III a- Les composes binaires	64
III b- Les composes ternaires	66
III.3.3.2 Densité de charge	70
III.3.4 Propriétés Optiques	73
III.3.4.1 Les constants Optiques	73
III.3.4.2 Fonction diélectrique	73
III.3.4.3 Coefficient d'absorption	76
III.3.4.5 L'indice de réfraction et extinction	78
III.3.4.6 La réflectivité	81
III 3.4.1.2 La fonction EELS	81
III.4 Références	82
Conclusion Générale et Perspectives	
Annexe A	87
A.3 Méthodes ASW-LMT	87
A.1.1 L'approximation ASA et ses implications	88
A.2 Méthode des liaisons fortes (Tight Binding Method TBM)	89
A.2.1 Rappels	89
A.2.2 Termes intra-atomiques	92
A.2.3 Termes inter atomiques	92
A.2.4 Voisins à prendre en compte	93
A.2.5 Evaluation des interactions	93
A.3 Méthode de Huckel étendu (EHTB)	94
A.3.1 Le recouvrement orbitalaire COOP	95
A.3.2 conclusion	95
A.3.3 Bilan	95
A.4 Densité d'état	97
A.4.1 L'étude de la densité d'état	96

A.5 Références	99
Annexe B	100

Liste des figures

I. Présentation des matériaux	
Figure.I.1. soufre natif	08
Figure.I.2. Antimoine natif	09
Figure.I.3. Thallium métallique corrodé	10
Figure.I.4. Diagramme ternaire utilisé pour décrire les liaisons chimiques	14
Figure.I.5.a. Arrangements géométriques des paires électroniques de valence, suivant leur nombre N	15
Figure.I.5.b. Effet dû à la non –équivalence des paires : la paire libre repousse les paires liantes, modifiant ainsi les angles de 109.5°	16
Figure.I.6. Schémas d'une couche infinie [Sb ₂ S ₃] _n	17
Figure.I.7. Projection horizontale du composé Tl ₂ S ; en pointillé, représentation des six atomes de thallium environnant le soufre	20
Figure.I.8. Projection schématique de la structure de TlSbS ₂ sur le plan (110)	22
II. Méthode de calculs de structure de la structure électronique	
Figure.II.1. Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons	30
Figure.II.2. Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais comparés à ceux considérés dans la méthode du pseudo potentiel	39
Figure.II.3. Présentation de la densité électronique	43
Figure.II.4. Le premier théorème de Hohenberg et Khon	44
Figure.II.5. Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon	45
III. Résultats et Discussion	
Figure III.1 : Structure cristalline des composés binaires Sb ₂ S ₃ et Tl ₂ S réalisée par XCRYSDEN.	55
Figure III.2 : Structure cristalline des composés ternaires TlSb ₃ S ₅ et TlSbS ₂ réalisée par XCRYSDEN.	56
Figure III.3 : Processus itératif utilisé pour la résolution numérique des équations de Kohn et Sham	57
Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Sb ₂ S ₃ , Tl ₂ S, TlSb ₃ S ₅ et TlSbS ₂ en utilisant l'approximation GGA	61
Figure III.5 : la Structure de bandes, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé Sb ₂ S ₃ en utilisant l'approximation GGA	65
Figure III.6 : la Structure de bandes, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé Tl ₂ S en utilisant l'approximation GGA	66
Figure III.7 : la Structure de bandes, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé TlSbS ₂ en utilisant l'approximation GGA	67
Figure III.8 : la Structure de bandes, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé TlSb ₃ S ₅ en utilisant l'approximation GGA	68
Figure III. 9 : Classification de la nature de la liaison chimique des composés Sb ₂ S ₃ , Tl ₂ S, TlSb ₃ S ₅ et TlSbS ₂	71
Figure III.10 : Densités de charge des composés en utilisant l'approximation GGA	72
Figure III.11 : Variation de la partie imaginaire et partie réel de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Sb ₂ S ₃ , Tl ₂ S, TlSb ₃ S ₅ et TlSbS ₂	75
Figure III.11 : coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, (b) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (c) le coefficient d'extinction $k(\omega)$, (d) la réflectivité $R(\omega)$, et (e) perte d'énergie $L(\omega)$	80

pour les composés Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$

Annexe A

Figure A.1.1 Approximation de la forme du potentiel Muffin-Tin	88
Figure A.2.1 Calcul des intégrales de recouvrements entre deux atomes a) Projection sur le plan x-y. b) Entre les orbitales s. c) Entre les orbitales s et px type pp et ps	90
Figure A.2.1.1 Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions	90
Figure A.2.1.2 Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type dp et sd	91
Figure A.3.3 Les différentes méthodes valables pour le calcul de la structure de bande	95
Figure A.3.1 Quelques outils numériques <i>DFT</i> et contextes d'utilisations	95

Annexe B

Figure B.1. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé Sb_2S_3 en utilisant l'approximation GGA	99
Figure B.2. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé Tl_2S en utilisant l'approximation GGA.	99
Figure B.3. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé $TlSb_3S_5$ en utilisant l'approximation GGA.	100
Figure B.4. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé $TlSbS_2$ en utilisant l'approximation GGA.	100

Liste des tableaux

I. Présentation des matériaux	
Tableau.I.1. Somme des rayons covalents [8], ioniques [9] et de Van der Walls [10] des liaisons Sb-S et TI-S	11
Tableau.I.2. Valeurs des différents paramètres permettant de caractériser une liaison dans le concept unitaire (a) pour un atome (b)	12
Tableau.I.3. Présentation des coordonnées pour le groupe Pnma du composé binaire	17
Tableau.I.4. Distances inter atomiques pour le composé binaire Sb ₂ S ₃	18
Tableau.I.5. Présentation des coordonnées pour le groupe R3 du composé binaire TI ₂ S	20
Tableau.I.6. Présentation des coordonnées pour le groupe P-1 du composé ternaire TISbS ₂	21
Tableau.I.7. Présentation des coordonnées pour le groupe P21/c du composé ternaire TISb ₃ S ₅	23
II. Méthode de calculs de structure de la structure électronique	
Tableau.II.1. Quelques symboles utilisés dans ce manuscrit	28
Tableau II.2. Unités utilisés dans ce manuscrit	29
III. Résultats et discussions	
Tableau.III.1. les rayons muffin-tin des atomes composés binaires et ternaires	58
Tableau III.2. Les valeurs des Kpoints et l'énergie de coupure et de convergence utilisé dans le calcul	58
Tableau.III.3. Position atomique, constante de réseau et groupe spatial de Sb ₂ S ₃ , Tl ₂ S, TISb ₃ S ₅ et TISbS ₂	59
Tableau III.4. Les paramètres de réseau d'équilibre calculés (a, b et c), le module de masse (B) et la dérivée de pression du module de masse (B') ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales pour les composés Sb ₂ S ₃ , Tl ₂ S, TISb ₃ S ₅ et TISbS ₂	62
Tableau.III.5. Les énergies de gaps prédites (PGE) et calculées (CGE), respectivement, comparées aux énergies expérimentales (EGE)	69
Tableau III.6. La constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$, pour les composés Sb ₂ S ₃ , Tl ₂ S, TISb ₃ S ₅ et TISbS ₂	76
Tableau III.7. Bandes interdites optiques calculées pour les composés Sb ₂ S ₃ , Tl ₂ S, TISb ₃ S ₅ et TISbS ₂	78
Tableau A.1. Les rayons atomiques donnés par Clementi [30] en A°	93

La liste des symboles et d'abréviations

T	énergie cinétique
V	énergie potentielle
\hat{T}	Opérateur cinétique
\hat{V}	Opérateur potentiel
\hat{H}	Opérateur hamiltonien
ψ	Fonction d'onde multi- électronique
φ	Fonction d'onde mono- électronique i et j : indice électronique
α et β	indice nucléaire
Z_α	Charge nucléaire
r	indique une distance ou une position
ρ	Densité électronique

Introduction générale



Introduction générale

Ce travail de thèse de Doctorat de la spécialité physique computationnelle a été réalisé au sein de l'université de Saida sous couvert le laboratoire de physico-chimie ou nous nous sommes concentrés à étudier cette nouvelle famille à base de l'antimoine appelé chalcogénures d'antimoine synthétisés via la formule $Tl_xSb_yS_z$

Cette fameuse famille à base aussi des composés binaires Sb_2S_3 et Tl_2S a un caractère totalement semi-conducteurs a une très grande performance intervenant dans de plusieurs applications de haute technologie. Elle a mené a des propriétés indifférente conduisant de nombreux chercheurs théoriciens et expérimentateurs de s'investir pour mieux comprendre leurs caractéristique électroniques et leur capacité à contrôler davantage de tel et de tel dispositifs.

Les chalcogénures d'antimoine ont un caractère semi-conducteur en raison de leur large gap qui appartient à une gamme ou les applications sont souvent fructueuse notamment ceux a caractère optique influencées par la présence d'un indice de réfraction [5-8]. Parmi ces matériaux, nous trouvons les composés $TlSbS_2$ et $TlSb_3S_5$ qui jouent un rôle primordial dans le stockage de l'information. Ils s'utilisent dans la fabrication de nombreux films minces [9-14]. Ils fournissent des guides d'ondes diélectriques [14-24], qui conduisent également à des portes attractives et à des optiques intégrées.

Ils fournissent aussi une technologie à base de silicium pour les dispositifs électroluminescents et les mémoires à semi-conducteurs [5, 25].

La compréhension de leurs propriétés électroniques et optiques est une des clés pour les structures électroniques, la structure de bande et de la densité d'état [26-30]. En partant de leurs composés binaires Sb_2S_3 et Tl_2S qui présentent les candidats potentiels pour la photocatalyse en raison de la gamme ultraviolet de leurs gap [7, 8, 29-31]. Ils servent à la fabrication de supports d'enregistrement d'informations optiques, d'indicateurs de rayonnement, d'éléments optiques de technologie IR, de sources d'alimentation haute tension et de vitrocéramiques ferroélectriques [29-31].

Ils ont aussi un grand nombre d'atomes par cellule unitaire, ce qui les classe comme des composés complexes [28]. Le comportement de leur valence en raison de la présence des états $4d$ de l'antimoine Sb conduit à une détermination exacte de leur densité d'états via la distribution des autres états de Tl et S respectivement. La présence de l'atome de soufre modifie l'environnement des atomes d'antimoine Sb et de thallium Tl et modifie par conséquent les propriétés du système, plus précisément la valeur du gap [25].

Alors, dans un premier temps nous allons présenter notre famille d'un point de vue description de la structure cristalline. Dans un second, nous allons utiliser la simulation numérique comme un axe de résolution toute en estimant diverses quantités physiques telles que l'énergie de l'écart avec des données expérimentales [1-4].

Cette dernière est basée sur une méthode théorique appelée ici la théorie de la fonctionnelle de la densité, une théorie plus efficace et plus fiable à décrire les propriétés totales des n'importe quel matériau et plus particulièrement notre famille de chalcogénure à base de l'antimoine.

Notre travail de thèse est divisé en trois parties la première est consacrée à donner une vision sur les composés à étudier la deuxième est focalisé aux méthodes de calculs de la structure électronique de n'importe quel composé et la troisième est le fruit de ce fameux travail partie résultats et discussions et qui présente notre article publié en 2022.

Enfin nous finalisons notre travail par une conclusion.

References

- [1] N. Bettahar, S. Benalia, D. Rached, M. Ameri, R. Khenata, H. Baltache, and H. Rached, *Journal of Alloys and Compounds* 2009, **478**(1-2): 297-302.
- [2] D. Rached, M. Hichour, M. Rabah, S. Benalia, H. Rached, and R. Khenata, *Solid State Communications* 2009, **149** (45-46): 2002-2006.
- [3] I. Bourachid, M. Caid, O. Cheref, D. Rached, H. Heireche, B. Abidri, H. Rached, and N. Benkhattou, *Comput. Condens. Matter* 2020, **24**: e00478.
- [4] S. Morsli, M. Caid, D. Rached, H. Rached, N. Benkhattou, and I. Bourachid, *Comput. Condens. Matter* 2021, **27**: e00550.
- [5] Shengje Yuan, Hui Deng, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2016, **157**: 887-893.
- [6] Ivan Gržetić, and TonćiBalićŽunic, *Phys. Chem. Minerals* 1993, **20**: 285-296.
- [7] F. I. Ezema, S. C. Ezugwu, et al., *Journal of Ovonic Research* 2009, **5**: 145-156.
- [8] S Dupont, AGeorghiu, et al., *J. Phys. Condens. Matter* 1996, **8**: 8421.
- [9] I. Lefebvre, G. Allan and al., *hyperfine interactions* 1990, **53**: 351-354.
- [10] P. E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, A. Gheorghiu, S. Dupont, and C. Sénémaud, *Phys. Rev. B* 1997, **56**: 13054.
- [11] L. Porte and A. Tranquand, *Journal of Solid State Chem.* 1980, **35**: 59-68.
- [12] A. M. Andriesh, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1985, **77-78**: 1219-1228.
- [13] A. Gheorghiu, I. Lampre, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 1995, **228**: 143-147.
- [14] A. Ibanez, J. C. Jumas, et al., *Materials Research Bulletin* 1984, **19**: 1005-1013.
- [15] N. Rey, J. C. Jumas, et al., *Acta Crystallogr. Sect. C* 1984, **40**: 1655-1658.
- [16] G. Giester, C. L. Lengauer, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2002, **168**: 322-330.
- [17] X. Chia, A. Ambrosi, et al., *ACS Nano* 2016, **10**: 112–123.
- [18] P. E. Lippens, M. A. El IdrissiRaghni, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 2000, **298**: 47-50.
- [19] I. Lefebvre, M. Lannoo, et al., *Phys. Rev. B* 1988, **38**: 8593.
- [20] M. Lawal, A. Radzi and M. Alam Saeed, « Ag₃SbS₃ and Bi₂Te₃ crystal as potential absorbers for photovoltaic application: DFT study », Proceeding of 2nd International Science Postgraduate Conference ISPC (2014).
- [21] NicolaeTigau, *J. Phys.* 2008, **53**: 209-215.

- [22] I. M. Ashraf, H. A. Elshaihk, and A. M. Badr., *Phys. Stat. Sol. (b)* 2004, **241**: 885-894.
- [23] N. N. Syrbu, V. V. Dorogan, et al., *Optics Comm.* 2006, **259**: 744.
- [24] N. N. Syrbu, V. T. Krasovsky, et al., *Physica B: Condensed Matter* 1995, **210**: 114-120.
- [25] S. Kouidri, *Journal of Material Sciences and Engineering* 2018, **7**: 1000443.
- [26] I. Lefebvre, Structure électronique des chalcogénures d'antimoine, PhD thesis, Lille 1, France, 1989.
- [27] N. Rey, J. C. Jumas, et al., *Acta Crystallogr. Sect. C* 1983, **39**: 971-974.
- [28] M. Gostojic, W. Nowacki, and P. Engle, *Zeitschrift fur Kristallographie* 1982, **159**: 217-224.
- [29] H. Koc, Amirullah M. Mamedov, et al., *Solid-state Sciences* 2012, **14**: 1211-1220.
- [30] T. Ben Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, et al., *Physica B: Condensed Matter* 2011, **406**: 287-292
- [31] A. M. Salem, M. S. Selim, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, **34**: 12.

Chapitre



Présentation des matériaux





Présentation des matériaux

Plan du chapitre

1. Introduction

2. Nature des éléments mis en jeu

2.1 Le soufre

2.2 L'antimoine

2.3 Le thallium

3. La nature des liaisons

3.1. Modèle de la liaison ordonné (Ordered Bond Network Model)

3.2 Modèle unitaire de la liaison

4. La paire électronique libre

5. Structure cristalline des chalcogénures d'antimoine

5.1 Structure des composés binaires

5.1.1 Le composé Sb_2S_3

5.1.2 Le composé Tl_2S

5.2 Structure des composés ternaires

5.2.1 Le composé $TlSbS_2$

5.2.2 Le composé $TlSb_3S_5$

1. Introduction

L'étude des chalcogénures d'antimoine a suscité beaucoup d'intérêt tant dans le domaine de la physique des matériaux que dans le domaine technologique [1]. Cette famille qui se synthétise via la formule $Tl_xSb_yS_z$ contient certaine phase qui se résume comme :



Cette famille présente divers arrangements structuraux et a une large gamme de propriétés électroniques. Sa spécificité se situe au niveau de la présence de la paire électronique $5s^2$. En fait, comme l'indique le degré d'oxydation, ces électrons ne participent pas à des liaisons avec d'autres éléments, d'où le nom de pair d'électrons isolés. Nous rappelons brièvement la nature des éléments impliqués, les modèles d'étude des paires d'électrons libres, puis nous décrivons la structure cristalline de ces chalcogénures d'antimoine.

2. Nature des matériaux :

Les composés synthétiques sont préparés à partir de molécules simples en molécules synthétiques, la formule générale des composés synthétiques est la suivante $A_aB_bX_xI_i$ [2] avec :

A : alcalino terreux (constituent la 2^{ème} colonne du tableau périodique que calcium, baryum ...) et thallium(Tl).

B : Étain(Sn), ou antimoine(Sb).

X : Soufre(S), sélénium(Se) ou tellure(Te).

I : Iode.

Ou a, b, x, i : la stoechiométrie de chaque phase,

2.1 Le soufre

Le soufre est connu depuis l'Antiquité. Il apparaît dans la *Bible* et dans l'Odyssée. Son nom est dérivé du latin sanscrit *sulvere*, qui signifie *sulfurium*. Dans l'Antiquité, il était utilisé pour la fabrication de la poudre noire [3]. Le soufre est un élément chimique appartenant à la famille des *chalcogénures*, de symbole S et de numéro atomique 16. Il s'agit d'un minéral multivalent abondant, inodore, insipide et insoluble à l'eau.

Le soufre est particulièrement connu sous le nom de cristaux jaunes et se trouve dans beaucoup de minéraux (sulfure et sulfate) et même sous forme native, en particulier dans les régions volcaniques, La majeure partie du soufre est cependant d'origines sédimentaire. Il est également un composant essentiel de l'organisme vivant, qui est impliqué dans la structure de nombreux acides aminés et partant de nombreuses protéines.

C'est un élément de mauvais conducteur de chaleur et d'électricité. Il brûle à l'air et produit du gaz sulfureux (SO_2).

Les différentes formes allotropiques de soufre cristallisé se distinguent notamment par leur systèmes cristallins, leur densité et leur coloration. Les deux variétés cristallisées stables sont le soufre orthorhombique (soufre α) et le soufre monoclinique (soufre β) :

- soufre orthorhombique (doubles pyramides à base carrée) (solide cristallisé, jaune citron, cassant) dit soufre α
- soufre monoclinique (longues et fines aiguilles de couleur jaune ambré) dit soufre β
- soufre amorphe (transparent, élastique), obtenu par refroidissement brutal du soufre fondu dans l'eau
- soufre sublimé (fine poudre jaune citron également appelée fleur de soufre), obtenu par condensation brusque des vapeurs de soufre.

Sa massa volumique est de $2070 \text{Kg} / \text{m}^3$, sa température de fusion est de 112.8°C ou 385.8°K , il est utilisé généralement dans la fabrication des pommades, de désinfectants, allumettes et des poudres à canon (feux d'artifice) etc....

L'utilisation du soufre présente également un danger pour l'homme et l'environnement, représenté par son inflammabilité sa combustion produit des substances toxiques telles que le dioxyde de soufre (SO_2) et le trioxyde de soufre (SO_3). Il se présent sous forme de poudre et peut provoquer une explosion si un nuage de soufre s'enflamme dans un espace confiné.

Il joue un rôle important dans les *chalcogénures* d'antimoine. En raison de sa configuration électronique et de sa position dans la rangée *VIB* du tableau mendélien, comme le sélénium et le tellure, la capacité de former deux liaisons covalentes avec d'autres éléments, ce qui confère aux *chalcogénures* tels que les niveaux $2p$ et $3p$ des propriétés remarquables. Dans les composés étudiés dans cette étude, le soufre est dans l'état d'oxydation II.



Figure I.1. Soufre natif [27].

2.2 L'antimoine

L'antimoine est un solide cristallin argenté, blanc, cassant, classé comme métal portant le numéro atomique 51 et le symbole *Sb* dans le tableau périodique, attribué à Jöns Jakob *Berzelius* et tiré du mot latin *stribuim*, le symbole *Sb* vient du latin (*Stribuim*). Le mot antimoine est dérivé des mots grecs anti (opposition) et monos (isolement), et cela est dû à la croyance qu'il s'agit d'un minéral qui n'existe pas dans la nature sauf avec d'autres éléments en raison de sa forte affinité avec le soufre et les métaux tels que le cuivre, le plomb et l'argent., mais cette croyance n'est pas tout à fait correcte. C'est un faible conducteur d'électricité et de chaleur.

L'antimoine pur est utilisé dans la fabrication de certains semi-conducteurs, les détecteurs infrarouge [4] et les diodes et dans le domaine de la photovoltaïque et de la photographie, utilisé dans la production de verre à haut degré de fracture et à faible point de fusion. Il a également été utilisé comme raticide et insecticide.

Il ne s'oxyde pas facilement et conserve son éclat même dans l'air humide et à des températures élevées de l'ordre de 100 à 250 degrés Celsius, mais le métal est trop fragile pour être utilisé seul, il doit donc être incorporé dans un alliage ou un composé car il augmente la résistance, la dureté et la résistance à la corrosion de l'élément aux alliages utilisés dans de nombreux domaines Industriels.

L'antimoine natif a été trouvé dans plusieurs parties du monde dans des endroits tels que le Dauphiné en France, les montagnes du Harz en Allemagne et en Suède. Et elle présente naturellement dans les eaux de surface et les eaux souterraines et la croûte terrestre, Il est métalloïde argenté, dur et cassant. Il représente un élément relativement stable et n'est pas attaqué par les acides ou les bases dilués. C'est un conducteur électrique et thermique médiocre. Il est utilisé pour durcir d'autres métaux, comme matériau pour les roulements et dans les piles. L'antimoine

de haute pureté est utilisé dans l'industrie comme semi-conducteur. Il existe sous deux formes Sb 121 (57.3%) Sb 123 (42.7%) [5].

Sa configuration électronique $4d^{10}5s^25p^3$ lui permet de se combiner avec d'autres éléments chimiques dont le soufre S . Il présente un degré d'oxydation plus faible, soit III. Il présente un doublet électronique $5s^2$ (noté E) qui ne participe pas aux liaisons.



Figure I.2. Antimoine natif [3].

2.3 Le thallium

Le thallium est très similaire au plomb dans la plupart de ses propriétés physiques, mais son activité est plus que le plomb, et c'est un élément toxique et sa couleur tend vers le rouge et le blanc. Et se décolore comme lui lorsqu'il est exposé à l'air. Il est produit lorsque le plomb et le zinc sont extraits de la pyrite, avec de l'acide sulfurique. On le trouve dans des amas de manganèse sur les fonds marins

Il a été découvert dans en 1861 par le chimiste britannique *William Crookes* lors d'une étude spectroscopique de la lumière émise par un minerai de sélénium chauffé [6]. La même année, Claude Auguste Lamy isole pour la première fois le métal thallium à Lille.

Le nom thallium est du latin scientifique, dérivé du grec " bourgeon " (même racine que le français thalle " branche verte ") en raison de ses raies spectrales vertes brillantes.

Le thallium a des effets à la fois sur la santé et sur l'environnement, les effets sur la santé étant qu'il peut provoquer des névralgies et des douleurs articulaires, et les effets sur l'environnement étant qu'il se dissout dans l'eau et s'infiltré dans les eaux souterraines en grandes quantités, affectant les plantes par une décoloration et une croissance réduite. Il était également utilisé comme poison pour les souris et se retrouve dans certains insecticides.

2.3.2 Utilisations

Thermomètre : Formant avec le mercure, un eutectique restant liquide jusqu'à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, le mélange Hg (91,5 %)- Tl (8,5 %) est utilisé dans les thermomètres pour régions très froides.

Fenêtre infrarouge : les halogénures de thallium (chlorure, bromure et iodure) sont transparents au rayonnement infrarouge et servent à fabriquer des fenêtres d'entrée pour les détecteurs infrarouge [4].

- Eclairage : Il est utilisé dans certaines lampes à halogénures métalliques sous forme d'iodure de thallium qui donne une émission lumineuse verte.
- Le ^{201}Tl est un isotope radioactif se fixant notamment sur le muscle cardiaque et qui est donc utilisé en scintigraphie cardiaque pour l'étude de la perfusion ou de la viabilité myocardique.
- Dans les alliages avec plomb, le zinc, l'argent et l'antimoine pour augmenter la résistance à la corrosion.

Il est aussi utilisé dans les détecteurs d'infrarouge, notamment le sulfure Tl_2S voir figure.I.3.



Figure I.3. Thallium métallique corrodé [4].

Sa masse volumique est de 11710 kg/m^3 , sa température de fusion est de 304°C . Il est fortement chargé. Sa configuration électronique est $5d^{10}6s^26p^1$. Il se caractérise par une prédominance de l'état monovalent sur l'état trivalent. Il présente donc dans les composés étudiés le degré d'oxydation +I et il engage son électron p dans des liaisons à caractère plus ou moins covalent.

3. Les liaisons chimiques

Afin d'illustrer la dépendance des différentes propriétés chimiques (en termes de liaison) et d'étudier les cas intermédiaires, le tableau 3 permet de comparer les distances interatomiques de *Sb-S* et *Tl-S* avec les rayons ioniques, covalents ou de Van der Walls totaux à tout moment. Il existe des situations intermédiaires (propriétés des liaisons covalentes, ioniques et de Van der Walls), qui seront présentées ultérieurement dans le jeu de modèles permettant de les réaliser. La première est que ces composés d'antimoine présentent une paire électronique libre $5s^2$. Ceux-ci ne participent pas directement à la liaison et perturbent donc la géométrie de l'arrangement atomique. Cependant, nous souhaitons mieux quantifier les cas intermédiaires afin que l'activité et les propriétés matérielles de ces paires puissent être directement liées à la nature dominante des liaisons dans le premier motif de coordination. Parmi ces modèles on étudie :

Tableau I.1 : Somme des rayons covalents [8], ioniques [9] et de Van der Walls [10] des liaisons *Sb-S* et *Tl-S*

Rayon atomique et somme des liaisons	Sb-S	Tl-S
Rayon de l'orbitale <i>s</i> de Sb	0.72	
Rayon de l'orbitale <i>p</i> de Sb	0.97	
Rayon de l'orbitale <i>s</i> de S	0.53	
Rayon de l'orbitale <i>p</i> de S	0.66	
Rayon de l'orbitale <i>s</i> de Tl	0.69	
Rayon de l'orbitale <i>p</i> de Tl	1.16	
Somme des rayons covalents (Å°)	2.42	2.52
Somme des rayons ioniques (Å°)	2.64	3.34
Somme des rayons Van der Walls (Å°)	3.85	3.76

3.1 Modèle de la liaison ordonnée (Ordered Bond Network Model) :

Ce modèle [8] stipule que la formation de liaisons hétéropolaires est favorisée par rapport aux liaisons homopolaires, que les liaisons sont formées dans un ordre énergétique décroissant et que chaque atome est coordonné par $(8 - n)$ atomes, où n est le nombre d'électrons de valence.

Les *chalcogénures* d'antimoine sont constitués d'unités structurales des composants chimiques les plus stables. Dans ce cas, la modification des propriétés physiques présente un maximum ou une variation de pente en un point correspondant à un composé stœchiométrique (un composé ne contenant que des liaisons hétéropolaires). Il y a ensuite un seuil chimique pour le système. Dans ce modèle, les liaisons pendantes et autres défauts de valence sont négligées.

Pour déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans la substance étudiée, le paramètre r , défini comme le rapport entre le nombre de liaisons covalentes possibles des atomes *chalcogènes* et le nombre de liaisons possibles des atomes non *chalcogènes*, peut être utilisé, selon Tichy et Tichà [9].

$$r = \frac{2z(S)}{x(Tl) + 3y(Sb)} \quad (\text{I.1})$$

Où x, y, z sont les fractions atomiques du Tl, Sb, S .

Pour le cas de nos ternaires $TlSbS_2, TlSb_3S_5$ le paramètre r est égal à 1 et le système est à composition stœchiométrique et seules des liaisons hétéropolaires sont présentes.

3.2 Le modèle unitaire de la liaison chimique.

Ce modèle considère les paramètres généraux d'une liaison $A-B$ tels que : la différence d'électronégativité Δx , la moyenne des nombres quantiques principaux des couches de valence n , les rayons théoriques des orbitales s et p voir tableau.I.2. Détaillons d'abord la signification de chacun d'entre eux.

Tableau I.2 : Valeurs des différents paramètres permettant de caractériser une liaison dans le concept unitaire (a) pour un atome (b)

a	r_s	r_p	x	N	b	R_σ	∇_x	R_π	N
Sb	0.72	0.97	1.9	5	Sb - S	0.50	0.60	0.38	4
S	0.53	0.66	2.5	3	Sb - Tl	0.16	0.16	0.70	5.5
Tl	0.69	1.18	1.8	6					

a) pour un atome :

r_s, r_p : rayons théoriques des orbitales.

x : électronégativité.

n : nombre quantique principal des couches de valence

b) pour une liaison :

R_σ, R_π : paramètres déduits de r_s, r_p .

Δx : différence d'électronégativité.

n : moyenne des nombres quantiques principaux.

- Des échelles d'ionocité sont souvent proposées pour rendre compte de l'évolution des propriétés (*Pauling, Phillips, St. John and Bloch [5]*). Elles sont basées sur l'électronégativité des éléments qui correspond à leur pouvoir attracteur d'électrons. Ce paramètre permet de relier les caractères ioniques et covalents puisque, plus la différence d'électronégativité Δx entre les atomes est faible, plus la liaison a un caractère covalent.

- Les liaisons métalliques sont caractérisées par la délocalisation des électrons. Or, les possibilités de délocalisation augmentent avec le nombre quantique principal des couches de valence puisque l'extension de la partie radiale des fonctions atomiques augmente. Il est donc possible de rendre compte du caractère métallique d'une liaison en utilisant la moyenne des nombres quantiques principaux (n).
- Les rayons théoriques $r_{s,p}$ des orbitales s et p sont étroitement liés aux énergies correspondantes pour l'atome libre (*St. John and Bloch [10]*). Pour évaluer les caractères iono-covalent et covalo-métallique des liaisons, *Chelikowsky et Phillips [11]* ont proposé l'utilisation de ces rayons par le biais de deux paramètres R_σ et R_π dont le sens physique que nous rapportons a été donné par Porte.

Pour une liaison entre les atomes A et B , le paramètre R_σ^{AB} est défini par :

$$R_\sigma^{AB} = R_\sigma^A - R_\sigma^B = (r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B) \quad (\text{II-2})$$

Où r_s, r_p sont les rayons d'orbitales de valence. Comme R_σ^A est une mesure de la position des énergies de A . Le pouvoir attracteur d'électrons de A augmente quand R_σ^A diminue. Le transfert de charge augmente donc avec $|R_\sigma^{AB}|$.

A partir des mêmes paramètres, r_s, r_p, R_π^{AB} est défini par :

$$R_\pi^{AB} = R_\pi^A + R_\pi^B = (r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B) \quad (\text{II-3})$$

La différence $r_p^A - r_s^A$ correspond à la différence d'énergies atomiques $E_p^A - E_s^A$.

Cette énergie est corrélée à l'énergie nécessaire pour hybrider les orbitales s et p . Une valeur faible de R_π^A traduit alors une grande capacité de l'atome à l'hybridation. Ceci se rapporte à la localisation des électrons sur la liaison $A-B$. Le paramètre R_π^{AB} peut donc refléter le caractère convalo-métallique.

Ces différents critères semblent bien être cohérents entre eux. Ils devraient donc permettre de préciser la nature d'une liaison chimique de manière au moins qualitative selon son caractère ionique-covalent- métallique. Un diagramme ternaire **figure 3.2** résume ces différentes approches. Les sommets correspondent aux liaisons purement ioniques, covalentes ou métalliques. Les paramètres Δx , R_σ , R_π et n évoluant selon les côtes du triangle permettent de situer les cas intermédiaires.

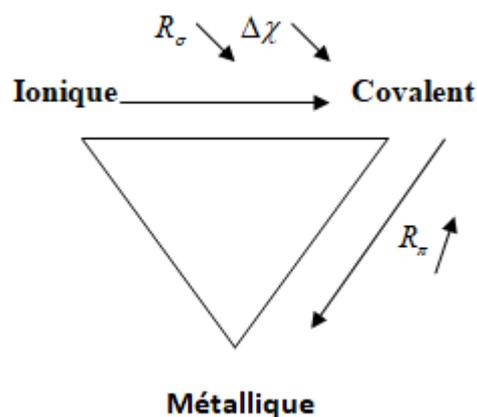


Figure I.4. Diagramme ternaire utilisé pour décrire les liaisons chimiques

4. La paire électronique libre

La présence de l'antimoine dans ces composés nous oblige à étudier en détail la paire électronique $5s^2$, son influence a été étudiée en chimie pour différentes classes de matériaux [12,14]. En effet, cette paire, bien que non engagée directement dans les liaisons, est plus ou moins impliquée dans l'environnement atomique de l'élément concerné puisqu'elle perturbe la géométrie de l'arrangement atomique. C'est ce comportement qui est appelé activité stéréochimique au sens où stéréochimie signifie arrangement structural tridimensionnel.

Les types structuraux peuvent se classer à l'aide de la théorie des répulsions des paires électroniques appartenant aux couches de valence, théorie *VSEPR* développée par *Gillespie* et *Nyholm* [15,17]. Cette théorie propose un ensemble des règles permettant de prévoir toutes l'arrangement possible pour un nombre donné de liaisons autour d'un atome central. Ces arrangements dépendent directement des paires d'électrons de valence. En effet, la conséquence physique du principe de *Pauli* correspond à la répulsion mutuelle des paires d'électrons de valence jusqu'à ce que la distance entre elles soit maximum. Pour construire la base du modèle, cette théorie prend pour hypothèse que toutes les paires d'une couche de valence sont à la même distance du noyau. L'utilisation d'une sphère permet de décrire l'arrangement des paires. Pour cela, chaque paire est représentée par un point sur la surface. Ces points sont disposés

géométriquement pour que la distance entre les paires soit maximum. Les arrangements que l'on obtient pour deux à six points sont représentés à la **figure.I.5.a**

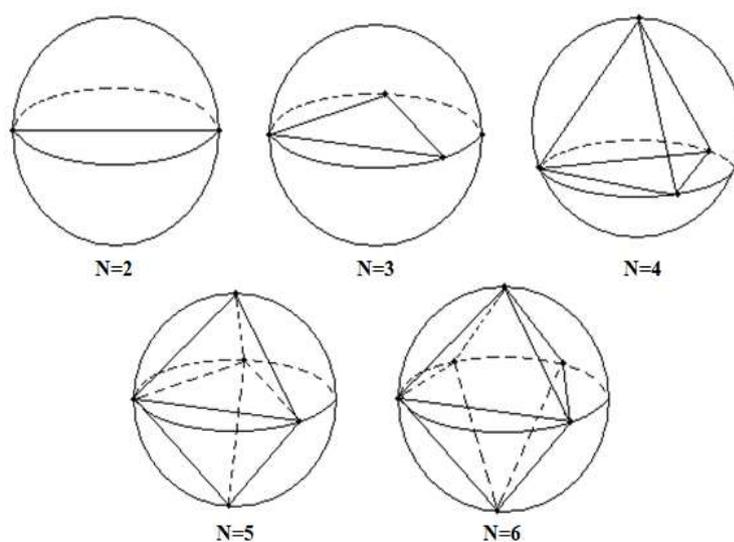


Figure I.5.a. Arrangements géométriques des paires électroniques de valence, suivant leur nombre N .

De nombreuses études ont montré qu'il existe une relation entre l'arrangement structural et les paires d'électrons, où la géométrie de la molécule est déterminée par les positions relatives des atomes dans l'espace.

Ces positions concernent la longueur des liaisons entre les atomes et les angles entre eux et cette information manque dans la représentation de *Lewis* car elle n'explique que la formation des liaisons simples, doubles et triples, mais ce schéma ne peut pas fournir d'informations sur la géométrie de la molécule et afin de classer les types structuraux des molécules en utilisant la théorie de la répulsion des paires d'électrons qui appartient à la couche de valence pour cela la théorie *VSEPR* (*The valence shell electron pair repulsion*) a été introduit par *Gillespie* et *Nyholm* [5].

Dans la théorie *VSEPR* l'atome central est désigné par A , le ligand par X et la paire d'électrons libres par E . Les deux paires d'électrons sont disposées de manière linéaire. Cet arrangement d'atomes dépend des paires d'électrons de valence selon le principe de Pauli en raison de la répulsion entre eux pour former la structure électronique, c'est le cas, par exemple, pour les molécules AX_2 telles que $BeCl_2$; pour trois paires, on s'attend à un arrangement de géométrie triangulaire. Ainsi, les molécules de type AX_3 (par exemple BF_3) sont triangulaires (voir figure)

; pour le type AX_2E , tel que $SnCl_2$, les deux paires liées forment un angle de 120° et la paire non liée occupe la troisième direction d'un triangle équilatéral.

Ces règles générales peuvent être affinées, notamment en considérant les effets de l'inéquivalence des paires d'électrons. En effet, une paire couplée est sous l'influence de deux noyaux positifs et occupe donc un espace plus petit qu'une paire libre sous l'influence d'un seul noyau. Par conséquent, l'angle entre une paire libre et une paire couplée est plus grand que l'angle entre deux paires couplées, voir **figure.I.5.b**.

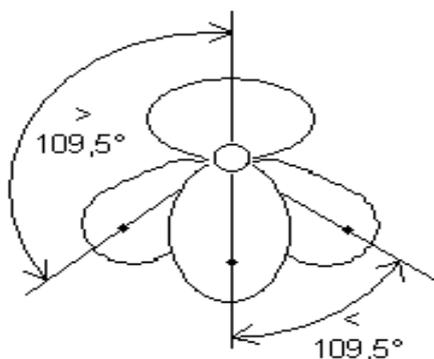


Figure I.5.b. Effet dû à la non –équivalence des paires : la paire libre repousse les paires liées, modifiant ainsi les angles de $109,5^\circ$.

La théorie est basée sur l'approximation des paires d'électrons à des charges ponctuelles. Toutes les paires d'électrons de valence sont disposées sur une sphère centrée sur le noyau. Les forces électrostatiques répulsives agissent sur ces paires d'électrons, induisant leur distribution. La forme la plus stable de la molécule correspondra à une distribution telle que la distance entre les doubles chaînes est maximisée. Par conséquent, la théorie *VSEPR* peut prédire non seulement la forme de la molécule, mais aussi la position du doublet non lié.

Les liaisons doubles et triples comptent comme une région de haute densité électronique.

5. Structure cristalline des chalcogénures d'antimoine

5.1 Structure cristalline des composés binaires

5.1.1 Le composé Sb_2S_3

La structure cristalline de l'antimoine (stibnite) ou bien le trisulfure d'antimoine a été rapporté pour la première fois expérimentalement sous forme minérale par *Hoffmann* par diffraction des rayons X. Il se présente sous plusieurs formes. Le trisulfure d'antimoine existe à l'état cristallin et à l'état amorphe.

A l'état cristallisé, il se rencontre dans la nature sous forme d'antimoine sulfuré. Dans cet état, il offre une couleur noir-gris et un éclat métallique. Il représente donc un potentiel pour la conversion de l'énergie solaire. Son gap d'énergie varie de 1.78 à $2.5eV$. Il cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Pnma$ dont les paramètres de maille sont $a=11.302 \text{ \AA}$, $b=3.834 \text{ \AA}$ et $c=11.229 \text{ \AA}$ et angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [18] et dont les positions atomiques sont reportées sur le **tableau.I.3**. Pour le t-stibnite, à $293^\circ C$.

Tableau I.3 : Présentation des coordonnées pour le groupe $Pnma$ du composé binaire Sb_2S_3

Multiplicité	Coordonnées			
8	$(-x, -y, -z)$	$(x+1/2, y, -z+1/2)$	$(x, -y+1/2, z)$	$(-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$
	(x, y, z)	$(-x+1/2, -y, z+1/2)$	$(-x, y+1/2, -z)$	$(x+1/2, -y+1/2, -z+1/2)$
4	$(x, 1/4, z)$	$(-x+1/2, 3/4, z+1/2)$	$(-x, 3/4, -z)$	$(x+1/2, 1/4, -z+1/2)$

La structure de Sb_2S_3 (stibnite) peut être décrite à partir de bandes $(Sb_4S_6)_n$ qui se développent suivant la direction $[001]$.

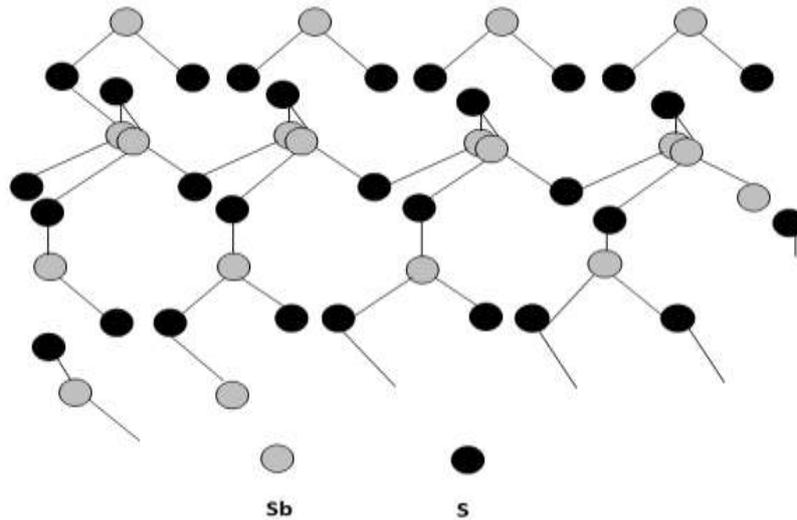


Figure I.6 : Schémas d'une couche infinie $[(Sb_4S_6)_n]$.

L'antimoine occupe deux sites cristallographiques distincts voir tableau I.4 Si on tient compte que des liaisons les plus courtes, l'environnement de SbI est pyramidal avec des longueurs de

liaisons $Sb-S$ moyennes de 2.53\AA (somme des rayons covalents 2.42\AA), celui de $SbII$ est pyramidal à base carré avec des liaisons $Sb-S$ de longueur moyenne 2.60\AA . Le site I se rapproche du type 1, le site II du type 3. Dans les deux cas, l'activité stéréochimique de la paire non liée E de l'antimoine est moyenne.

Tableau I.4 : Distances inter atomiques pour le composé binaire Sb_2S_3

Deux sites différents pour Sb		
SbI -SIII 2.522	SbII-SI 2.456	
SbI-2SII 2.540	SbII-2SIII 2.678	
SbI-2SI 3.110	SbII-2SI 2.854	
SbI-SII 3.167	SbII-2SII 3.373	
SbI-SIII 3.641	SbII-2SbII 3.836	
SbI-2SbI 3.836	SbII-2SbII 3.971	
SbI-2SbII 4.017	SbII-2SbI 4.017	
Trois sites différents pour S		
SI-SbII 2.456\AA	SII-2SbI 2.540\AA	SIII-SbI 2.522\AA
SI-2SbII 2.854\AA	SII-SbI 3.167\AA	SIII-2SbII 2.678\AA
SI-2SbI 3.110\AA	SII-2SbII 3.373\AA	SIII-SII 3.412\AA
SI-2SI 3.548\AA	SII-SIII 3.412\AA	SIII-2SII 3.499\AA
SI-2SIII 3.572\AA	SII-2SIII 3.499\AA	SIII-2SI 3.572\AA
SI-SII 3.743\AA	SII-2SII 3.686\AA	SIII-SbI 3.641\AA

Les bandes $(Sb_4S_6)_n$ sont formées de doubles chaînes de pyramides $Sb_{II}S_5$ figure I.6. Ils sont renforcés par une succession de pyramides triangulaires $Sb_I S_3$. Où le sommet de la pyramide triangulaire est lié à trois atomes Sb , ce qui assure la cohésion entre ces domaines par les trois

longues liaisons Sb₂-S₂ proportionnelles aux angles du plan de base. Où les atomes de soufre S_I et S_{II} sont liés à trois atomes d'antimoine dans la chaîne à double pyramide avec des longueurs de liaison moyennes de $2,72\text{\AA}$ et $2,63\text{\AA}$, respectivement. L'atome de soufre S₂ en bordure des bandes est lié à deux atomes d'antimoine S_{b1} situés à $2,678\text{\AA}$ et Co-cohésifs la structure par interaction faible avec l'atome S_{b1} de la bande adjacente située à une distance de $3,426\text{\AA}$.

5.1.2 La structure cristalline de Tl₂S

Le sulfure de thallium synthétique Tl₂S a été obtenu sous forme de monocristaux (par exemple [2, 3]) ou de films déposés chimiquement ([4, 5]), Les premières études cristallographiques ont montré que la structure cristalline du Tl₂S ressemble à celle du type *anti-CdI₂*, mais avec une constante de réseau au moins trois fois supérieure [2, 8]. Et déformation est nettement différente de celle donnée par chercheurs précédents Pour affiner les constantes du réseau cristallin du sulfure de thallium, les auteurs de [9] ont réalisé des expériences de diffraction des rayons X sur des monocristaux et des poudres de Tl₂S et ont obtenu les résultats suivants : système triangulaire, groupe spatial R3, $a=12.150(2)\text{\AA}$, $c=18.190(4)\text{\AA}$, groupe d'espace trigonal R3 avec multiplicité Z= 27, et rhomboédrique ($a= b= c= 9.269(5)\text{\AA}$, $\alpha= \beta= \gamma= 81.878^\circ$)

Dans les cinq octaèdres STl₆ cristallographiquement différents, le S-Tl les distances varient entre $2,82$ et $3,09\text{\AA}$, les fronts Tl-Tl entre $3,52$ et $4,58\text{\AA}$, Les caractéristiques communes de ces octaèdres sont (001) chacun avec une face Tl₃ nettement plus petite vs plus grande en transposition, les deux faces parallèles ou sous-parallèles (001), et (100) chacune trois distances S-Tl plus courtes et plus longues aux atomes de la face Tl₃ plus grandes et plus petites, respectivement. Les contacts Tl-Tl entre différentes feuilles Tl₂S sont en moyenne nettement plus courts que ceux de la feuille et ils peuvent être plus petits que les contacts Tl-Tl dans les petites faces Tl₃ des octaèdres STl₆. L'arrangement atomique indique que le seul les paires d'électrons des atomes Tl monovalents ne sont pas toutes disposées parallèle à l'axe z, comme on pourrait s'y attendre pour Tl₂S avec un structure *anti-CdI₂* idéale. L'environnement des atomes S ressemble à celle d'un tiers des atomes de Cl dans l'Incl. Jaune L'absorbance de Tl₂S est très faible aux nombres d'onde environ 9000cm^{-1} Son nom est le carnidite, Les positions atomiques sont reportées dans le **tableau.I.5**.

Tableau I.5 : Présentation des coordonnées pour le groupe R3 du composé binaire Tl_2S .

Multiplicité	Coordonnées		
	3	(x,y,z)	(z,x,y)
1	(x,x,x)	(-x,y+1/2,-z+1/2)	

Le thallium occupe six sites distincts et son environnement est du type pyramidal (TlS_3E) alors que le soufre occupe cinq sites cristallographiques différents et est entouré de six atomes de thallium dont trois ou quatre se situent à des distances inférieures à 3 \AA . Les distances Tl-S les plus courtes sont 2.87 \AA (la somme des rayons covalents est 2.52 \AA).

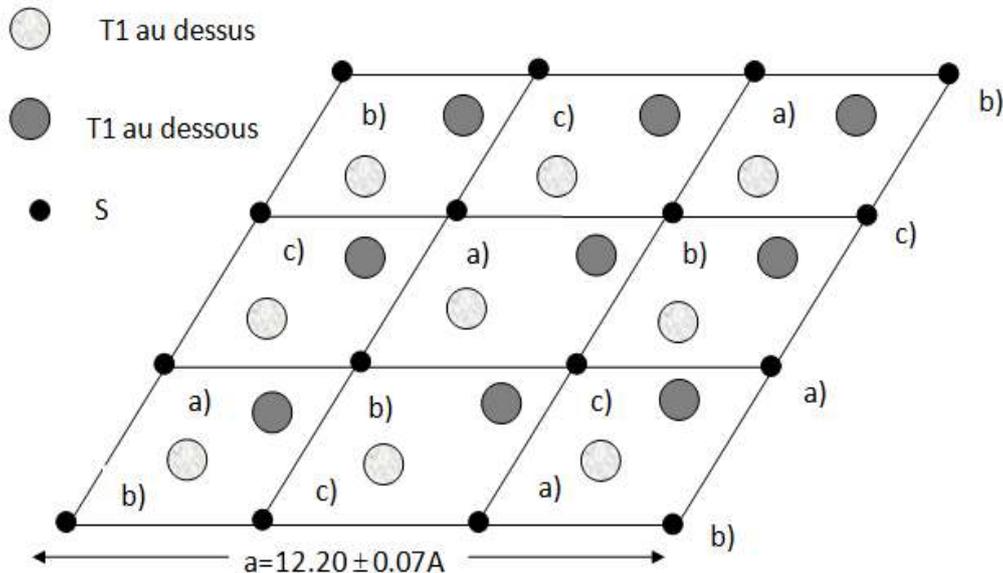


Figure I.7 : Projection horizontale du composé Tl_2S ; en pointillé, représentation des six atomes de thallium environnant le soufre.

5.2 Structure cristalline des composés ternaires

5.2.1 La structure cristalline de $TlSbS_2$

Un cristal de $TlSbS_2$ a été obtenu expérimentalement en utilisant un mélange stœchiométrique de binaire Sb_2S_3 et Tl_2S en chauffant le mélange $Tl_2S + Sb_2S_3$ à une température allant jusqu'à $873K$ à l'intérieur d'un tube de quartz sous pression pendant quatre jours puis en le refroidissant lentement pour obtenir une masse de couleur proche de noir avec un éclat métallique, de cristaux laminés représentés par $TlSbS_2$, le système cristallin de $TlSbS_2$ son nom le

Weissbergite a été étudié expérimentalement par diffraction des rayons X, Il se cristallise dans le système triclinique dont le groupe d'espace est *P-1* avec comme paramètres de maille : $a=6.123 \text{ \AA}$, $b=6.293 \text{ \AA}$ et $c=11.838 \text{ \AA}$, $\alpha = 101.34^\circ$, $\beta = 98.39^\circ$ et $\gamma = 103.21^\circ$ [21], avec multiplicité $Z=4$ et dont les positions atomiques sont donnés dans le **tableau.I.6**.

Tableau I.6 : Présentation des coordonnées pour le groupe *P-1* du composé ternaire *TlSbS₂*.

Multiplicité	Coordonnées	
2	(x,y,z)	(-x,-y,-z)
1	(0,1/2,1/2)	(0,-1/2,-1/2)
1	(1/2,0,1/2)	(-1/2,0,-1/2)
1	(1/2,1/2,0)	(-1/2,-1/2,0)
1	(1/2,0,0)	(-1/2,0,0)
1	(0,1/2,0)	(0,-1/2,0)
1	(0,0,1/2)	(0,0,-1/2)
1	(0,0,0)	(0,0,0)
1	(1/2,1/2,1/2)	(-1/2,-1/2,-1/2)

Les cristaux *TlSbS₂* résultants sont constitués de couches lamellaires sous forme de chaînes infinies de $Sb < S > Sb$ faiblement liées voir figure.I.8. La cohésion entre les chaînes est assurée par les liaisons *Sb-S* plus longues et les atomes de thallium.

Chaque atome d'antimoine *Sb* est entouré de 4 atomes de soufre *S*, formant une *bi-pyramide* à base triangulaire ayant une direction inoccupée (*SbS₄E*), La distance entre les atomes de soufre varie de 2,45 à 2,96 Å, Cet environnement est de type *AX₄E* pour le modèle *VSEPR*. Chaque atome de soufre est entouré de deux atomes de *Sb*, avec des angles *Sb-S-Sb* allant de 91,26° à 96,22°.

L'atome de soufre occupe quatre sites cristallographiques non équivalents. Dans chacun de ces sites, un atome de soufre est environné par deux atomes d'antimoine et par un atome de thallium situé à une distance inférieure à 3.10 Å. Le thallium occupe deux sites cristallographiques distincts et il est entouré par de cinq atomes de soufre à une distance moyenne de 3.17 Å et de deux atomes de soufre plus éloignés.

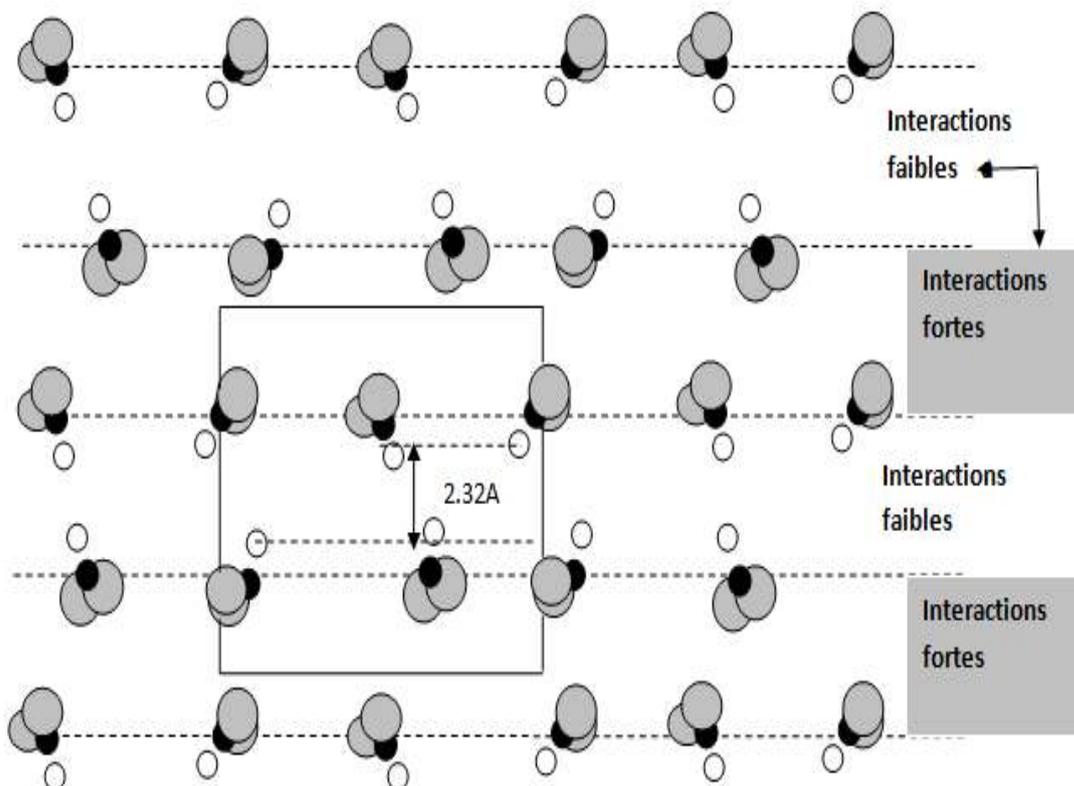


Figure I.8. Projection schématique de la structure de $TlSb_2S_7$ sur le plan (110).

5.2.2 La structure cristalline de $TlSb_3S_5$

Un nouveau sulfosel synthétique, $TlSb_3S_5$, a été préparé par synthèse hydrothermale dans un système $(Tl_2S - Sb_2S_3)$ (A. Edenharter, Tj. Peters, 1981). Le $TlSb_3S_5$ synthétique cristallise sous forme de cristaux prismatiques courts, Le $TlSb_3S_5$ cristallise dans le système monoclinique caractérisé par un groupe d'espace $P21/c$ avec des paramètres de mailles : $a=7.225 \text{ \AA}$, $b=15.547 \text{ \AA}$, $c=8.946 \text{ \AA}$ et $\beta=113.55^\circ$ [22], les positions atomiques sont données dans le tableau I.7. L'antimoine occupe trois sites cristallographiques différents. En ne considérant que la distance la plus courte, deux atomes d'antimoine sont situés au sommet de la pyramide SbS_3E , qui est basée sur un triangle, tandis que le troisième atome d'antimoine est au centre de la pyramide SbS_4E , qui est basée sur un triangle (voir le schéma). Ces pyramides sont reliées entre elles au sommet pour former des chaînes s'étendant dans la direction a ; les liaisons intermédiaires $Sb-S$ assurent la cohésion entre les chaînes et conduisent à la formation de couches de $(Sb_3S_5)_n$ parallèles au plan (010). Le soufre occupe cinq sites cristallographiques différents. Sur quatre de ces sites, il est entouré de deux atomes d'antimoine à courte distance.

Courte distance Le cinquième est entouré de deux atomes d'antimoine et de deux atomes de thallium à des distances inférieures à $3,10 \text{ \AA}$. Le thallium occupe deux sites cristallographiques différents, avec cinq atomes de soufre à $3,30 \text{ \AA}$ et trois autres adjacents à une distance de $3,30 \text{ \AA}$.

Tableau I.7 : Présentation des coordonnées pour le groupe $P21/c$ du composé ternaire $TlSb_3S_5$.

Multiplicité	Coordonnées			
4	(x,y,z)	$(-x,y+1/2,-z+1/2)$	$(-x,-y,-z)$	$(x,-y+1/2,z+1/2)$
2	$(0,0,1/2)$	$(0,1/2,0)$	$(0,0,-1/2)$	$(0,-1/2,1)$
2	$(1/2,0,0)$	$(1/2,1/2,1/2)$	$(-1/2,0,0)$	$(0,1/2,1/2)$
2	$(0,0,0)$	$(0,1/2,1/2)$	$(0,0,0)$	$(0,1/2,1/2)$
2	$(1/2,0,1/2)$	$(1/2,1/2,0)$	$(-1/2,0,1/2)$	$(1/2,0,1)$

7. Références

- [1] Goodman, C. H. L. Matter, Res. Bull 1985, **20**: 237
- [2] DUBOSC-CHABANON, Claude et al. Chimie 1, Paris, Editions Armand Colin (Collection U) 1987, p. **133**.
- [3] Antimoine <http://fr.wikipedia.org/wiki/Antimoine>
- [4] Thallium <http://fr.wikipedia.org/wiki/Thallium>.
- [5] L. Pauling, The nature of chemical bond and the structure of molecules and crystals, Cornell University, New York 1960
- [6] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect 1976, A **32**: 751
- [7] A. Bondi, J. Phys. Chem. (1964), **68**: 441
- [8] Tichy, L. Phys. Rev. B 1995, **39**: 1270
- [9] G., L., R., K. et H., S., Physical Review B 1974, **10**: 5134
- [10] f. Hherman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice- Hall, New Jersey **1963**.
- [11] J. R. Chelikowsky, D. J. Chadi, and M. L. Cohen, Phys. Rev 1973, **B 8**: 2786.
- [12] Jumas, J. C. ; Ibanez, A. ; Olivier-Fourcade, J. ; Philippot, E., Z. Anorg. Allg. Chem 1986, **540/541**: 106-116.
- [13] Aleksandrov, A. Yu.; and al. Soviet Crystallogr. 1972, **17**: 281.
- [14] Brown, L. H.; Stevenes, J. G.; Long, G. G.: J. Chem. Phys 1969, **51**: 2010.
- [15] Gillespie, R. J.; R. : Quart. Rev. Chem. Soc 1957, **11**: 339.
- [16] Alcock, N. W. : Advan. Inorg. Chem. Radiochem 1972, **15**: 1.
- [17] Bross, L. D. : J. Solid State Chem 1974, **11**: 214.
- [18] D.O. Mckee et J.T. McMullan, Z. Kristallogr 1975, **142**: 447.
- [19] L. I. Man, Soviet Physics- Cryst., 1970, **15**: 399.
- [20] N. Rey, J.C Jumas, J. Olivier Fourcade et E. Philippot, actaCrystallogr Sect C.1984, **40**.
- [21] N. Rey, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade et E. Philippot, actaCrystallogr. Sect C, 1983, **39** : 971
- [22] M. Gostojic, N. Nowacki et P. Engel, Z. Kristallogr 1982, **3** : **159**-217.
- [23] P. Engel, Z. kristallogr 1980, **151**: 203.

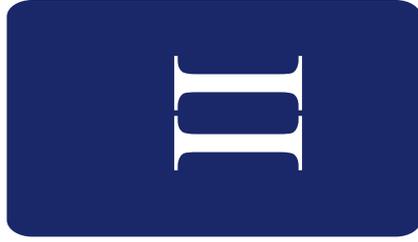
[24] C. Janot, L'effet Mossbauer et ses applications (Masson and Cie, Paris, 1972).

[25] CohenTannoudji, Mécanique Quantique, Théorie des perturbations stationnaires, Tome II.

[26] W. Lamb, Phys. Rev 1939, 55 : 190.

[27] [soufre://fr.wikipedia.org/wiki/soufre](http://fr.wikipedia.org/wiki/soufre).

Chapitre



*Méthode de calculs de structure de la structure
électronique*





Méthode de calculs de la structure électronique

Plan de chapitre

1. Introduction

1.2. Base localisée autour d'un site atomique

1.3. Base délocalisée

1.4. Base mixte

2. Résolution de l'équation de Schrödinger

2.1. Procédure classique

2.2. Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien

2.3. Approximation de Born-Oppenheimer

2.4. Approximation orbitélaire

2.5. Principe variationnel

3. Méthodes de calcul

3.1 Méthode des électrons presque libres

3.2. Méthode des Ondes planes orthogonalisées (O. P. W.)

3.3. Méthode du pseudo potentiel

3.3.1 Concept du pseudo potentiel

3.4 Méthode théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3.4.1 Le théorème Hohenberg et Khon

3.4.2 Théorème de Kohn et Sham

3.4.3 Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves)

3.4.4a Approximation de la densité locale (LDA)

3.4.4b l'approximation du gradient généralisée

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes nécessaires à la résolution du problème à N corps en interaction. Bien que les composés que nous avons choisis appartiennent à une famille dite chalcogénure d'antimoine répond à ce qu'on nous avons écrit auparavant alors il fallait faire appel à la mécanique quantique. Une mécanique qui nous permettra de nous fournir la clé nécessaire pour la résolution de tel problème qui repose sur la fameuse équation dite Equation de Schrödinger. Nous en donnerons ici un bref aperçu.

La résolution de cette équation n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Il existe plusieurs méthodes ayant pour objectif commun de résoudre cette équation, c'est-à-dire de Détermination de la quantité primordiale d'énergie d'état électronique (E), mais le problème réside toujours dans la connaissance de la fonction potentielle décrite par :

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

Toutes ces méthodes sont basées sur le développement de la fonction d'onde (Ψ) dans des critères bien définis. Alors, étant donné un choix convenable de fonctions de base, résoudre l'équation précédente revient à trouver les coefficients du développement pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Parmi ces bases, on peut citer [1]

1.2. Base localisée autour d'un site atomique

1.3. Base délocalisée

C'est, par définition, le fondement le plus proche de la pensée en chimie. En effet, la notion de propriétés orbitales associées à un atome particulier se déduit facilement d'une telle approche. Ces fonctions de base se caractérisent par le fait qu'elles sont centrées sur l'atome. Ils sont généralement constitués d'une partie radiale (orbitales gaussiennes, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). En conséquence, leurs équations sont difficiles. D'autre part, ils permettent d'accéder relativement facilement au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s , p , d et f .

1- D'un point de vue physicien, les ondes planes sont idéales car elles ne déterminent pas du tout la forme de la fonction d'onde finale. Il est également facile à intégrer dans l'équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes améliore la précision du calcul. C'est le véritable avantage de la méthode de la fonction de base d'onde plane, qui est la plus simple à mettre en œuvre [1]

1.4. Base mixte

Ce type de base se compose à la fois de fonctions autour de positions atomiques et de fonctions transférées entre atomes. À cet égard, il se situe à l'interface entre les bases chimiques et physiques. En fait, il combine la possibilité d'utiliser le langage des orbitales et est flexible pour décrire correctement les fonctions d'onde à proximité et entre les noyaux atomiques.

Dans ce chapitre, les équations de Dirac ne sont pas présentées afin de négliger les effets relativistes, les différents niveaux d'approximation nécessaires pour résoudre les équations ci-dessus pour les systèmes complexes sont décrits. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation du mouvement nucléaire et du mouvement électronique, l'approximation orbitale est également évidente dans *Hartree-Fock* en décomposant la fonction multi-électron en un produit de fonctions de spin orbital à un seul électron [1]

2. Résolution de l'équation de Schrödinger

2.1 Procédure classique

Comme déjà mentionné, l'équation de Schrödinger est utilisée pour décrire le comportement de systèmes composés de particules élémentaires (électrons et noyaux). En physique des matériaux, il permet l'étude de la structure de bande des matériaux. L'avantage de cette équation est qu'elle combine trois termes de base du système : le facteur *hamiltonien* H , l'énergie E et la fonction d'onde Ψ . Tout d'abord, il semble important de résumer les différentes étapes qui sont habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué d'un noyau M et de N électrons [2-3]. Les symboles les plus couramment utilisés dans ce traité sont répertoriés dans le tableau (voir tableau II). Quelques symboles utilisés dans ce manuscrit

Tableau II.1. Quelques symboles utilisés dans ce manuscrit

T : énergie cinétique.	\hat{T} : Opérateur cinétique.	\hat{V} : Opérateur potentiel
V : énergie de potentielle	ψ : Fonction d'onde multi électronique	φ : fonction d'onde mono- électronique.
i et j : indice électronique	\hat{H} : opérateur hamiltonien.	α et β : indice nucléaire.
Z_α : Charge nucléaire	r : indique une distance ou une position.	ρ : Densité électronique

Remarque, Toutes les équations utilisées dans ce chapitre sont exprimées en unités atomiques (au).

Tableau II.2. Unités utilisés dans ce manuscrit

Quantité	Unité atomique	Valeur dans SI	Symbole (nom)
Masse	Masse de l'électron au repos	$9.1094 * 10^{-31} \text{ kg}$	m_e
Charge	Charge élémentaire	$1.6022 * 10^{-19} \text{ C}$	e
Action	Constante de Planck	$1.0546 * 10^{-34} \text{ J.s}$	\hbar
Longueur	$\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$5.2918 * 10^{-11} \text{ m}$	a_0
Energie	$\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4.3597 * 10^{-18} \text{ J}$	E_h

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{Système S.I.})$$

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Unités atomiques})$$

2.2 Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Où H est l'hamiltonien du système et E l'énergie du système. Pour un système constitué de N noyaux et n électrons, l'Hamiltonien s'écrit :

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

Soit :

$$= \sum_{i=1}^N \hat{T}_N(i) + \sum_{i=1}^n \left\{ \hat{T}_e(i) + \sum_{k=1}^N \frac{-Z_k}{r_{ki}} \right\} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k \bullet m} \frac{Z_k Z_m}{R_{km}} \quad (\text{II-3})$$

r_{ki} : Distance de l'électron i au noyau k ,

r_{ij} : Distance entre les électrons i et j ,

R_{km} : Distance entre les noyaux k et m ,

$\hat{T}_e(i)$: Opérateur laplacien associé à l'énergie cinétique du $i^{ième}$ électrons,

$\hat{T}_N(i)$: Opérateur laplacien associé à l'énergie cinétique du $i^{ième}$ noyau,

Z_k : Charge du noyau k .

Dans l'équation (I-3), le premier terme représente l'énergie cinétique des N noyaux, le deuxième donne l'énergie cinétique des n électrons, le troisième terme correspond à l'énergie potentielle d'attraction des électrons dans le champ des noyaux, le quatrième terme donne l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons et le dernier terme correspond à l'énergie de répulsion électrostatique entre noyaux [1].

La cohésion d'une structure découle de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la figure II-1

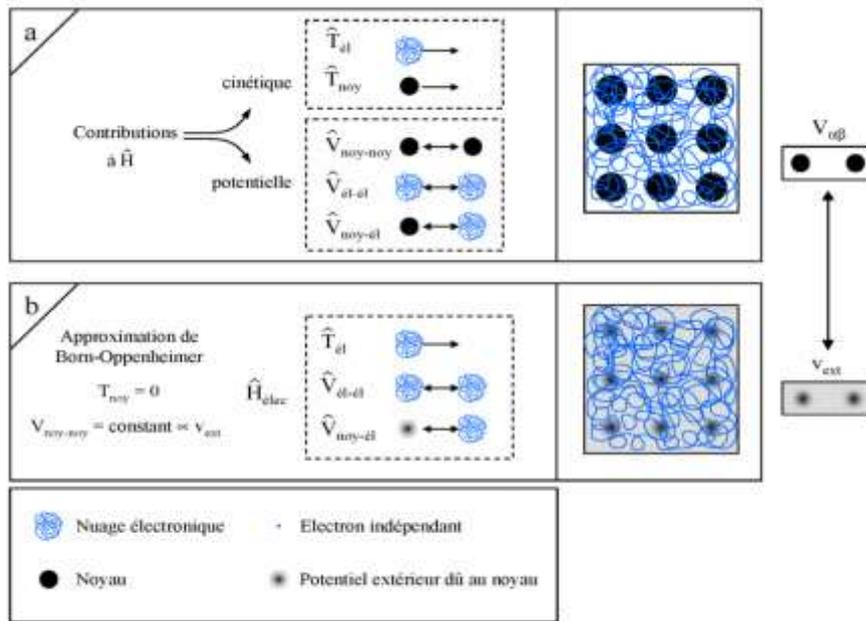


Figure II.1. Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons [4].

Le système étudié est un réseau carré constitué de $M=9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [1].

A ce point, l'hamiltonien dépend des particules en interaction ($N + M$) (Fig. II.1a). Pour trouver une solution à l'équation de Schrödinger pour un système de particules en interaction, il faut

donc réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être divisée en un système d'équations, chacune décrivant le mouvement d'une seule particule. Pour cela, une approximation doit être faite.

Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Pour simplifier les calculs, Born et Oppenheimer [4] ont proposé une approximation qui décrit le mouvement de l'électron indépendamment du mouvement du noyau. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les noyaux, dont les masses sont des multiples de la masse des nucléons et même environ 2 000 fois la masse des électrons, se déplacent beaucoup plus lentement. De ce fait, le mouvement du noyau par rapport aux électrons peut être négligé. Cela revient à supprimer l'opérateur \hat{T}_N , qui représente l'énergie cinétique des noyaux dans l'hamiltonien \hat{H} . Le résultat est un nouvel opérateur plus simple appelé hamiltonien électronique, qui ne prend en compte que le mouvement des électrons. Elle peut s'écrire dans la relation suivante :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{noy-el} + \hat{V}_{el-el} \quad (\text{II-4})$$

Soit :

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_e(i) - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j: i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-5})$$

Dans ce modèle, l'hamiltonien électronique total non relativiste du système s'écrit (en unités atomiques) :

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (\text{II-6})$$

Notez que les deux expressions N électrons en interaction + M noyaux et N électrons en interaction avec un potentiel externe (dû aux noyaux) sont formellement équivalentes.

Les solutions analytiques de l'équation (II.1) utilisant l'hamiltonien (II.6) ne sont possibles que lorsque le système est très simple, et les solutions numériques exactes ne sont trouvées que pour les petits systèmes. Et des fonctions analytiques réelles de l'opérateur l'hamiltonien associées à de petits composés moléculaires et à des atomes multiélectroniques.

La difficulté est due à la présence de termes répulsifs électrostatiques entre les électrons. Pour cette raison, plusieurs approximations doivent être faites pour calculer la fonction d'onde approximative du système.

2.4 Approximation orbitalaire

L'impossibilité de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes polyélectroniques conduit à rechercher des solutions approchées. De telles solutions sont possibles à partir de l'approximation de la fonction d'onde introduite par *Hartree* [5] en 1928.

La complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger est due aux interactions électron-électron qui empêchent cette équation d'être séparée en n équations électroniques. L'idée et l'approximation de Hartree en 1928 [6,7], est de remplacer la réaction de n électrons à l'interaction de deux systèmes. Le premier système est constitué d'un électron et le second système est constitué du reste des électrons ($n-1$) électrons, ce qui signifie l'interaction d'un électron avec un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons, ce qui signifie que l'électron se déplace indépendamment dans ce champ [1]. Dans cette approximation, la fonction d'onde du système est exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'un seul électron, dont chacune ne dépend que des coordonnées d'un seul électron :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \dots \psi_n(r_n) \quad (\text{II-7})$$

Le théorème de Pauli, stipule que chaque électron a un moment de rotation (spin) χ , et ne peut prendre que deux valeurs, $\chi = 1/2$ ou $\chi = -1/2$. La fonction d'onde $\psi_i(r_i)$ c'est une fonction spin orbitale s'écrit comme le produit de deux fonctions indépendantes, la fonction d'espace $\varphi(r)$ et fonction de spin $\chi(s)$ par :

$$\psi_{elec}(r, s) = \varphi(r) \chi(s) \quad (\text{II-8})$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin de l'électron i ,

Mais puisque l'électron est un fermion, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules (deux électrons), une notion que Hartree a négligée. Pour corriger ce défaut, *Fock* a montré que la fonction d'onde de Hartree (II-7) ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. Pour cela, *Fock* a ajouté quelques modifications sur

l'approximation de *Hartree* en 1930 représentées dans l'inclusion du principe de spin dans le système électronique. C'est-à-dire qu'il y a $n!$ possibilités pour placer l'électron sur N positions.

En conséquence, la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ a été remplacée par un déterminant de Slater.

Afin que cette fonction soit antisymétrique Hartree et Fock ont trouvé une forme plus exacte :

$$\psi_{elec}(r, s) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi(r_1)\chi(s_1) & \dots & \varphi(r_1)\chi(s_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi(r_n)\chi(s_n) & \dots & \varphi(r_n)\chi(s_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-9})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

2.5 Principe variationnel

Pour déterminer l'énergie (E_{elec}) et la fonction d'onde (ψ_{elec}) du système, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger. En pratique, cependant, il n'est pas possible d'obtenir ces quantités exactement. Inversement, la fonction d'onde du système de l'état fondamental (ψ_{fond}) peut être obtenue en trouvant l'énergie correspondante (E_{fond}), qui obéit au principe variationnel. En d'autres termes, si la fonction d'onde (ψ_{test}) n'est pas la fonction d'onde de l'état fondamental, elle correspond à une énergie supérieure à l'énergie de l'état fondamental (E_{test}). La stratégie pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et sa fonction d'onde revient donc à minimiser la fonctionnelle $E[\psi_{elec}]$ des fonctions d'onde à N électrons [1].

En effet, en considérant la moyenne de H en mode dans l'état ψ_{elec} :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi_{elec} | H | \psi_{elec} \rangle}{\langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle} \quad (\text{II-10})$$

Comme une fonctionnelle du vecteur d'état $|\psi_{elec}\rangle$, et nous calculons son accroissement $\delta\langle H \rangle$ lorsque $|\psi_{elec}\rangle + |\delta\psi_{elec}\rangle$, où $|\delta\psi_{elec}\rangle$ est supposé infiniment petit. Pour cela nous écrivons (II-8) sous la forme :

$$\langle H \rangle \langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle = \langle \psi_{elec} | H | \psi_{elec} \rangle \quad (\text{II-11})$$

Et nous différencions les deux membres de cette dernière égalité :

$$\langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle \delta \langle H \rangle + \langle H \rangle [\langle \psi_{elec} | \delta \psi_{elec} \rangle + \langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle] = \langle \psi_{elec} | H | \delta \psi_{elec} \rangle + \langle \delta \psi_{elec} | H | \psi_{elec} \rangle \quad (\text{II-12})$$

Soit, puisque $\langle H \rangle$ est un nombre :

$$\langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle \delta \langle H \rangle = \langle \psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \delta \psi_{elec} \rangle + \langle \delta \psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \psi_{elec} \rangle \quad (\text{II-13})$$

La valeur moyenne de $\langle H \rangle$ sera stationnaire si :

$$\delta \langle H \rangle = 0 \quad (\text{II-14})$$

Ce qui signifie d'après :

$$\langle \psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \delta \psi_{elec} \rangle + \langle \delta \psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \psi_{elec} \rangle = 0 \quad (\text{II-15})$$

Posons :

$$|\varphi\rangle = [H - \langle H \rangle] |\psi_{elec}\rangle \quad (\text{II-16})$$

L'égalité (II -12) s'écrit alors simplement :

$$\langle \varphi | \delta \psi_{elec} \rangle + \langle \delta \psi_{elec} | \varphi \rangle = 0 \quad (\text{II-17})$$

Cette dernière relation doit être vérifiée pour tout ket infinitésimal $|\delta \psi_{elec}\rangle$; en particulier, si

l'on choisit :

$$|\delta \psi_{elec}\rangle = \delta \lambda |\varphi\rangle \quad (\text{II-18})$$

où $\delta \lambda$ est un infiniment petit réel, (II -14) devient :

$$2\langle \varphi | \varphi \rangle \delta \lambda = 0 \quad (\text{II-19})$$

Le ket $|\varphi\rangle$ est donc de norme nulle et par suite nécessairement nul ; ceci entraîne compte tenu de la définition (II -8) :

$$H |\psi_{elec}\rangle = \langle H \rangle |\psi_{elec}\rangle \quad (\text{II-20})$$

3. Méthodes de calcul

Revenant à l'équation (II-1), celle-ci décrit un problème à N corps, le problème étant qu'il n'y a pas de représentation analytique de la fonction potentielle $V(r)$. Pour surmonter cette difficulté, nous décrivons diverses méthodes nécessaires pour déterminer l'état énergétique d'un électron. Vous trouverez ci-dessous un aperçu rapide et concis.

3.1 Méthode des électrons presque libres

Afin de comprendre les propriétés des états quantiques d'un solide, on part des solutions de l'équation (II-1) dans le cas où la tension cristalline $V(r)$ est faible (presque nulle) et on l'introduit comme une perturbation avec par rapport à la fin de l'énergie cinétique T :

$$T(r) \gg V(r) \quad (\text{II-21})$$

Nous obtenons donc une solution qui est une combinaison linéaire d'ondes planes

$$|\psi_{\vec{k}}(r)\rangle = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \quad (\text{II-22})$$

Avec $|\vec{k}\rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, Ω étant le volume de la maille élémentaire. Dans cette approche, les coefficients $c_{\vec{k}}$ sont variés jusqu'à ce que les valeurs propres de l'hamiltonien soient minimisées. Une condition suffisante est :

$$\text{Det}(H_{\vec{k}\vec{k}'} - ES_{\vec{k}\vec{k}'}) = 0 \quad (\text{II-23})$$

\vec{k} Et \vec{k}' variant sur les n valeurs de \vec{k} dans l'équation (II-22)

$$H_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle \vec{k} | H | \vec{k}' \rangle \quad (\text{II-24})$$

$$S_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle \vec{k} | \vec{k}' \rangle. \quad (\text{II-25})$$

$H_{\vec{k}\vec{k}'}$ Est l'élément matriciel de la matrice hamiltonienne, et $S_{\vec{k}\vec{k}'}$, représentant l'intégrale de recouvrement. Or, puisque la dimension de la matrice est $n*n$, le déterminant séculaire de l'équation (II-20) est l'expression d'ordre n de E . Ces solutions donnent les n premières solutions

3.2 Méthode des Ondes planes (O. P. W.)

Une idée puissante de cette méthode d'onde plane est que seuls les électrons de valence contribuent à la liaison chimique et donc à diverses propriétés. Par conséquent, il est possible

d'éliminer les électrons du noyau de la base tout en préservant les propriétés de diffusion constantes du noyau. Il nous donne toutes les informations possibles [8] sur le comportement de la fonction d'onde à l'intérieur et à l'extérieur du noyau. Pour ce faire, considérons une extension légèrement modifiée (II-22) :

$$\underline{|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle} \quad \text{(II-26)}$$

Où $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ est la fonction d'onde du cristal.

De telles fonctions d'onde se comportent comme des paquets d'ondes, mais cela n'est vrai que si la fonction d'onde a de très grands nombres d'onde, c'est-à-dire des longueurs d'onde très courtes. (Équation (II-23)). La grande correspondance des fonctions fondamentales près du noyau avec la fonction d'onde du cristal fait que de grandes valeurs de G sont en évolution, ce qui conduit à un temps de calcul long ce qui n'est pas satisfaisant car les fonctions fondamentales présentent peu d'intérêt dans le calcul de la structure de la bande. Dans ce cas, la méthode *O. P. W.* Nous permet d'éliminer le plus possible de fonctions gênantes du cœur.

Définissons d'abord la notation que nous allons utiliser. La lettre j indique le site cristallographique et la lettre s indique l'état de cœur. Ainsi

$$|\vec{s}j\rangle = \psi_{\vec{s}}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad \text{(II-27)}$$

Désigne une fonction de cœur au site j d'énergie E_s .

On simplifie cette notation en posant :

$$|\vec{\sigma}\rangle = |\vec{s}j\rangle = \psi_{\vec{s}}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad \text{(II-28)}$$

Avec $E_{\sigma} = E_{\vec{s}}$.

Les états de cœur qui se diffèrent par la valeur de s sont orthogonaux car des fonctions propres différentes sur un même atome sont orthogonales. Les états de cœur qui se diffèrent par la lettre j sont orthogonaux car le recouvrement entre des états de cœur d'atomes différents est faible.

En conclusion :

$$\langle \vec{s}' j' | \vec{s} j \rangle = \delta_{jj'} \delta_{\vec{s}\vec{s}'}, \quad \text{(II-29)}$$

$$\langle \sigma' | \sigma \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\text{II-30})$$

Orthogonalisation par rapport aux états de cœur

L'idée fondamentale de la méthode *O. P. W.* est qu'une onde plane $|\vec{k}\rangle$ peut être orthogonalisée par rapport aux états de cœur par l'addition d'un terme correctif convenablement choisi :

$$|\varphi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} | \vec{k} \rangle \quad (\text{II-31})$$

$$|\varphi_{\vec{k}}\rangle = (1 - \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} |) |\vec{k}\rangle \quad (\text{II-32})$$

Où $\sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} |$ est l'opérateur de projection sur les états de cœur $|\vec{\sigma}\rangle$ qu'on appelle P. On pose l'opérateur $(1 - \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} |)$ égal à Q.

Ces fonctions d'onde orthogonalisées $|\varphi_{\vec{k}}\rangle$ ont par construction des propriétés caractéristiques des états que nous cherchons. Elles sont en effet orthogonales aux états profonds. Elles représentent une partie très localisée qui oscille rapidement comme les fonctions du cœur atomique et, entre les atomes, elles ont l'allure d'ondes planes. La méthode *O.P.W.* consiste en premier lieu à chercher une solution de l'équation de Schrödinger du cristal de la forme

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} |\varphi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \quad (\text{II-33})$$

3.3 Méthode du pseudo-potentiel

Le faux potentiel a été introduit pour la première fois par *Fermi* (1934) pour étudier les niveaux atomiques observés. La technique du *pseudo-potentiel*, depuis son introduction, s'est avérée très efficace pour étudier et comprendre les propriétés électroniques des solides. La plupart des propriétés physiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons du noyau

La méthode du *pseudo-potentiel* est une méthode d'approximation qui permet de remplacer l'effet du potentiel d'interaction Coulombien du noyau et des électrons de cœur fortement liés par un potentiel effectif qui n'interagit qu'avec les électrons de valence

Pour en revenir à ce que nous avons dit à propos de la méthode des ondes planes, la préservation de l'action des électrons de cœur sur les électrons de valence passe par la construction de *pseudo-potentiels*, définissant des *pseudos atomes* [10].

La construction d'un pseudo potentiel peut se résumer de la façon suivante :

1. construction de la fonction d'onde tout électron à partir de calculs atomiques ;
2. *pseudisation* de la fonction d'onde : le pseudo fonction d'onde n'a pas de nœuds, elle est identique à la fonction d'onde vraie au-delà d'un rayon de coupure (r_c).
3. passage du *pseudo fonction* d'onde au *pseudo-potentiel* écranté : le *pseudo-potentiel* écranté contient toute la contribution des électrons de valence ;
4. dés écrantage du *pseudo-potentiel* : enlève la contribution des électrons de valence (ne traite qu'une partie des électrons de cœur) ;
5. choix du rayon de coupure r_c : un *pseudo-potentiel* est dit doux lorsque peu d'ondes planes sont nécessaires pour le décrire. Il est à noter que si le rayon de coupure augmente, alors la douceur du *pseudo-potentiel* augmente et sa transférabilité diminue. Par transférabilité d'un pseudo-potentiel, il faut entendre sa capacité à décrire correctement un atome dans différents environnements chimiques.

(Fig. (II.5)). Il illustre l'idée de *pseudo-potentiel* où les fonctions d'onde $P(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par les pseudo-fonctions d'onde $YPs(r)$. En supposant l'égalité $YPs(r) = P(r)$ hors du champ d'un rayon autour de l'atome et à l'intérieur de ce champ, la forme de $YPs(r)$ est choisie pour supprimer les nœuds et les oscillations dues à la perpendicularité des fonctions d'onde.

Par conséquent, le pseudo fonctions d'onde peut être obtenu en utilisant beaucoup moins d'ondes planes que la fonction d'onde de *Kohn-Sham*. Cela réduit considérablement les calculs numériques.

La Figure II.2 résume les différentes caractéristiques d'une *pseudo-fonction d'onde*, d'une *pseudo-densité* électronique et du *pseudo-potentiel* vis-à-vis des quantités issues d'un calcul tout électron / potentiel complet. Tout d'abord chacune de ces pseudo-quantités diffère de la vraie en deçà du rayon de coupure r_c et est identique au-delà.

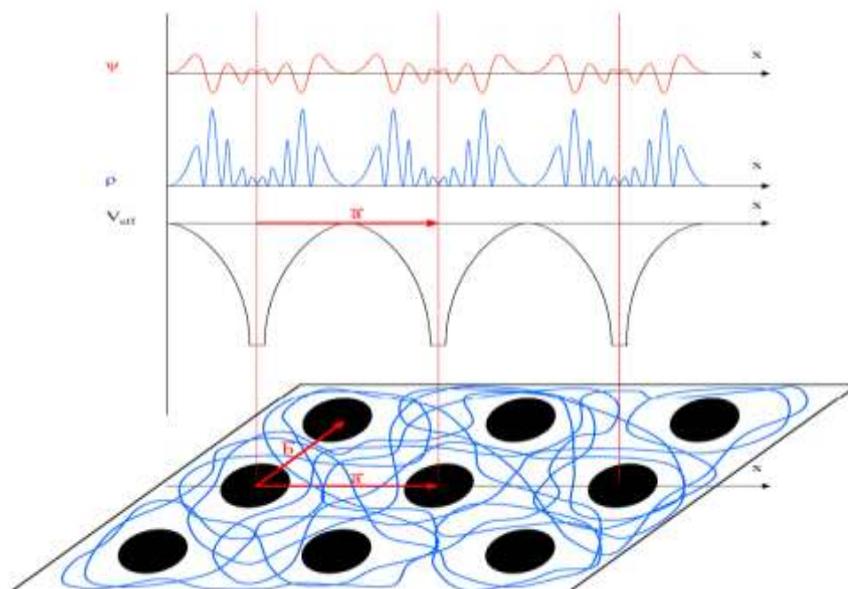


Figure II.2. Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais comparés à ceux considérés dans la méthode du pseudo-potential

Par conséquent, la quasi-fonction d'onde peut être obtenue avec beaucoup moins d'ondes planes que la fonction d'onde de *Kohn-Sham*, réduisant ainsi considérablement les calculs numériques.

Les potentiels sont traités de la même manière. La singularité en $1/r$ autour de l'atome est éliminée et la forme du *pseudo-potential* est choisie de manière à ce que les pseudos et fonctions d'onde de valence aient la même énergie propre [1]. Le rayon r est le rayon entourant la région cardiaque, et plus ce rayon est grand, plus la pseudo-fonction d'onde et le *pseudo-potential* sont lisses [9].

Les interactions entre les électrons de valence et les ions comprennent les interactions de Coulomb protégées par les électrons du noyau, les interactions des électrons de valence avec le noyau, la répulsion noyau-valence selon le principe de Pauli et le terme de corrélation d'échange. Ceci est pris en compte en introduisant la dépendance du moment orbital du *pseudo-potential*.

En résumant on peut dire que la résolution de l'équation I-1 amène l'ensemble des solutions à être divisés en deux régions perpendiculaires. La première est située près du cœur, on la note P, elle contient des électrons fortement liés et est caractérisée par une fonction qui oscille rapidement [11]. La seconde contient des électrons de valence et on la note Q dans cette région

la fonction d'onde est identifiée à une onde plane. Cependant, la nécessité à ce que les états de valence soient orthogonaux à ceux du cœur engendre une énergie cinétique élevée qui contribue à un potentiel répulsif, ce dernier contraint les électrons de valence à rester loin du cœur.

Le théorème d'annulation de *Phillips-Kleinman* [12-13] dérivé de la méthode *O.P.W* a montré expérimentalement que si les électrons de valence sont des électrons de valence extranucléaires, ils présentent un potentiel répulsif. Autrement dit, la fonction d'onde électronique de valence est contrainte d'être orthogonale à l'état nucléaire.

Une variante de cette méthode appelée la méthode du *pseudo-potentiel empirique* utilise le nombre imaginaire de la permittivité. Deux variantes de cette méthode ont émergé.

Données expérimentales telles que les spectres de réflectance et les spectres de composants

1. La première méthode dite du *pseudo-potentiel* local, qui ne considère pas l'action des noyaux ioniques,
2. La méthode dite du *pseudo-potentiel* non local, qui considère l'action des noyaux ioniques.

3.3.1 Concept du pseudo-potentiel

Le point de départ de cette discussion est le développement *O. P. W.* des fonctions propres du cristal $|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$. Celles-ci sont fonctions propres de l'hamiltonien H du cristal, avec la valeur propre $E_{\vec{k}}$:

$$H|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_{\vec{k}}|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-34})$$

On remplace la fonction d'onde dans l'équation (I-19) par une forme plus simple, cette dernière forme sera appelée *pseudo-fonction d'onde*. De même, l'hamiltonien H dans l'équation sera remplacé par un *pseudo-hamiltonien*. [1].

La *pseudo-fonction* d'onde est construite en éliminant l'opérateur $(1-P)$ de l'équation

$$|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (\text{II-35})$$

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = (1-P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-36})$$

L'équation aux valeurs propres prend maintenant la forme suivante :

$$H(1-P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_{\vec{k}}(1-P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-37})$$

$$(H - HP + E_{\vec{k}}P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_{\vec{k}}|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-38})$$

Ainsi, la *pseudo-fonction* d'onde $|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$ est fonction propre de l'hamiltonien modifié $H - HP + E_{\vec{k}}P$ qui apparaît dans l'équation (I-35).

Nous définissons maintenant le *pseudo-potentiel* H' :

$$H' = H - HP + E_{\vec{k}}P \quad (\text{II-39})$$

Et comme $H = T + V$, l'expression finale du nouveau hamiltonien H' sera :

$$H' = T + V + (E_{\vec{k}} - H)P \quad (\text{II-40})$$

L'hamiltonien H' de l'équation (II-37) est constitué de trois termes, le terme énergie cinétique, le terme énergie potentielle et le terme $(E_{\vec{k}} - H)P$.

Que signifie alors ce troisième terme ?

$$(E_{\vec{k}} - H)P = (E_{\vec{k}} - H) \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma}| \quad (\text{II-41})$$

$$(E_{\vec{k}} - H)P = \sum_{\vec{\sigma}} (E_{\vec{k}} - E_{\vec{\sigma}}) |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma}| \quad (\text{II-42})$$

Où $E_{\vec{\sigma}}$ est l'énergie de l'état de cœur, elle est négative, et par conséquent le terme $(E_{\vec{k}} - H)P$ sera positif (potentiel répulsif).

Posons

$$V_{ps} = V + (E_{\vec{k}} - H)P \quad (\text{II-43})$$

L'hypothèse de base de la méthode du *pseudo-potentiel* est la suivante : comme le potentiel cristallin V est attractif et donc négatif, le terme $(E_{\vec{k}} - H)P$ est positif et compense largement V .

Le résultat de cette compensation nous donne une faible quantité dite *pseudo-potentiel*. La résolution de l'équation (I-24) nécessite la connaissance de la forme du *pseudo-potentiel*, Dans ce but, deux approches ont été développées et qui sont toutes deux basées sur des résultats

Expérimentaux. Il s'agit de l'approche locale qui consiste à connaître la *pseudo-fonction d'onde* $\psi(\vec{r})$ au point r et de l'approche non locale qui consiste à connaître la *pseudo-fonction d'onde* $\psi(\vec{r})$ au point r et au voisinage de r ; ainsi, dans le cas l'approche non locale, on doit connaître le gradient $\nabla \psi(\vec{r})$ au point r :

$$\psi(\vec{r} + \nabla \vec{r}) = \psi(\vec{r}) + \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r} \nabla \vec{r} \quad (\text{II-44})$$

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

Le concept de base de la *DFT* est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. En fait, c'est une idée ancienne principalement due aux travaux de Thomas [14] et Fermi [15-16].

Qui ont proposé un modèle basé uniquement sur la densité électronique du Système gazeux où cette méthode *Thomas-Fermi TF* est basée sur l'hypothèse que les électrons dans les atomes ne sont pas corrélés.

La théorie de *Thomas Fermi* est une véritable théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*) dans laquelle toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique et électrostatique) sont exprimées en termes de densité électronique. Elle consiste à décomposer le système hétérogène en petits volumes initiaux de r où les électrons se comportent comme un gaz homogène de densité constante

Ce cas introduit la *TF* à des considérations statistiques pour approximer la distribution des électrons dans l'atome. Dans cette hypothèse, les électrons sont uniformément répartis dans l'espace des phases de sorte qu'il n'y en ait pas plus de deux, de spin opposé.

La *DFT* entraînée exprime la valeur propre de l'énergie totale E de l'équation (II-1) en fonction de la densité électronique dans le système ρ . Le principal de ces grands objectifs est de résoudre cette équation (II-1) en utilisant uniquement des quantités observables ρ plutôt que des fonctions d'onde. Pour cela, nous donnons une formule analytique de cette densité électronique $\rho(r)$.

En identifiant les différentes contributions hamiltoniennes à partir de l'équation II-1, nous avons identifié l'électron comme une particule indiscernable. Bien que nous ne puissions pas localiser

l'électron en tant que particule unique, nous pouvons estimer la probabilité que l'électron se trouve dans l'élément de volume d^3r , ce qui correspond à cette densité d'électrons $\rho(r)$.

Alors nous pouvons écrire :

$$\rho(r) = \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \psi^*(r_1, \dots, r_N) \left(\sum_i \delta(r - r_i) \right) \psi(r_1, \dots, r_N) \quad (\text{II-45})$$

$$\rho(r) = N \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi(r, r_2, \dots, r_N)|^2$$

Cette quantité contient suffisamment d'informations pour décrire le système physique étudié en termes de fonctions d'onde aux états propres de l'hamiltonien. Par exemple, les liaisons chimiques du système ne peuvent pas être correctement décrites, ce qui entraîne moins d'informations voir **figure.II.3**.

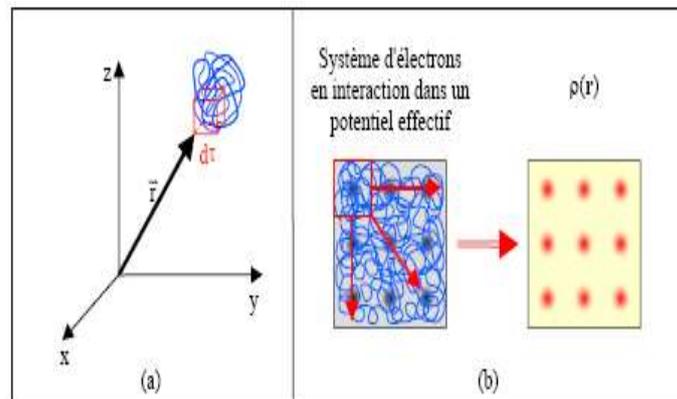


Figure II.3 : Présentation de la densité électronique.

Plusieurs tentatives ont été proposées par (*Thomas Fermi*) pour développer la théorie fonctionnelle de la densité électronique (*DFT*), qui a été réalisée par *Hohenberg, Kohn et Sham* [17-18]. Elle s'est déroulée en deux temps, 1964 et 1965. Il consiste à réduire le problème à plusieurs corps à un problème à un corps avec des champs effectifs prenant en compte toutes les interactions et fournit la principale base théorique pour les calculs structuraux des bandes d'énergie. L'idée de base est la caractérisation exacte de l'état fondamental d'un système fermé. Sans la réaction chimique constituée du noyau au repos et des électrons environnants, la seule fonction est la densité électronique. Malgré la formulation précise du système électronique, *DFT* fournit la preuve que des résultats fiables ne peuvent être obtenus que si nous savons comment établir la relation requise entre la densité et l'énergie. Cependant, cette tâche n'est pas facile tant que la fonction complète de l'énergie, y compris les parties de plusieurs corps, est inconnue. Pour cela, depuis plus de deux décennies, la communauté scientifique propose des

fonctions et tente de les tester en comparant les résultats qu'elles fournissent avec des propriétés physiques observées expérimentalement [1].

3.4.1 Le théorème *Hohenberg et Khon*

Le théorème *Hohenberg et Khon* consiste en deux théories de base, dont la première postule qu'à une densité électronique donnée, il correspond à une fonction d'onde unique ou potentiel extérieur unique voir figures II.4. et II.5.

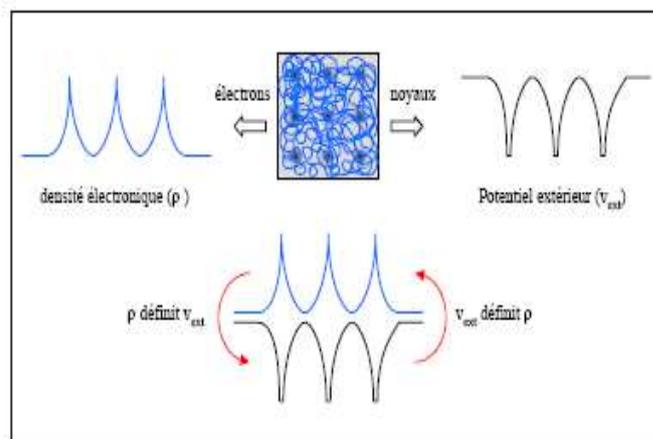


Figure II.4. Le premier théorème de *Hohenberg et Khon*

Et en suivant le chemin que nous avons choisi plus tôt pour révéler le principe vibrationnel, nous pouvons ajouter cette densité électronique $\rho(r)$ comme variable de sortie qui définit le nombre total d'électrons et le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

L'énergie totale E du système est donc :

$$E = E(\rho(r)) \quad (\text{II-46})$$

Une conséquence de ce théorème fondamental de la *DFT* est qu'un changement du potentiel externe implique un changement de densité [1].

Il est possible de séparer et de réécrire la partie qui dépend du système ($N, V_{ext}(r)$) et la partie qui n'en dépend pas.

$$E(\rho(r)) = T_{el}(\rho(r)) + V_{el-el}(\rho(r)) + V_{noy-el}(\rho(r)) \quad (\text{II-47})$$

Avec

$$V_{\text{noy-él}}(\rho(r)) = \int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)d^3r \quad \text{(II-48)}$$

Le deuxième ne postule que La fonction d'énergie totale de tout système à plusieurs parties à une borne inférieure qui correspond à l'état de base et à la densité des parties de l'état fondamentale. Mais la question est de savoir comment être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamentale?, Cette théorie sous-tend le principe de variance. Ensuite, l'équation d'onde pour les fonctions d'un seul électron est décrite. Afin de répondre à la question précédente, Nous commencerons par une énergie $E(\rho_{\text{test}}(r))$, associée à toute densité d'essai $\rho_{\text{test}}(r)$, satisfaisant les deux conditions :

$$\rho_{\text{test}}(r) \geq 0 \text{ et } \int \rho_{\text{test}}(r)d^3r = N \text{ (I-46)} \quad \text{(II-49)}$$

Et associée à un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E(\rho_{\text{fond}}(r))$ voir figure.II.5.

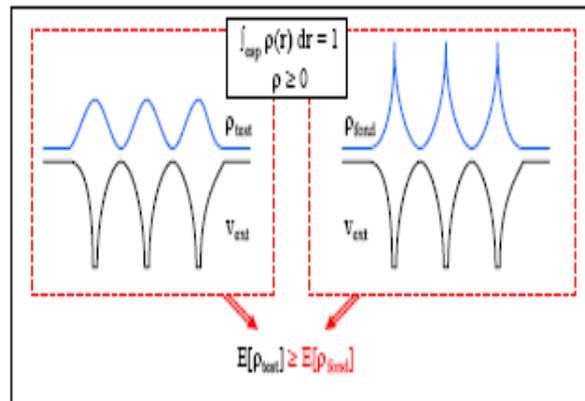


Figure II.5. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

De là, nous pouvons tirer une relation entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que telle que :

$$\langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle = E(\rho_{\text{test}}(r)) \geq E(\rho_{\text{fond}}(r)) = \langle \psi_{\text{fond}} | H | \psi_{\text{fond}} \rangle \quad \text{(II-50)}$$

Il s'ensuit que toutes les propriétés physiques du système définies par ce potentiel externe peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental et que l'énergie du système atteint un minimum dans «l'état fondamental».

Grâce à ces deux théorèmes, nous pouvons connaître parfaitement l'état du système électronique simplement en déterminant la densité électronique, et nous pouvons trouver cette densité dans l'état fondamental par minimisation. La mise en œuvre de ce calcul est basée sur la résolution des équations de *Kohn et Sham*.

3.4.2 Equation de Kohn et Sham

Par les équations de *kohn et sham* se reposent sur la vraie forme de son potentiel $V_{KS}(\vec{r})$ qui s'écrit comme

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{EFE}}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ions}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta \epsilon_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-51})$$

Le premier terme $V_{ions}(\vec{r})$ est le potentiel des ions. Le seconde terme est le potentiel d'interaction coulombienne des particules souvent note $V_H(\vec{r})$ et appelé potentiel de Hartree.

Les potentiels. Les fonctions d'onde de ces particules et la densité correspondante satisfont aux équations de *Kohn et Sham* qui sont formellement équivalences au principe variationnel de *Hohenberge et Kohn*. Ces équations sont

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{KS}(\vec{r}) = V_{ions}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_a(\vec{r}) = \epsilon_a \phi_a(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_a^{OCC} |\phi_a(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad (\text{II-52})$$

Les termes dans l'expression de $V_{KS}(\vec{r})$ sont le potentiel $V_{ions}(\vec{r})$ des ions. Le potentiel d'interaction coulombienne $V_H(\vec{r})$ entre négatons (potentiel de Hartree) et le potentiel d'échange–corrélation $V_{XC}(\vec{r})$. Les expressions formelles de $V_H(\vec{r})$ et de $V_{XC}(\vec{r})$ sont

$$\left\{ \begin{array}{l} V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}' \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta \epsilon_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \end{array} \right. \quad (\text{II-53})$$

$V_{XC}(\vec{r})$ est formellement la dérivée fonctionnelle de ε_{XC} par rapport à $\rho(\vec{r})$, l'énergie totale du système négatonique peut être écrite sous la forme [23-24].

$$E = \sum_a^{OCC} \varepsilon_a - \iiint \left[\frac{1}{2} V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) + \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-54})$$

Le plus problématique dans la mise en œuvre de la DFT est l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\vec{r})$, en d'autres termes l'évaluation de la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Ce problème est résolu par l'interaction de diverses méthodes d'approximation justifiées par le fait que ε_{XC} est en général petit devant les autres termes intervenant dans l'expression de l'énergie. Cette approche limite toutefois l'efficacité de la DFT dans des systèmes pour lesquels les effets d'échange-corrélation sont très importante et non locales

3.4.3 Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves)

Il existe différentes méthodes de calcul de la structure électronique pour résoudre les équations DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel utilisé et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode *Enhanced Linear Planar Wave (FP-LAPW)* est l'une des méthodes.

Ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel utilisé et la fonction d'onde sous-jacente. La méthode d'onde plane linéaire améliorée (*FP-LAPW*) est l'une des méthodes les plus précises.

Les origines de cette méthode remontent aux travaux de Slater [1,25], qui ont été développés par Andersen. En 1937, Slater a proposé la fonction d'onde plane étendue comme base. (*APW : Augmented Plane Wave*) Pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron, cette dernière correspond aux équations de *Kuhn et Sham* basées sur la DFT.

La méthode des ondes planes augmentées (*APW*) est basée sur les observations suivantes. La solution de l'équation I-1 est une onde plane pour les potentiels constants, mais une fonction radiale pour les potentiels sphériques. Par conséquent, une façon de décrire le potentiel cristallin de type Muffin-tin (Figure.3.4.3) consiste à diviser l'espace en deux régions. La première région (I) est constituée de sphères centrées sur chaque site atomique, avec des fonctions d'onde basées

sur Fonction radiale ; la deuxième région (II), appelée atome interstitiel, est située entre les atomes et la fonction de base devient une onde plane.

$$\psi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \exp(i(G+k)r) \text{ si } r \geq r_\alpha \text{ Région II} \quad (\text{II-55})$$

$$\psi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \text{ si } r \leq r_\alpha \text{ Région I} \quad (\text{II-56})$$

Où r_α représente le rayon de la sphère Muffin Tin, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques respectivement.

La fonction radiale $U_l(r)$ obéit à l'équation suivante :

$$\left(\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E_l \right) U_l(r) = 0 \quad (\text{II-57})$$

Où $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

Slater justifie ce choix particulier de $\psi(r)$ équations (I-48) et (I-49) en se basant sur le fait que les ondes planes sont solutions de l'équation I-1 lorsque, le potentiel est constant et que, les fonctions orbitales lorsque le potentiel est sphérique (E_l est la valeur propre de I-1). Le point commun entre les deux régions est le point responsable de la continuité de la fonction d'onde ou on peut déduire des relations entre les coefficients A_{lm} et C_G :

En effet :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l((K+g)R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-58})$$

La fonction notée G est donc compatible avec la fonction radiale muffin-tin-ball, donnant ce que l'on appelle l'onde plane étendue (APW).

Cette méthode APW présente des inconvénients au niveau de la continuité dans les équations de référence, puisque la fonction $U_l(r)$ est au dénominateur et pourrait de toute façon être nulle à la surface du moule à muffins. Par conséquent, nous avons besoin d'un autre moyen plus efficace de traiter ce problème.

Certains avantages de la méthode *LAPW* par rapport à la méthode *APW* peuvent être résumés en ce que la méthode *LAPW* obtient une énergie de bande au point k dans un diamètre. D'autre part, la méthode *APW* nécessite de calculer l'énergie pour chaque bande. Le temps de calcul est également réduit car l'énergie de la bande est k à un certain point. Ce n'est pas le cas pour la loi *APW*.

3.4.4 Méthode FP-LAPW

Dans cette méthode les fonctions de base dans les sphères *MT* seront des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ et de leurs dérivées $U_l(r)'Y_{lm}(\theta, \phi)$ par rapport à l'énergie. Ce dernier doit vérifier l'équation suivante :

$$\left(\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E_l\right)rU_l(r)' = rU_l(r) \quad (\text{II-59})$$

Ces solutions seront augmentées et par suite deviennent des fonctions de base (*LAPW*) de

Cette méthode :

$$\psi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \exp(i(G+k)r) \quad \text{si } r \geq r_\alpha \quad (\text{II-60})$$

$$\psi(r) = \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l(r)')Y_{lm}(r) \quad \text{si } r \leq r_\alpha \quad (\text{II-61})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à leurs dérivées $U_l(r)'$.

Par conséquent, la méthode *FP-LAPW* garantit la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Cependant, cette méthode est moins précise que la méthode *APW*, qui reproduit très fidèlement la fonction d'onde.

Afin de généraliser la méthode *LAPW*, *Emphasis* et *Kobler* ont proposé d'utiliser les N fonctions radiales et leurs dérivées ($N-1$). Chaque fonction radiale à son propre paramètre E_s pour éviter les erreurs liées à la linéarité. On retrouve la méthode *FP-LAPW* standard pour E_l proche de $N=2$ et E_n , mais pour $N > 2$, l'erreur peut être réduite. Malheureusement, l'utilisation de dérivées plus élevées pour assurer la convergence nécessite beaucoup plus de temps de calcul que la méthode *FP-LAPW* standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des chemins, localement à la base sans augmenter l'énergie critique de l'onde plane.[1].

L'objectif de la méthode *FP-LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises proches de l'énergie linéaire. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir l'énergie du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours le cas et il existe de nombreux matériaux possibles et la sélection d'une seule valeur E_I n'est pas suffisante pour tenir compte de toutes les plages d'énergie. Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$, et des éléments de métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur et c'est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état cœur.

Dans cette approche, la fonction de distribution radiale utilisée pour construire la base n'est précise que pour l'énergie de la bande considérée (l'énergie pivot). La difficulté globale avec ce type de méthode est que la fonction a une dépendance non linéaire à l'énergie. Par conséquent, avant de résoudre l'équation séculaire qui peut déterminer l'énergie orbitale, cette énergie pour chaque bande doit être déterminée avec précision, dans laquelle certaines approximations ont été faites :

3.4.4.a. Approximation de la densité locale (LDA)

La première vraie fonctionnelle *DFT* qui nous a permis de résoudre ce problème était l'approximation de la densité de spin locale (*LSDA*). Elle est en fait basée sur l'idée de Félix Bloch, qui considère que la statistique de Fermi des gaz électroniques uniformes représente l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

Dans une densité électronique variant lentement», *Kohn et Sham* ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}(\rho(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II-62})$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. À partir des calculs de Monte- Carlo. Notons qu'elle est fonction de r d'où la localité contrairement à l'échange non local dans HF). Dans ce cas, l'idée *LDA* est apparue. L'idée fondamentale d'approximation *LDA* est de considérer le potentiel le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point [26]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange, telle que l'énergie d'échange et la corrélation totale est fonction de [1].

Cette approximation présente un certains inconvénient au niveau des quantités suivante : comme l'énergie de liaison, les paramètres de maille et les longueurs de liaison sont sous-estimés. Dans le but de lever ces erreurs et de les corriger, et au-delà de ceci l'approximation du gradient généralisée résoudre ce problème.

3.4.4.b. l'approximation du gradient généralisée (GGA) [26]

Dans cette approximation ε_{xc} , la densité n'est plus seulement une fonction locale mais dépend également de l'amplitude de son gradient. De plus, *GGA* a plusieurs versions paramétrées, ce qui signifie que certains aspects de la méthode DFT sont perdus. Sa sélection se fait sur la base d'un accord qu'il propose en fonction de son expérience.

La plupart des modifications apportées dans *LDA* découlaient de l'idée de considérer les variations locales de la densité (ρ) à travers son gradient $\nabla(\rho)$ pour tenir compte de l'hétérogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation généralisée du gradient (*GGA*) est fonction de la densité de charge.

Région et son gradient Divers *GGA* existants ont différents choix de fonctions (ρ), $\nabla(\rho)$, d'autre part, *GGA* (approximation généralisée du gradient) donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques et l'éclatement de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition

4. Références

- [1] S. Kouidri Polycopie Méthode de calcul de la structure électronique 2016.
- [2] H. Razafinjanahary, 'Etude théorique des propriétés électroniques des molécules' thèse, 1995
- [3] P. E. Blochl, Projector augmented wave method, Phys. Rev. B 1994 Vol. **50**, N°24.
- [4] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat, 2000.
- [5] W. Koch, M. C. Holthausen, 'A Chemist's Guide to Density Functionnal Theory', Wiley-VCH, Weinheim 2000, ISBN **3** :527-29918-1.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev 1929, **34**: 1293.
- [7] J. C. Slater, Quntaum theory of atomic structure, Vol. II, Section 12 et 17.1, in "Int. Series in pures and Applied Physics"
- [8] D. Vanderbilt, European Winter School, State of the art simulations in electronic structure 2001.
- [9] F. Finocchi, Pseudo-potentiels- Ondes Planes, Ecole Semat 2000.
- [10] D. Vanderbilt, European Winter School : state of the art simulations in electronic structure and total Energy for surface, 2001
- [11] D. J. Singh, Plane Waves. Kluwer Academic Publishers, Boston 1994, ISBN-0-7923-9421-7.
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 1958, **112**: 685.
- [13] J. C. Slater, Phys. Rev. 1959, **116**: 287.
- [14] L. H. Thomas. Proc. Camb. Phil. Soc 1927, **23**: 542.
- [15] E. Fermi. Rend. Accad., Lincei 1927, **6**: 602.
- [16] E. Fermi. Z. Phys, 1928, **48**: 73.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rey. B 1964, **136**: 864
- [18] S. Cottenier, DFT and family of LAPW-methods; a step-by-step introduction, K. U. leuven 2002.
- [19] W. Kohn, L.j. Shan Self-Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. B 1965, **140**: 1133-1138
- [20] J. A. Pople, P.M.W. Gill, G. Jonhson, Kohn-Sham density-functional theory within a finite basic set, Chemical Physics Letters 1992, vol. **199**.
- [21] K. Burke, The ABC of DFT Department of Chimistry, University of California, Irvine 2007, CA 92697.
- [22] M. J. S. Dewar and W. Thied, A Semiempirical Model for the Two-Center Repulsion Integrals in the NDDO Formalism. Theor. Chim. Acta 1997, **46**: 89-104

- [23] Klaus Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, Brazilian Journal of Physics Décembre 2006, vol. **36**.
- [24] F. Nogueira, A. Castro, Miguel A.L. Marques, A Tutorial on Density Functional Theory, A Primer in Density Functional Theory, Second Coimbra School on Computational Physics, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [25] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys 1937 Rev., Vol. **51**.
- [26] L. Heldin, B. I. Lundqvist, Explicit local exchange correlation potentials , J. Phys. C: Solid st. Phys 1971, Vol **4**.

Chapitre



Résultats et discussions





Résultats et discussions

Plan du chapitre

1. Introduction

2. Les étapes suivi lors de a résolution numérique par DFT

2.1. Les étapes nécessaires de calcul

3. Optimisation de l'énergie totale

3.1 Energie Cohésive

3.2 Propriétés électroniques

3.2.1 La Structure de Bande et la densité d'état

3.2.1.1 La Structure électronique

a- Le composé binaire

b- Le composé ternaire

3.3.2 Densité de charge

3.4 Propriétés Optiques

3.4.1 Les constants Optiques

3.4.2 Fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$

3.4.2.1 La Partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

3.4.2.2 La Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$

3.4.3 Coefficient d'absorption

3.4.5 L'indice de réfraction et extinction

3.4.6 La réflectivité

3.4.7 La fonction EELS

4. Références

1. Introduction

Dans ce travail, nous allons présenter tous nos résultats trouvés après un calcul numérique bien précis basé sur un code appelé *wien2K* élaboré par les meilleurs savants *Kohn* et ses collaborateurs *Blaha* et al. Inspiré par une théorie dite fonctionnelle de la densité se repose sur la fameuse équation de *Kohn et Sham*.

Bien que cette partie est la plus fructueuse de notre travail, vue les titres qu'elle contient. Elle présente tous nos résultats déduits à partir de la résolution de l'équation de *Kohn et Sham* tout en suivant deux axes : un axe spécifique pour la détermination de la structure électronique et l'autre consacré aux propriétés optiques d'une famille nommée chalcogénure d'antimoine tout en incluant le composé binaire Tl_2S . Ces deux caractéristiques nous permettent d'établir une hiérarchie entre les différentes propriétés de ces composés ainsi que sur le caractère semi-conducteur de tel ou tel composé.

Vue la complexité des structures cristallographiques de ces chalcogénures d'antimoine et vu le problème de temps d'exécution, la résolution numérique de l'équation de *Kohn et Sham* reste toujours la meilleure méthode qui donne de bons résultats proches des données expérimentales. Nous en précisons au-dessous :

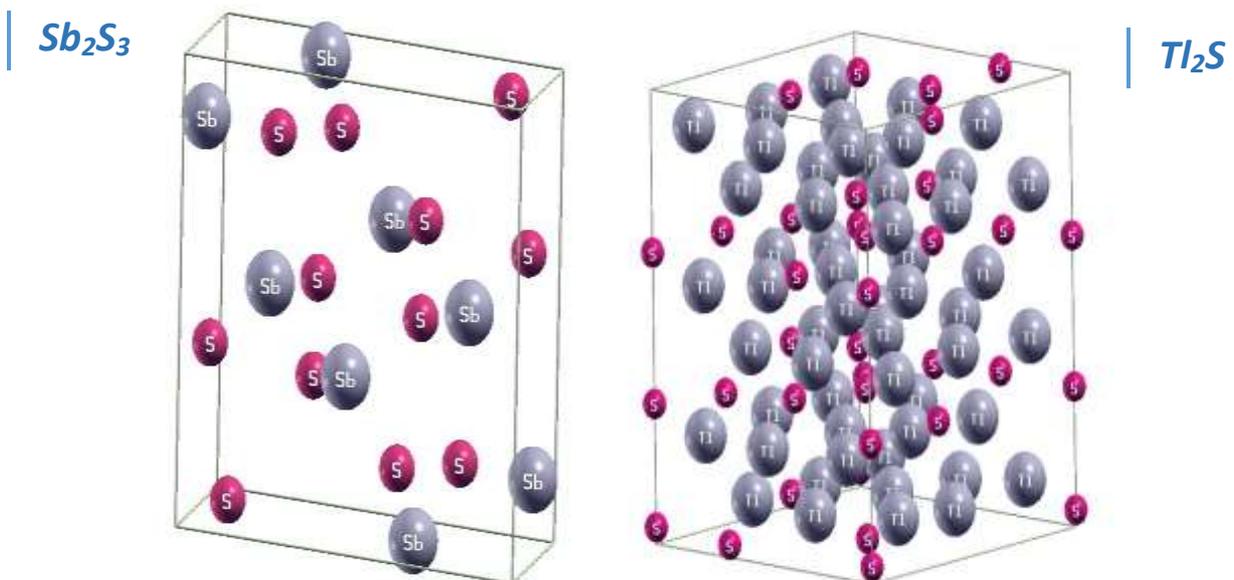


Figure III-1 : Structure cristalline des composés binaires Sb_2S_3 et Tl_2S réalisée par XCRYSDEN.

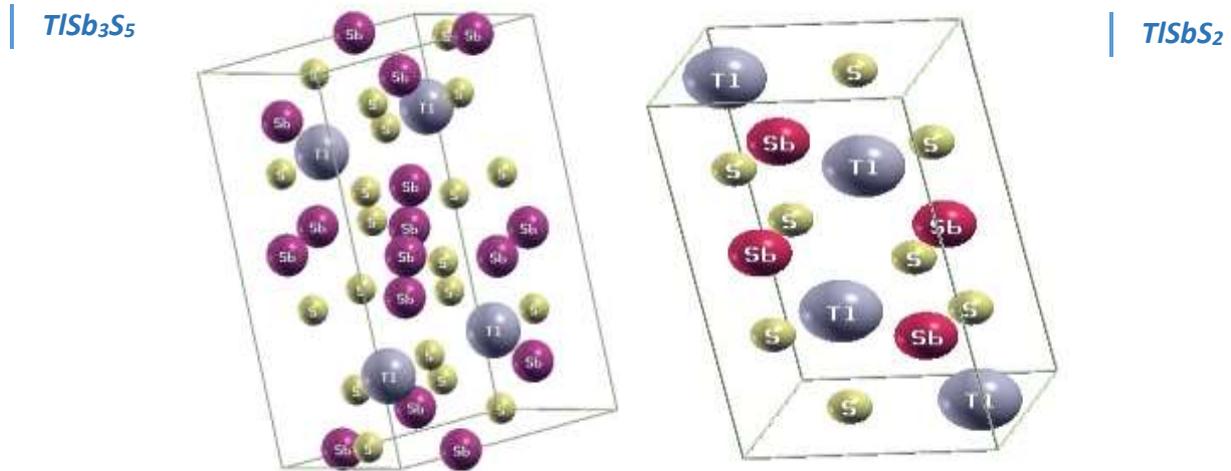


Figure III-2 : Structure cristalline des composés ternaires $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ réalisée par XCRYSDEN.

2. Les étapes suivi lors de a résolution numérique par DFT

Les équations de *Kohn et Sham* vue précédemment au chapitre II se résous d'une manière itérative dans un code appelé *wien2K* basé sur la méthode *Full-Potential Linearized Augmente Plane Wave (FP-LAPW)*. Alors en partant d'une densité initiale connue, Une série de programme seront exécuté de manière self consistant via les étapes suivantes.

2.1. Les étapes nécessaires de calcul

wien2K est un code basé sur la méthode *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW)*, qui permet d'étudier un cristal infini et périodique. Les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul self consistant en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densité atomique, le code va donc exécuter une série de programme pour converger de façon auto-cohérent. Tout d'abord les différents potentiels vont être générer à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'onde plane augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code déterminé 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 par type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé de spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés

indépendamment pour chaque type de spin). Les paramètres essentiels sont R_{max} et K_{max} qui correspondent au produit entre le petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de Kr . Les vecteurs Kr qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Les paramètres R_{max} et K_{max} permet donc de définir la taille de la base ce qui conduit à un échantillonnage de la première zone de Brillouin [36].

Finalement nous testons l'auto cohérence des résultats trouvés lorsqu'on passe d'une itération i à une itération $(i+1)$ toute en suivant un critère de convergence. Si ce critère n'est pas satisfait on recalcule la nouvelle densité électronique pour une bonne précision nous en dresserons l'organigramme suivit dans a figure III-1.

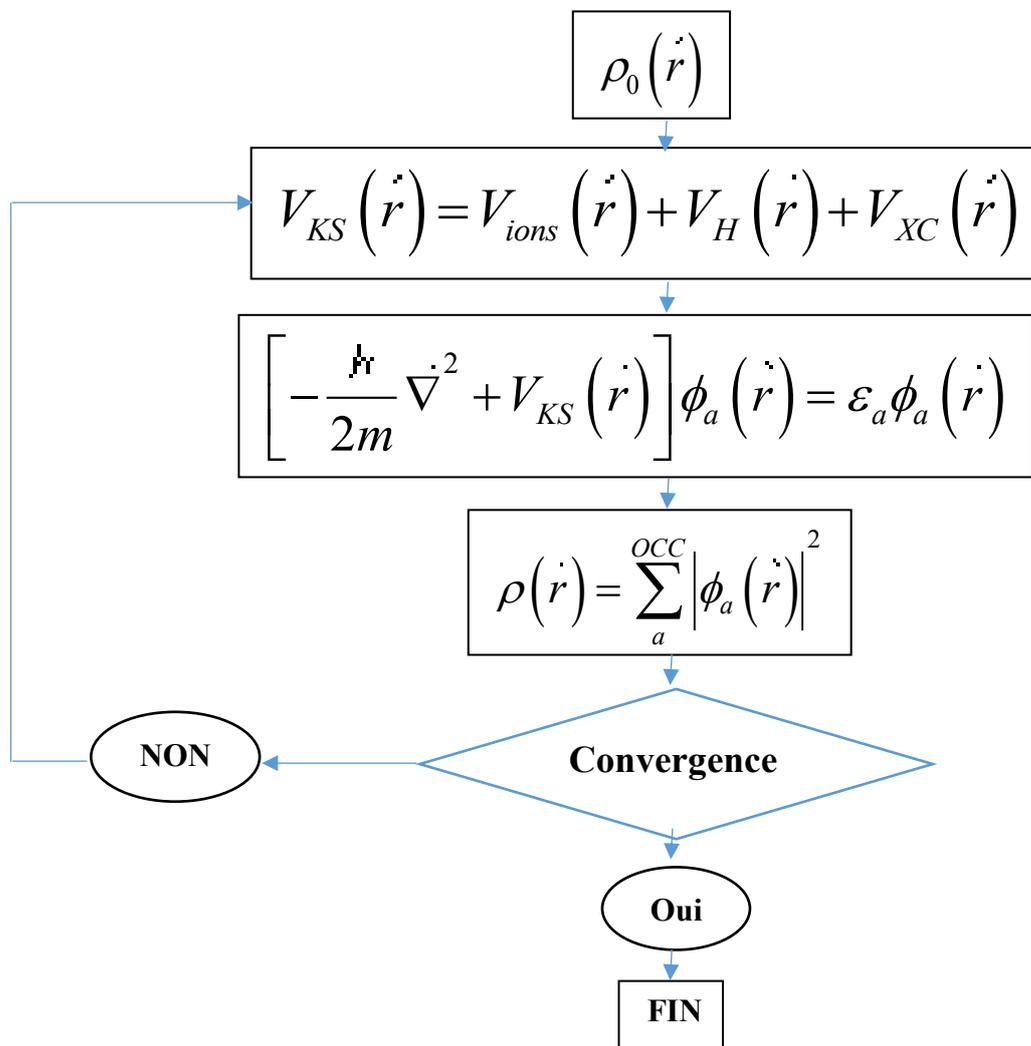


Figure III-3 : Processus itératif utilisé pour la résolution numérique des équations de Kohn et Sham

Il faut noter ici que bien que la résolution de l'équation de Kohn et Sham utilise dans sa démarche une base mixte constituée par les ondes planes et les orbitales atomiques dans la

zone interstitielle la convergence est atteinte suivant le choix d'un bon échantonnage et le bon choix des rayons du Muffin-Tin de chaque atome composant le matériau à étudier. Les tableaux III-1 et III-2 reportent nos valeurs des rayons de Muffin-Tin utilisés pour chaque atome constituant le composé ainsi que l'échantonnage de nos vecteurs d'onde utilisés.

Tableau III-1. Les valeurs des rayons de Muffin-Tin utilisés lors du calcul numérique pour chaque atome constituant le composé.

Composé	Sb_2S_3	Tl_2S	$TlSb_3S_5$	$TlSbS_2$
Les valeurs de $R_{MT} (\text{Å})$	$Sb : 2.3$	$Tl : 2.5$	$Tl : 2.5$	$Tl : 2.5$
	$S : 1.8$	$S : 2.3$	$Sb : 2$	$Sb : 2.3$
			$S : 1.8$	$S : 1.83$

Tableau III-2. Les valeurs des Kpoints et l'énergie de coupure et de convergence utilisés dans le calcul

Composé	Sb_2S_3	Tl_2S	$TlSb_3S_5$	$TlSbS_2$
k-points	72	163	126	400
L'énergie de coupure (Ry)	-6	-6	-6	-6
l'énergie de convergence(Ry)	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}

Avant de procéder nous allons présenter la structure cristalline de tous nos composés pour pouvoir mieux préciser les différentes longueurs de liaison entre les atomes mis en jeu.

Cette structure repose sur les données suivantes les positions atomiques de chaque atome mis en jeu, le groupe spatial, la multiplicité z ainsi que les angles inspirés des données expérimentales.

De toute façon le tableau III-3 évalue les valeurs des positions atomiques, la multiplicité z ainsi que le groupe spatial.

Tableau III-3. Position atomique, constante de réseau et groupe spatial de Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$ et $TlSb_3S_5$

Composés	Atomes	x	Y	Z	Espace Groupe	Z multiplicité	Angles		
							α	β	γ
Tl_2S	Tl1	0.1275	0.2030	0.9219	R3m	27	90	90	120
	Tl2	0.3333	0.6667	0.9745					
	S1	0.3333	0.6667	0.0000					
Sb_2S_3	Sb1	0.5293	0.2500	0.1739	Pnma	4	90	90	90
	Sb2	0.3505	0.2500	0.5360					
	S1	0.7079	0.2500	0.3083					
	S2	0.4503	0.7500	0.3769					
	S3	0.6251	0.7500	0.0614					
$TlSbS_2$	Tl1	0.5616	0.3084	0.6619	P1	4	101.34	98.39	103.21
	Sb1	0.5960	0.2136	0.1583					
	S1	0.4120	0.8200	0.0956					
	S2	0.6320	0.2210	0.3806					
$TlSb_3S_5$	Tl1	0.0037	0.2293	0.0348	P21/c	6	90	90	113.55
	Sb1	0.5219	0.0960	0.3890					
	Sb2	0.0	0.0061	0.2799					
	Sb3	0.4939	0.3680	0.4330					
	S1	0.2205	0.4387	0.1071					
	S2	0.7779	0.3750	0.1664					
	S3	0.3107	0.2710	0.8918					
	S4	0.7025	0.1621	0.2416					
S5	0.2493	0.0527	0.0064						

3. Optimisation de l'énergie totale

3.1 Propriétés structurales

Comme son nom indique le processus d'optimisation de l'énergie totale du système repose sur le paramètre de réseau, le module de compressibilité B (Bulk-modulus) et de sa dérivée B' par rapport à la pression. Nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau en effet $\left\langle a, b, c, \frac{c}{a}, \frac{b}{a} \right\rangle$, le volume V au voisinage du paramètre expérimental a_0 de la maille unitaire.

Nous avons calculé l'énergie totale d'une maille unitaire de nos composés binaires et ternaires lorsqu'on lui impose différents volumes. La relation entre ces deux grandeurs est décrite par l'équation d'état de Murnaghan

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

E_0 : est l'énergie totale.

B_0 : désigne le module de compressibilité. Il est donné selon l'équation suivante

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (\text{III.2})$$

Il permet de quantifier la déformation de n'importe quel composé en particulier nos cas à étudier lorsqu'ils sont soumis à une compression uniforme.

V_0 : est le volume à l'équilibre.

B' : est la dérivée du module de compressibilité fonction de la pression P. La pression qu'il faudrait appliquer au composé afin d'obtenir de tels volumes correspond à la dérivée de l'énergie totale par rapport au volume selon cette expression

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (\text{III.3})$$

En injectant III-3 dans III-2 nous obtenons :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III.4})$$

et

$$B' = V \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (\text{III.5})$$

L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume, au sein de différentes structures de nos composés totalement relaxées, est représentée dans la figure III.3. Nous pouvons constater que la structure de Tl2S présente l'énergie la plus basse. Il s'agit donc bien de la structure

Fondamentale du Tl_2S , sous laquelle le composé se cristallise à température ambiante. *A contrario*, les autres composés ont la plus haute en énergie.

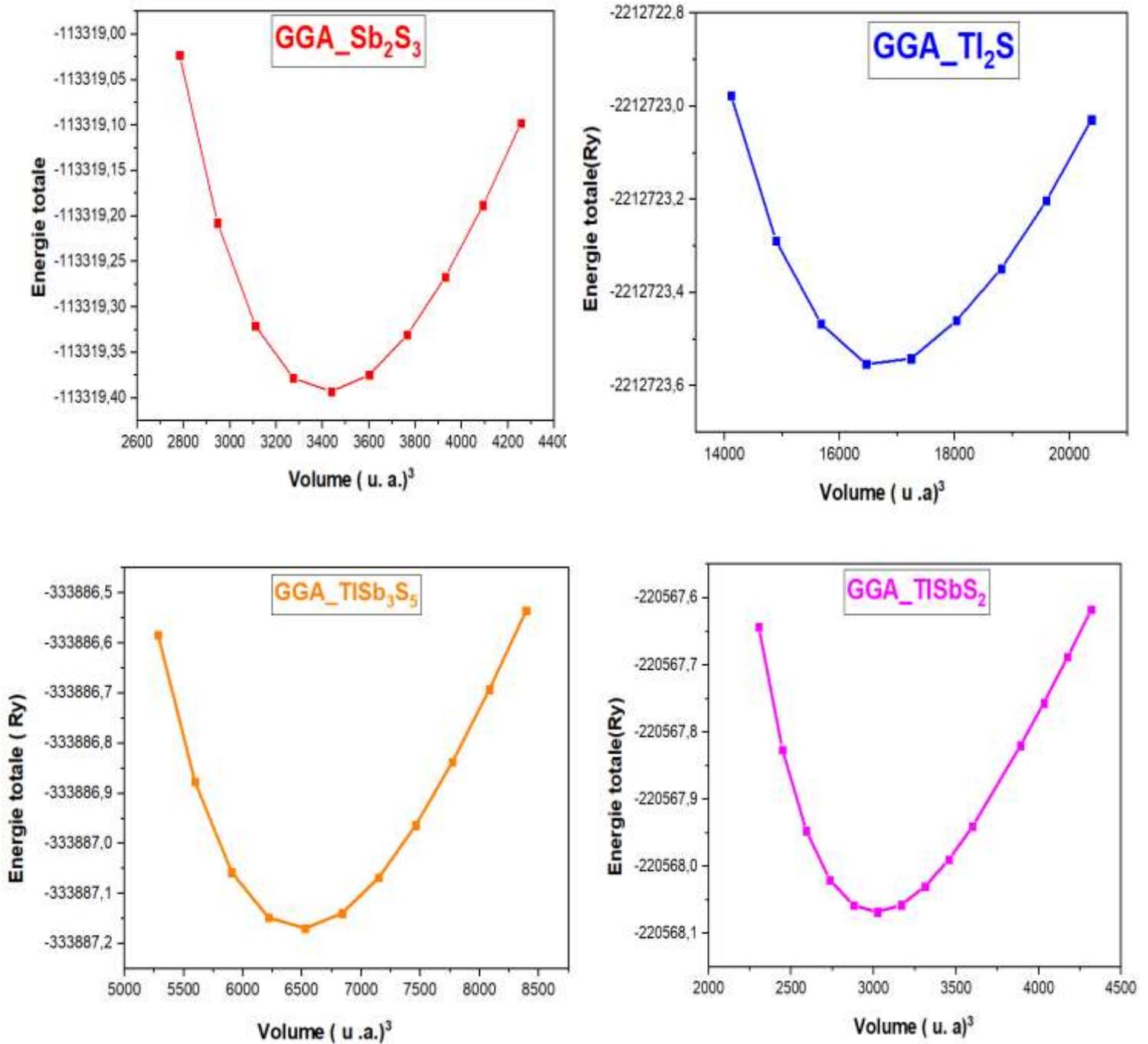


Figure III-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ via l'approximation GGA.

Ceci est bien clair par le calcul des minimum inspires par ces courbes qui se répartissent via la transformation suivante en partant de Tl_2S vers Sb_2S_3 en passant par $TlSb_3S_5$, $TlSbS_2$. Les modules de compressibilité ont été calculés pour chaque phase et figurent également dans le tableau III-4 ce dernier récapitule les valeurs trouvées via l'utilisation des équations écrite au-dessus.

Tableau III-4. Les paramètres de réseau d'équilibre calculés (a, b et c), le module de masse (B) et la dérivée de pression du module de masse (B') ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales pour les composés Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$ et $TlSb_3S_5$

Paramètres	Composés							
	Sb_2S_3		Tl_2S		$TlSbS_2$		$TlSb_3S_5$	
	Notre travail	Autre travail	Notre travail	Autre travail	Notre travail	Autre travail	Notre travail	Autre travail
Constantes de réseau (a)	11.32 ^[35]	11.27 ^[8]	12.13 ^[35]	12.15 ^[23] 12.148 ^[19]	6.121 ^[35]	6.123 ^[17] 6.123 ^[25]	7.223 ^[35]	7.225 ^[33]
Constantes de réseau (b)	3.83 ^[35]	3.84 ^[8]	12.13 ^[35]	12.15 ^[23] 12.148 ^[19]	6.296 ^[35]	6.293 ^[17] 6.293 ^[25]	15.51 ^[35]	15.547 ^[33]
Constantes de réseau (c)	11.23 ^[35]	11.29 ^[8]	18.18 ^[35]	18.19 ^[23] 18.183 ^[19]	11.381 ^[35]	11.383 ^[17] 11.383 ^[17]	8.92 ^[35]	8.946 ^[33]
Module de compressibilité (B(GPa))	73.636 ^[35]	71.62 ^[12]	29.087 ^[35]		53.722 ^[35]		46.070 ^[35]	
Dérivée du Module de compressibilité (Bp)	4.3473 ^[35]	5.00 ^[12]	4.6271 ^[35]		4.4643 ^[35]		4.3214 ^[35]	
Énergie cohésive E_{Coh} (eV/atom)	-4,658 ^[35]		-10.911 ^[35]		-2.813 ^[35]		-4,857 ^[35]	

Il est bien connu que d'après analyse que nos résultats trouves sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales [8, 12, 17, 19, 23, 25].

3.2 L'énergie Cohésive

Passons maintenant à la détermination de l'énergie de cohésive de chaque composé du fait qu'elle joue un rôle essentiel dans sa formation ou sa destruction. Elle se définit comme étant l'énergie nécessaire pour briser les atomes du solide en espèces atomique isolées. Elle est donnée par

$$E_{coh} = E_{solide} - \sum_A E_A^{isolated} \quad (\text{III.6})$$

Où A représenté les différents atomes qui constituent le solide.

Il est bien connu que pour isolants et les semi-conducteurs, cette énergie est très élevée vis à vis les gaz.

Pour notre cas l'équation III-6 se résume à

$$\Delta E_{coh} = E_{tot}^{TlxSbySz} - [val.xE_{Tl} + val.yE_{Sb} + val.zE_S] \quad (\text{III.7})$$

Où E_{tot} : énergie totale.

E_{Tl}, E_{Sb}, E_S : Les énergies totale des atomes de thallium Tl , d'antimoine Sb et de soufre S .

Après un calcul judicieux l'équation III-7 donne les valeurs suivantes $-4.658eV, -10.911eV, -2.813eV, et -4.857eV$ pour $Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ respectivement.

3.3 Propriétés électroniques

La connaissance des propriétés électroniques de chaque composé présente une tâche très importante du fait qu'elle nous permettra de nous s'informer sur le caractère semi-conducteur isolant ou conducteur.

Elle est déduite à partir des résultats trouves par l'organigramme de calcul présente au-dessus voir Figure III-1. Elle serait plus performante avec l'utilisation de approximation du gradient conjugué GGA . Mathématiquement elle repose sur le processus des formes géométriques accessibles pour minimiser l'erreur quadratique entre la valeur calculé et la valeur observe ou

les fonctionnelles telle que l'énergie etc...se révèlent très efficaces. Elle se résume sur la détermination de la structure électronique c'est à dire la structure de bande et la densité d'état.

3.3.1 La structure de bande et la densité d'état

Le calcul de la structure de bande et la densité d'état se repose sur le choix de meilleurs rayon de $M.F R_{MT}$ ainsi que les transitions électroniques aux points de haute symétrie que ce soit direct ou indirecte.

Les figures (III.5a, III.6a, III.7a, III.8a) montrent les courbes des structures de bande calculées le long des directions et plus précisément aux points de haute symétrie pour les composés binaire et leurs alliages ternaire correspondant $Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5, TlSbS_2$ et les figures (III.5b, III.6b, III.7b, III.8b) représentent la projection de leurs densités d'états totales et partielles des atomes mis en jeu aux axes des énergies dans ces composés. Dans un premier temps, nous commençons par discuter les composés binaires puis dans le second nous passerons aux composés ternaires.

3.3.1.1 La Structure électronique

a- Les composés binaires

Nous discutons figure par figure, alors commençons par la figure (III.5a) qui illustre la structure de bande et la densité totale et partielle projetés suivant la direction de symétrie S, Y, Γ, S et R .

Le composé binaire Sb_2S_3 est caractérisé par une bande interdite (gap), qui sépare les états occupés des états vides. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point (Γ) et au point Y d où un gap indirecte de $1.78eV$. Nos résultats sont typologiquement similaires à ceux publiés précédemment [5-9]. La bande de valence est constituée de deux parties dont la première est située dans le domaine énergétique $[-14.0eV, -12.0eV]$ de largeur $2.0eV$ au point (Γ). Elle est constituée par les états associés à $S(3s)$, résultant principalement de l'interaction de type $ss\sigma$. La seconde partie est comprise entre $[-5.20eV, 0.00eV]$ de largeur $5.2eV$ au point (Γ). Elle est formée principalement par les états $Sb(5p)$ et $S(3p)$ qui s'interagissent en donnant naissance à une interaction de type $pp\pi$.

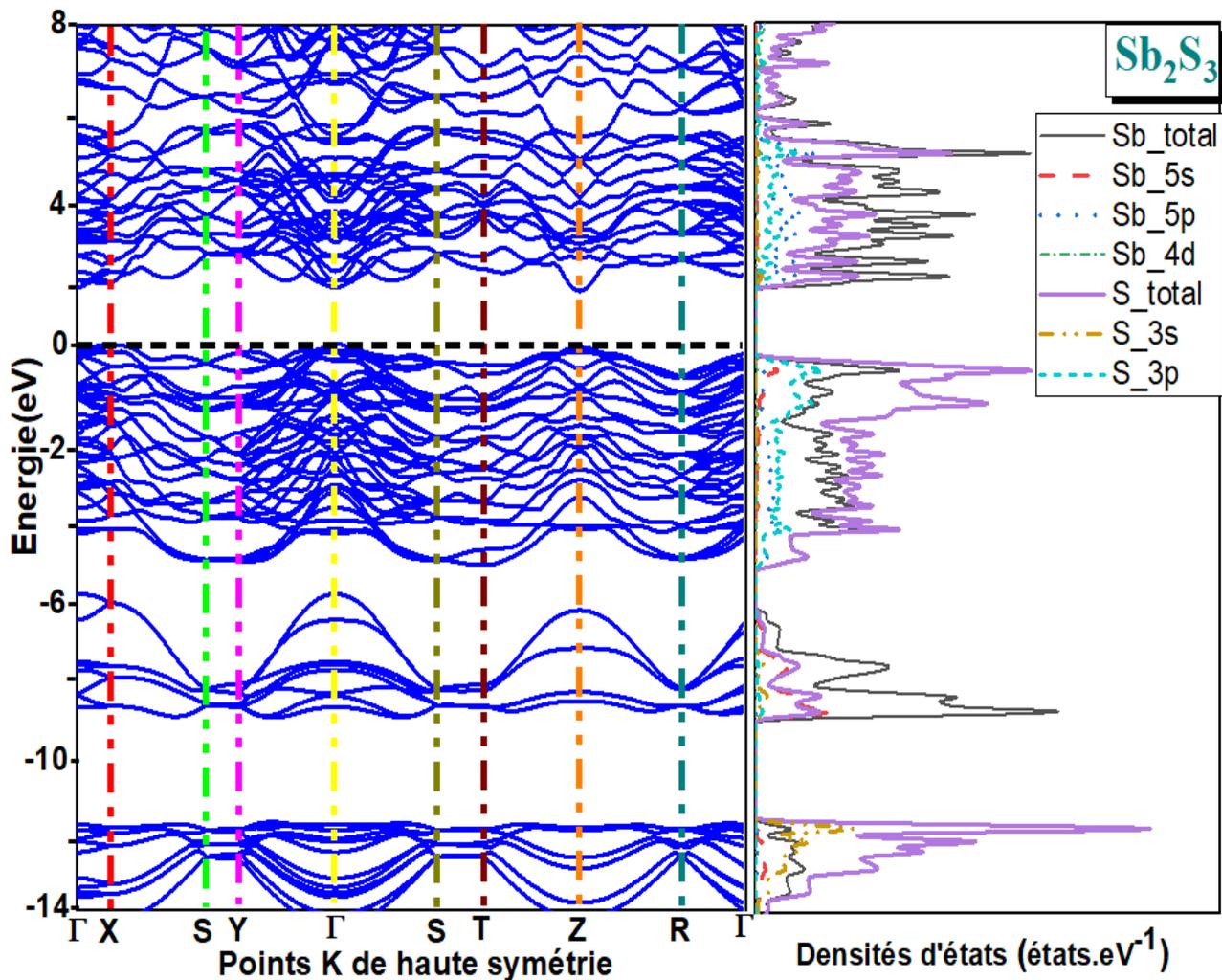


Figure III-5 : La Structure de bandes, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé Sb_2S_3 en utilisant l'approximation GGA.

La bande de conduction est principalement formé par les états $Sb(5p)$ dont la largeur varie suivant la variation des différents points de haute symétrie.

La figure (III.6a) montre l'évolution des structures électroniques du composé Tl_2S . Le haut de la bande de valence est au point (Γ) par contre le bas de conduction est en (M) ce qui conduit à un gap indirect de $1.08eV$.

La bande de valence est composée de trois parties dont la première partie est située dans le domaine d'énergie $[-13.0eV, -13.40eV]$ de largeur $0.4eV$ au point (A). Elle est formée principalement par les états $S(3s)$ et $Tl(5d)$.

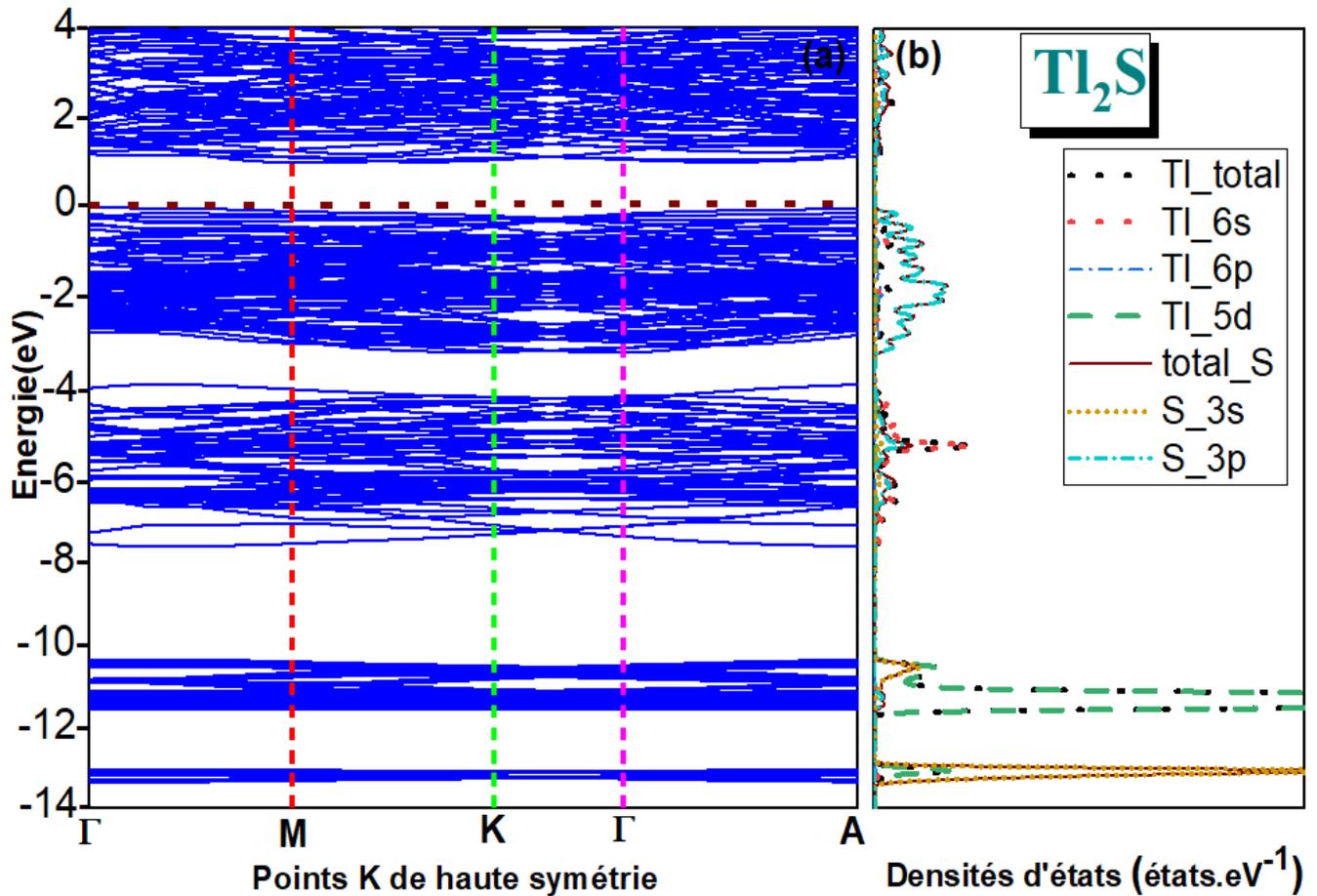


Figure III-6 : La Structure de bande, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé Tl_2S en utilisant l'approximation GGA.

La deuxième partie est située dans le domaine d'énergie $[-10.40eV, -11.50eV]$ de largeur $1.10eV$. Elle est constituée par les états $Tl(5d)$ et $S(3s)$ qui interagissent via l'interaction $ss\sigma$. La troisième partie est dans une gamme d'énergie $[-3.0eV, 0.0eV]$ de largeur $3.0eV$ au point K . Elle est formée de par des états $Tl(6s)$ en faible concentration et des états $S(3p)$ en forte quantité en donnant naissance à une interaction de type $pp\pi$.

La bande de conduction est formé par les états $Tl(6p)$ dont sa largeur varie via les directions des point de haute symétrie.

b- Les composés ternaires

Arrivant aux composés ternaires $TlSbS_2$, $TlSb_3S_5$.

En partant de $TlSbS_2$ nous remarquons que la bande de valence la plus proche du niveau de Fermi montre un fort caractère p provenant des états $S(3p)$ et $Sb(5p)$ qui s'étend sur une largeur de l'ordre de 3.60eV . Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au point X et par conséquent un gap direct de l'ordre de 1.62eV . La bande de conduction est dominée par les états $Tl\ 6p$ voir Figure III.7.

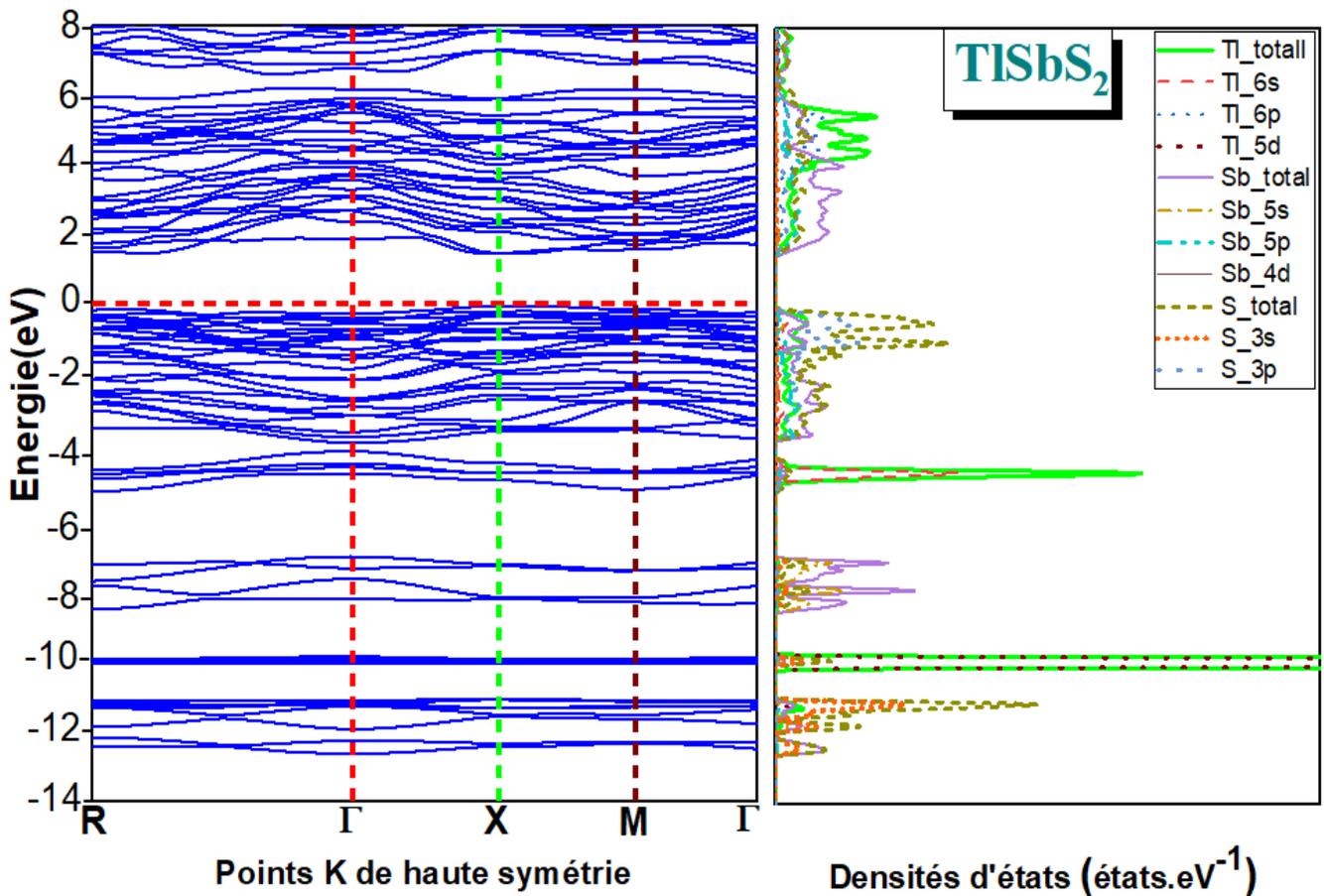


Figure III-7 : La Structure de bande, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé $TlSbS_2$ en utilisant l'approximation GGA.

Enfin pour le composé ternaire $TlSb_3S_5$, la bande d'énergie (entre -5.30 et 0.00eV) est appelé 'minimum' de la bande valence' provenant toujours des états du soufre. Ces états de valence situés entre $-5,30\text{eV}$ et le niveau de Fermi sont essentiellement composés d'états $S(3p)$ qui interagissent avec des orbitales Sb .

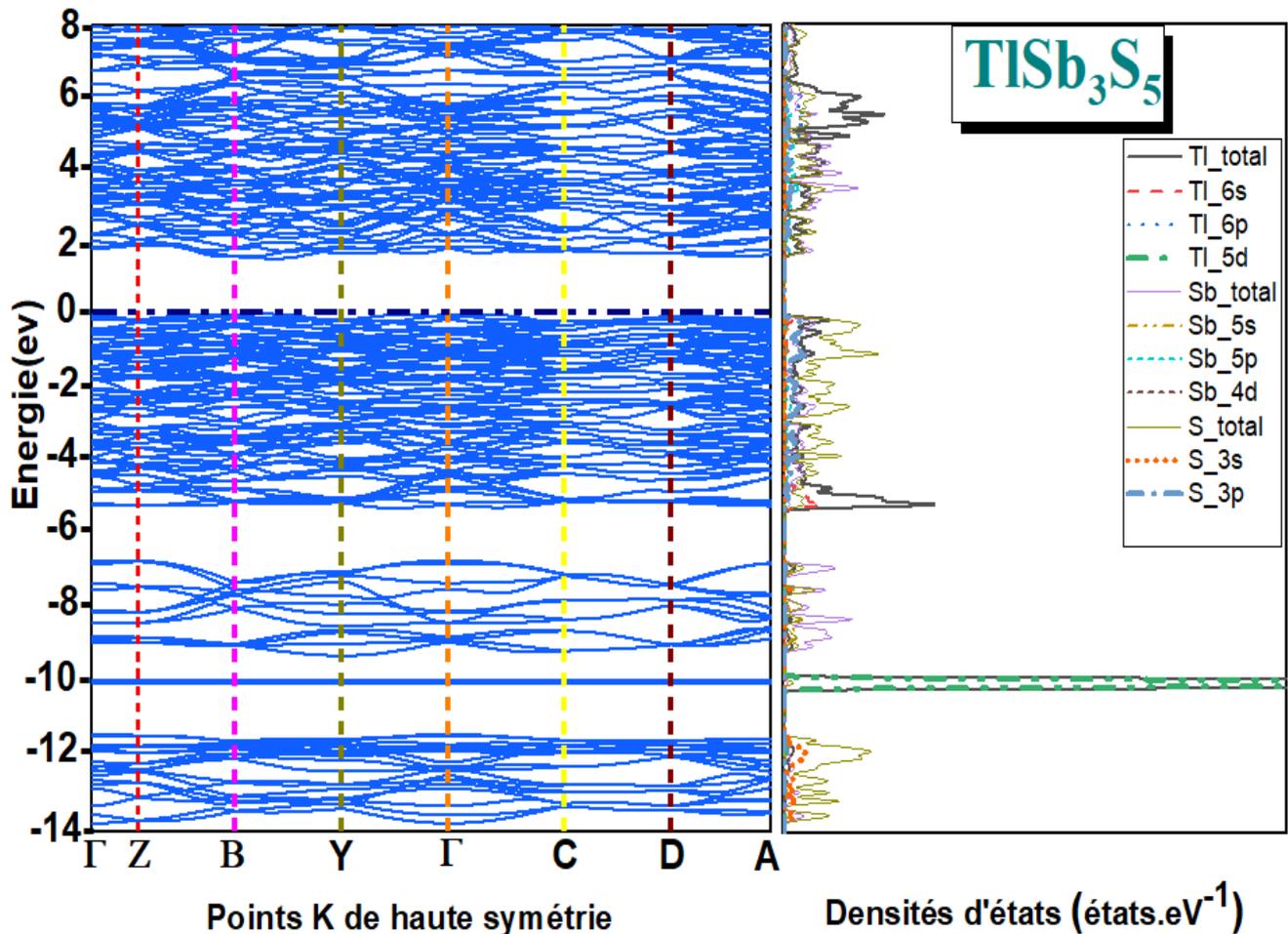


Figure III-8 : La Structure de bande, la densité d'états calculée pour une direction haute symétrie du composé $TlSb_3S_5$ en utilisant l'approximation GGA.

La figure (III.8) donne ce que nous avons envie de le discuter à propos de $TlSb_3S_5$.

Le maximum de la bande valence se situe au point (Γ) et le minimum de la bande de conduction se situe au point (B). En donnant un gap indirecte ($\Gamma^V \rightarrow B^C$) ; de valeur $1.78eV$.

Sur cette même figure et vue en projection les variations de la densité d'états. Cette densité est caractérisée par des pics dont le plus principal est situé à environ $10eV$, dominé par les états $Tl(5d)$.

La bande de conduction est composée par états $Tl(6p)$ ce qui nous permet de conclure que les bandes de valence et les bande de conduction sont dominée par les orbitales à caractère p . De toute façon notre tableau.III.3 récapitule les différents valeurs de gap d'énergie prédites est calculées par rapport aux valeurs expérimentales. Il est clair que nos résultats sont proche des autres résultats calculées et mesurés par de nombreux auteurs et un bon accord [8-18].

Tableau III-5. Les énergies de gaps prédites (PGE) et calculées (CGE), respectivement, comparées aux énergies expérimentales (EGE).

Composés	Energie de gap (eV)					
	PGE		CGE		EGE	
	Valeur	Direction	Valeur	Direction	Valeur	Direction
<i>Sb₂S₃</i>					1.7 ^[13]	
					1.71 ^[14]	indirect
					1.71 ^[9]	direct
	1.55 ^[10]				1.56 ^[9]	indirect
	1.88 ^[11]	direct			1.76 ^[15]	indirect
	1.79 ^[9]	indirect	1.78 ^[35]	Indirect Γ - Z	1.71 ^[16]	direct
	1.76 ^[12]	direct			1.63 ^[5]	
					1.78 ^[8]	indirect
					1.74 ^[17]	
					1.71 ^[14]	indirect
<i>Tl₂S</i>			1.08 ^[35]	Indirect Γ - M	0.80 ^[18]	Indirect
					0.98 ^[7]	
					0.88 ^[19]	Indirect
<i>TlSbS₂</i>					1.68 ^[21]	
					1.67 ^[22]	direct
	1.73 ^[20]	Direct	1.62 ^[35]	Direct X - X	1.68 ^[23]	
	1.77 ^[17]				1.72 ^[24]	direct
					1.68 ^[24]	indirect
<i>TlSb₃S₅</i>			1.78 ^[35]	Indirect Γ - B	1.70 ^[24]	direct
					1.88 ^[24]	direct
					1.84 ^[24]	Indirect

3.3.2 Densité de charge

Dans l'ordre de mieux comprendre le sens physique cache derrière la dominance des orbitales p du Soufre au niveau de la bande valence et des orbitales à caractère p du Thallium nous présentons la variation de la densité de charge. Cette quantité qui est favorisée par la chimie-physique fournit de nombreuses informations précises sur les liaisons mises en jeu entre les atomes constituant le composé. Cette quantité qui se calcule aussi via la probabilité de trouver un électron de charge "e" dans une région de l'espace permet de nous donner sa fonction d'onde ce Kohn le vrai chimiste et Physicien les a élaborés selon ces deux théorèmes en 1965 via l'expression suivante :

$$\rho_n(r) = \sum_k e |\varphi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{III.14})$$

Où la densité de la charge totale $\rho(r)$ est obtenue en sommant sur tous les états électroniques k occupés de toutes les n bandes par :

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n \quad (\text{III.15})$$

Alors afin de comprendre la nature des interactions liant les atomes au sein des structures de nos composés binaires et ternaires, nous avons tout d'abord calculé les distributions de la densité de charge électronique. La densité de charge des électrons de valence et le transfert de charge sont représentés pour un plan contenant des atomes S , Sb et Tl dans les figures III.10.

Le transfert de charge électronique est obtenu en soustrayant la densité d'ions relatif aux atomes S , Sb et Tl isolés à la densité électronique totale du composé. D'après les figures III.10, il apparaît clairement que l'interaction entre S , Sb et Tl est quasi ionique. En effet, la nature directionnelle de la distribution de la densité de charge entre ces deux atomes témoigne d'une certaine iconicité au sein de la liaison $S-Sb$ et $S-Tl$. L'anisotropie de la répartition de cette densité de charge est bien visible dans ces figures.

Il est bien connu que la présence de cet atome de soufre commun pour chaque composé et sa forte électronégativité laisse le nuage électronique se concentrer proche du soufre que des autres atomes Sb , Tl s'attirent vers l'atome de soufre [7].

Nous remarquons aussi que pour le binaire Sb_2S_3 le centre de gravité du nuage électronique le long de la longueur $Sb-S$ tend vers le soufre que vers le Sb . Cette différence

d'électronégativité entre les deux atomes se calcule via les courbes de contours dans notre cas elle est de 0.60. Cette différence se calcule par la projection des densités de charge de chaque atome sur l'axe des ordonnées ce qui est clair ici c'est que cette différence est faible au fur à mesure qu'on s'approche de l'atome du soufre ce qui justifie bien le rôle important de la présence du soufre. Notons aussi que cette différence est importante lorsque l'antimoine est présent ce qui nous conduit à conclure que aussi la présence de l'antimoine stabilise les interactions.

Bien qu'il existe un autre moyen pour évaluer la nature des différentes liaisons mis en jeu pour cette famille de chalcogénures qui repose sur la règle de Checlikousky et Philips ou ces savants ont joué sur la variation du paramètre R_σ et sur son comportement vis-à-vis la différence d'électronégativité $\Delta\chi$

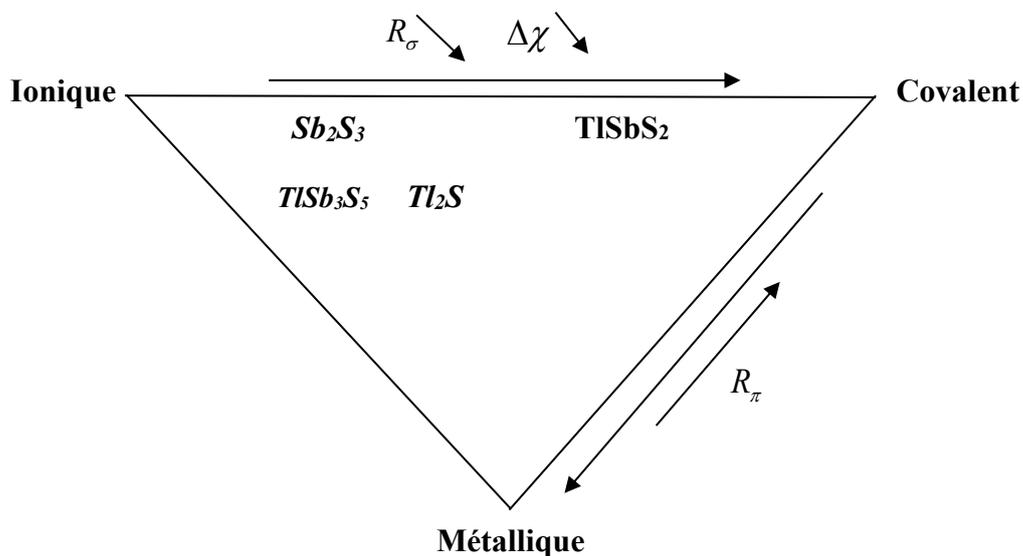


Figure III-9 : Classification de la nature de la liaison chimique des composés



Ce qui est bien justifié via le diagramme illustre sur la figure III.10

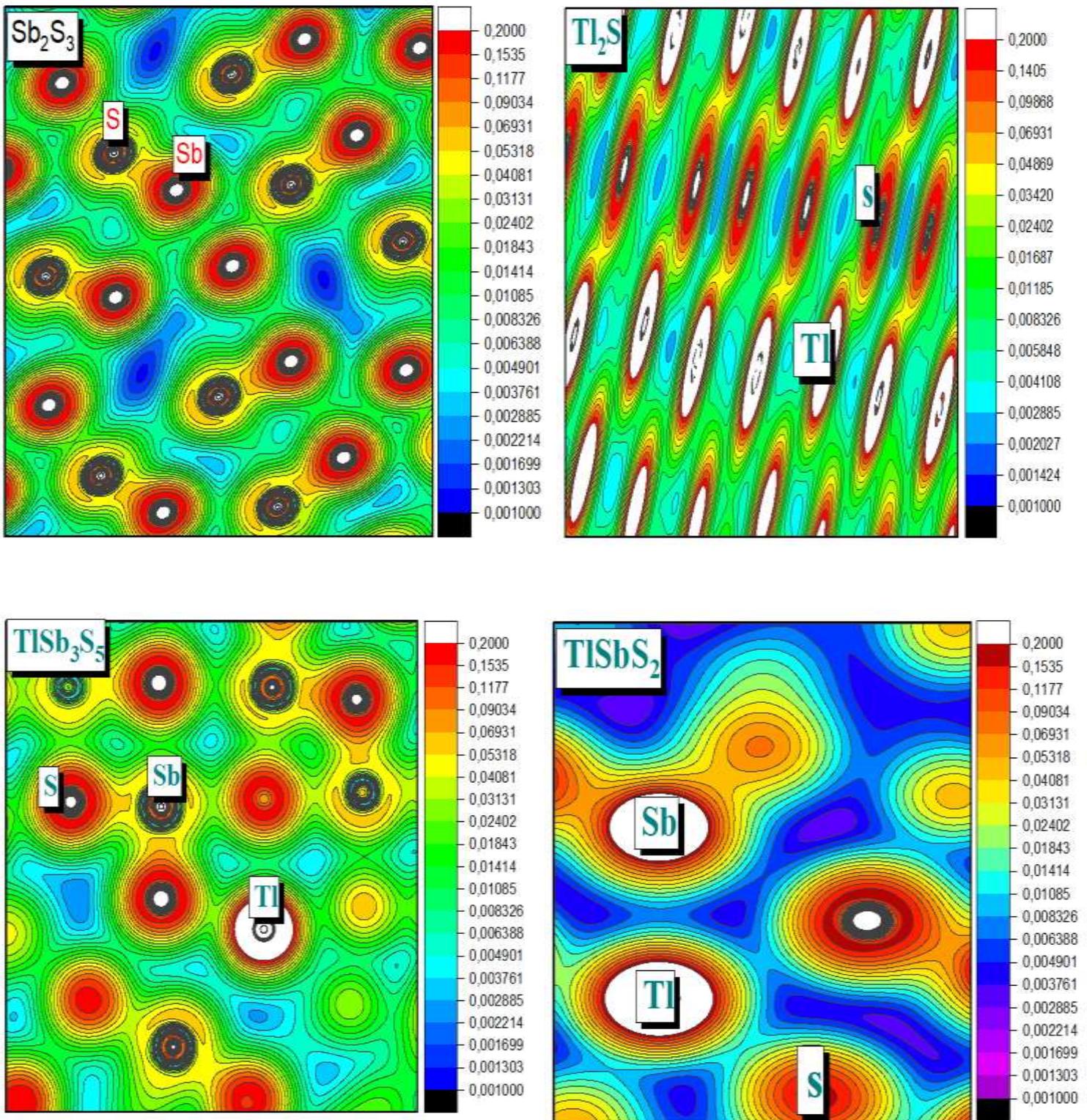


Figure III-10 : Densités de charge des composés Sb_2S_3 (a), Tl_2S (b), $TlSbS_2$ (c), $TlSb_3S_5$ (d) en utilisant l'approximation GGA

3.4 Propriétés Optiques

Afin d'approfondir notre étude des propriétés de nos composés Sb_2S_3 , Tl_2S et leurs ternaires correspondants nous passons aux propriétés optiques. Du fait qu'ils ont une grande importance pour connaître la manière dont la lumière interagit avec ces composés.

D'ailleurs cette propriété est directement liée à la détermination de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Une fonction qui contient toute les informations possibles sur le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction perte d'énergie d'électron (énergie de Loss $L(\omega)$) et qui est à la base de la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction.

Ces paramètres sont dérivés de la fonction diélectrique, et leur description donne l'interaction entre un photon et un électron.

3.4.1 Les constantes Optiques

3.4.1.1 la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$

Cette fonction diélectrique est généralement complexe sa forme est donnée suivant l'expression [26-27]. :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.16})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ son respectivement sa partie réelle et sa partie imaginaire.

Notons ici que $\varepsilon_1(\omega)$ est lié à la polarisation du milieu mais $\varepsilon_2(\omega)$ caractérise l'absorption du matériau. Cependant, elle peut être calculé à partir de l'élément de matrice d'impulsion entre les fonctions d'onde occupées dans les règles de tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue à l'aide de la relation de *Kramers-Kronig* [32]. Leurs expression théoriques sont données par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{vc} \sum_k \left| \int d^3r \psi_{c,k}^{0*}(r) \hat{e} P \psi_{v,k}^0(r) \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \delta(E_c(k) - E_v(k) - \omega) \quad (\text{III.17})$$

Où $\psi_{c,k}$ et $\psi_{v,k}$ sont des fonctions d'onde de bande conduction et de valence, d'énergie $E_c(k)$ et $E_v(k)$ respectivement.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ se calcule via la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par [27]. .

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.18})$$

Le paramètre important de cette fonction $\varepsilon_1(\omega)$ correspond à une fréquence nulle $\varepsilon_1(0)$ appelé constante diélectrique statique (ou seule la contribution des électrons et expliqué par le modèle de Penn qui s'écrit aussi comme [27] :

$$\varepsilon_1(0) = \left(1 + \frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right) \quad (\text{III.19})$$

Où $\hbar \omega_p$ est l'énergie du plasma pour un petit intervalle.

A partir de ce que nous avons mentionnée au-dessus nous déduisons l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte énergie (fonction de Less) via les relations suivants :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.20})$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.21})$$

$$K(\omega) = \left(-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.22})$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (\text{III.23})$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right| \quad (\text{III.24})$$

La figure (III.9b) montre les spectres des parties imaginaires de la fonction diélectrique des composés Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$. A partir de ces courbes nous remarquons que les premiers points critiques de la fonction diélectrique se produit à environ $0.41eV$, $0.48eV$, $0.36eV$ et $0.76eV$ pour Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ respectivement.

Ce point est important car il présente le seuil des transitions entre le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction, transition électronique direct ($\Gamma^V - \Gamma^C$) et ($X^V - X^C$) pour Sb_2S_3 et $TlSbS_2$ respectivement et transition électronique indirecte ($\Gamma^V - M^C$) et ($\Gamma^V - B^C$) pour Tl_2S et $TlSb_3S_5$ respectivement

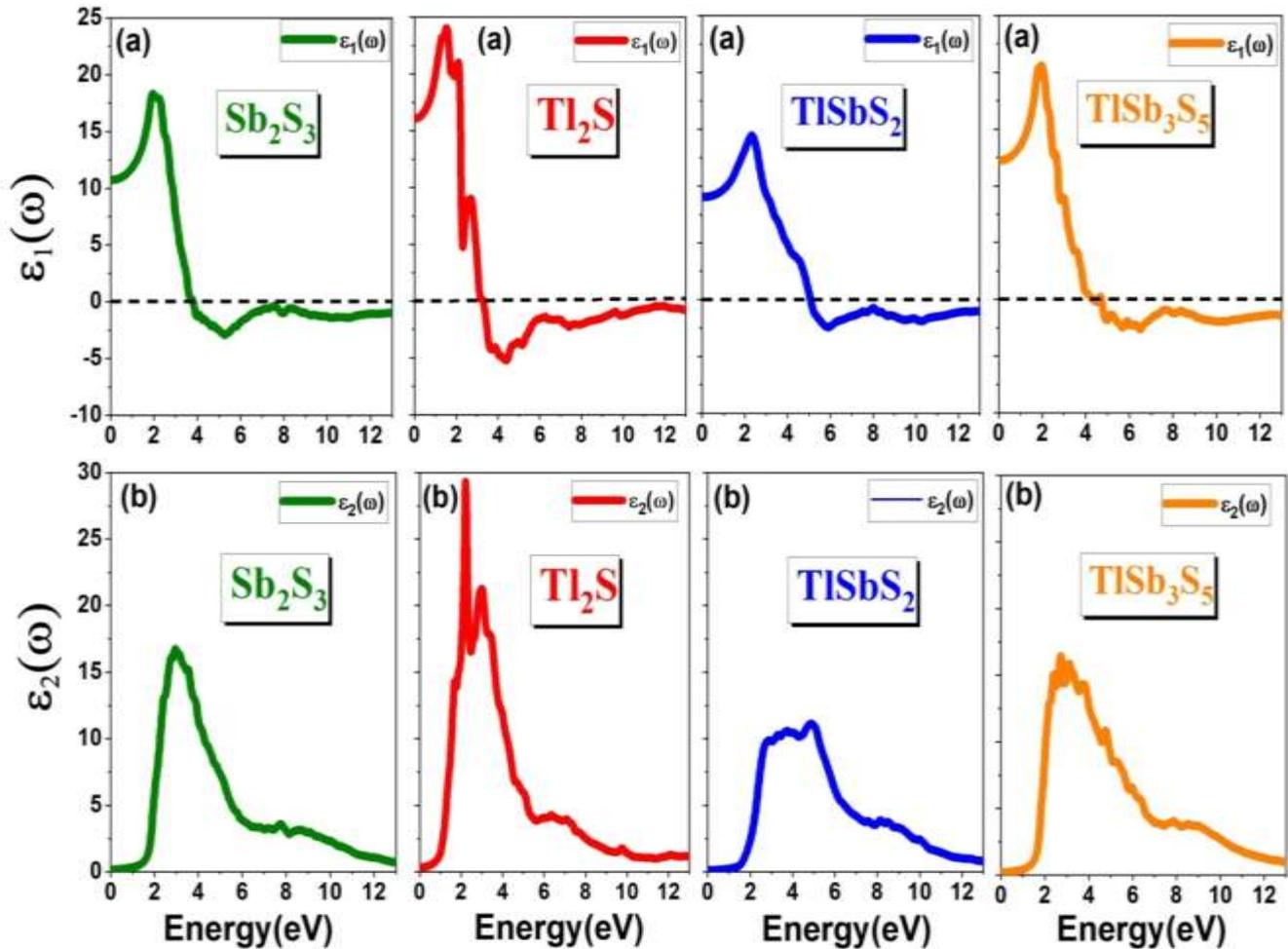


Figure III-11 : Variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et partie réel $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$

Une autre grandeur se calcule via ce que nous avons cité auparavant est la conductivité électrique. Cette quantité qui se traduit comme l'énergie d'excitations ou seuil contribue de manière plus importante à ce seuil et attribue aux transitions inter-bande formés par le transfert d'électrons entre états occupés, dominés par les états $S(3p)$, et les états inoccupés formé par

hybridation des états $Sb(5p)$ et $Tl(6d)$. Elle se résume par l'apparition d'un pic principal situé a $2.91eV, 2.19eV, 2.77eV$ et $4.92eV$ pour les composés $Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ respectivement.

La figure (III.9b) montre l'évolution de la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ relative aux énergies maximales $1.97eV, 1.52eV, 1.95eV$ et $2.35eV$ des composés $Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$

Le tableau (III.3) évalue nos résultats trouves via les équations vue au-dessus.

Tableau III-6. La constante diélectrique statique calculée $\varepsilon_1(0)$, pour les composés $Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$

Composés	$\varepsilon_1(0)$
Tl_2S	16.06
Sb_2S_3	10.72
$TlSbS_2$	9.01
$TlSb_3S_5$	12.21

3.4.1.2 Coefficient d'absorption

Comme premier fruit de ce que nous avons parlé est le coefficient d'absorption. Ce dernier qui est un moyen important d'évaluation des matériaux optoélectroniques, se caractérise par la partie d'énergie absorbée par le solide. Il est également considéré comme un critère de la capacité de la lumière à pénétrer dans un compose avec longueur d'onde spécifique du photon, car le photon absorbé par le matériau solide provoque un saut électronique de l'état occupé dans la bande de valence à l'état vide de la bande conduction.

Il dépend de la nature du compose notamment de sa surface et de la longueur d'onde de la lumière absorbée.

La figure (III.11a) présente les spectres d'absorption de ce fameux fruit en fonction d'énergie de photon incident dans une gamme d'énergie variant dans un intervalle $[0.0eV, 13.0eV]$.

Nous constatons d'après la figure(III.10) que ce coefficient commence à augmenter d'une façon assez accélère et surtout sur la région visible. A partir de ces courbes, on remarque que

les seuils d'absorption fondamentaux commencent répondre à environ $1.65eV$, $0.85eV$, $1.6eV$ et $1.57eV$ compatible avec les valeurs correspondant aux gaps d'énergie pour nos composés Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ respectivement.

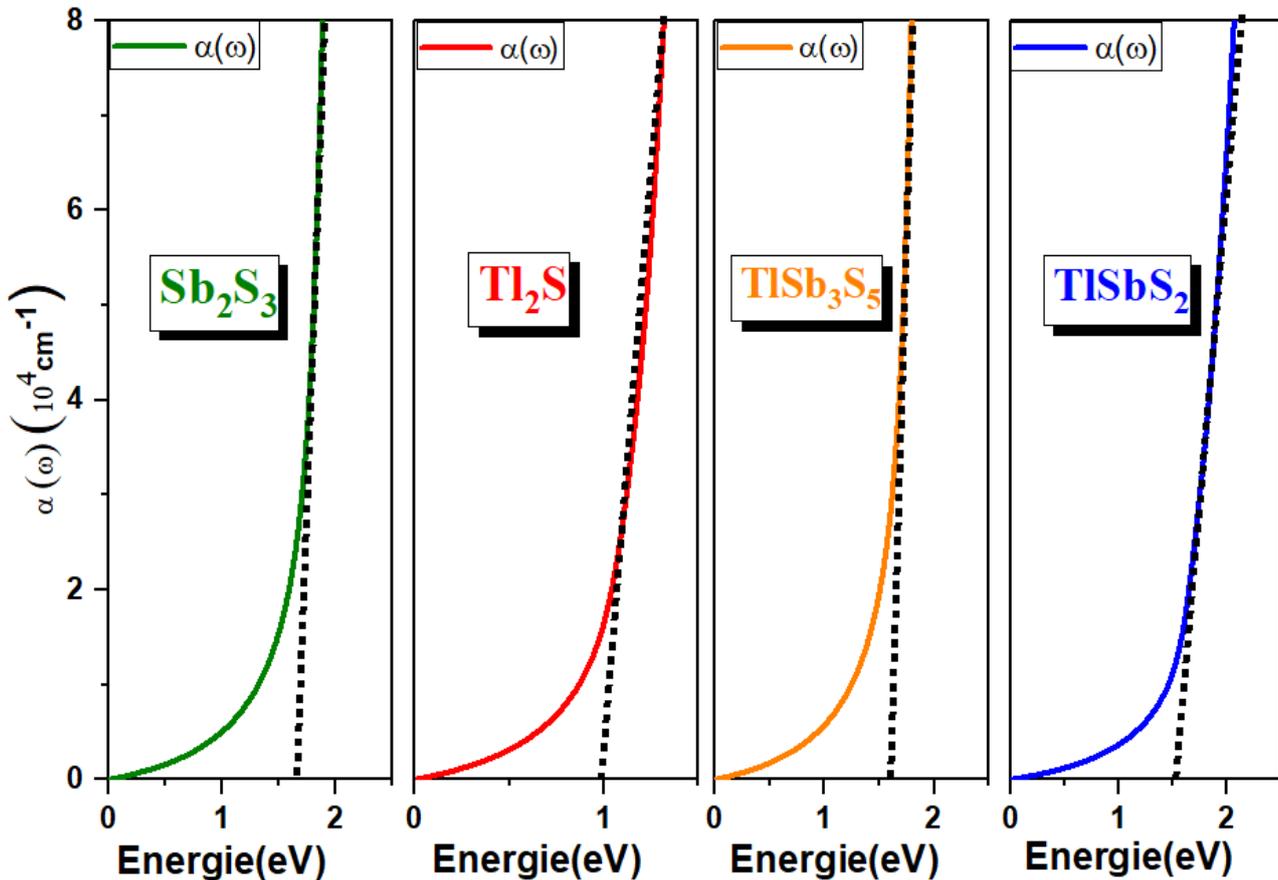


Figure II-12 : Détermination de la bande interdite optique pour les composés Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ en utilisant l'approximation GGA par extrapolation de la région linéaire du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique (eV).

Notons également que l'apparition du premier pic d'absorption pour les valeurs d'énergie $5.15eV$, $2.35eV$, $4.89eV$ et $5.73eV$, est dû à la transition entre les états $S(3p)$ situé en haut de la bande de valence et les états $Tl(6p)$ et $Sb(5p)$ situé en bas de la bande de conduction.

Ce qui conduit à une première absorption en accord avec nos valeurs de gap d'énergie. La deuxième absorption s'observe dans la gamme visible est à $[1.59, 3.26]eV$.

Nos gap optique figurent dans le tableau (III.4) et sont en bon accord avec les data expérimentales [8, 14, 19, 22].

Tableau III-7. Bandes interdites optiques calculées pour les composés Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$

Composes	Gap Optique	
	Notre travail	Autres travaux (Expérimental)
Sb_2S_3	1.65 [35]	1.78 [8]
		1.71 [14]
Tl_2S	0.96 [35]	1.015 [19]
$TlSb_3S_5$	1.6 [35]	/
$TlSbS_2$	1.52 [35]	1.67 [22]

Laissant considères nos composes comme de bon candidat pour la fabrication des dispositifs optoélectronique.

3.4.1.3 L'indice de réfraction et d'extinction

Le deuxième fruit se restreint dans la connaissance de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient $K(\omega)$. En effet, l'évolution de ces paramètres provient de la variation de la fonction d'excitation externe qui dépend aussi de la température de traitement thermique.

Cet indice qui se définit via l'optique géométrique par

$$n(\omega) = \frac{c}{v} \quad \text{(III.26)}$$

Nous donne toute les informations possible sur le pouvoir réfracteur des composes et remplis toute cette information par la détermination d'un autre coefficient appelé coefficient d'extinction.

Ce coefficient qui indique la perte d'énergie du rayonnement électromagnétique traversant un composé complète l'information totale sur le comportement optique exacte de nos composés.

La figure (III.11b) montre la variance de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie qui est quasiment similaire dans la région visible $[1.59eV, 3.26eV]$, Il varie entre $1.91eV$ et $2.2eV$, et dans la région ultraviolette $UV[3.26eV, 12.4eV]$.

Il continue à diminuer pour tous les composés lorsque $n(\omega) = 1$ on dit que le phénomène de réfraction disparaît et que la matière se comporte comme un espace libre à partir de ce minimum $n(\omega) \leq 1$.

Les spectres de ce indice de réfraction montrent que les valeurs de ces composés atteignent une valeur maximale de 4.85, 5.06, 4.65 et 4.28 a des énergies $2.13eV$, $1.58eV$, $2.40eV$ et $2.24eV$ et que valeur statique $n(0)$ est de 3.69, 4.00, 3.47 et 3.25 pour $Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ et respectivement. Pour une bonne précision le tableau III.4 donne les valeurs des dérivées de la partie réelle de la fonction diélectrique ainsi la validation de la relation fondamentale lorsque $(\omega \rightarrow 0)$

$$n(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(0) + \sqrt{\varepsilon_1(0)^2 + \varepsilon_2(0)^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \varepsilon_2(0) = 0 \quad (\text{III.27})$$

Donc :

$$n(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [2\varepsilon_1(0)]^{\frac{1}{2}} = \varepsilon_1^{1/2}(0) \rightarrow n(0) = \varepsilon_1^{1/2}(0) \quad (\text{III.28})$$

La figure III.11 montre l'évolution du coefficient d'extinction $K(\omega)$ qui commence à augmenter une fois qu'on dépasse un seuil égal a $1.65eV$, $0.85eV$, $1.60eV$ et $1.57eV$ pour nos composés $Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$.

Il croît d'une façon monotone dans la région visible jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum pour des énergies $3.52eV, 3.48eV, 3.84eV$ et $4.38eV$ puis diminue en traversant la région ultraviolette UV .

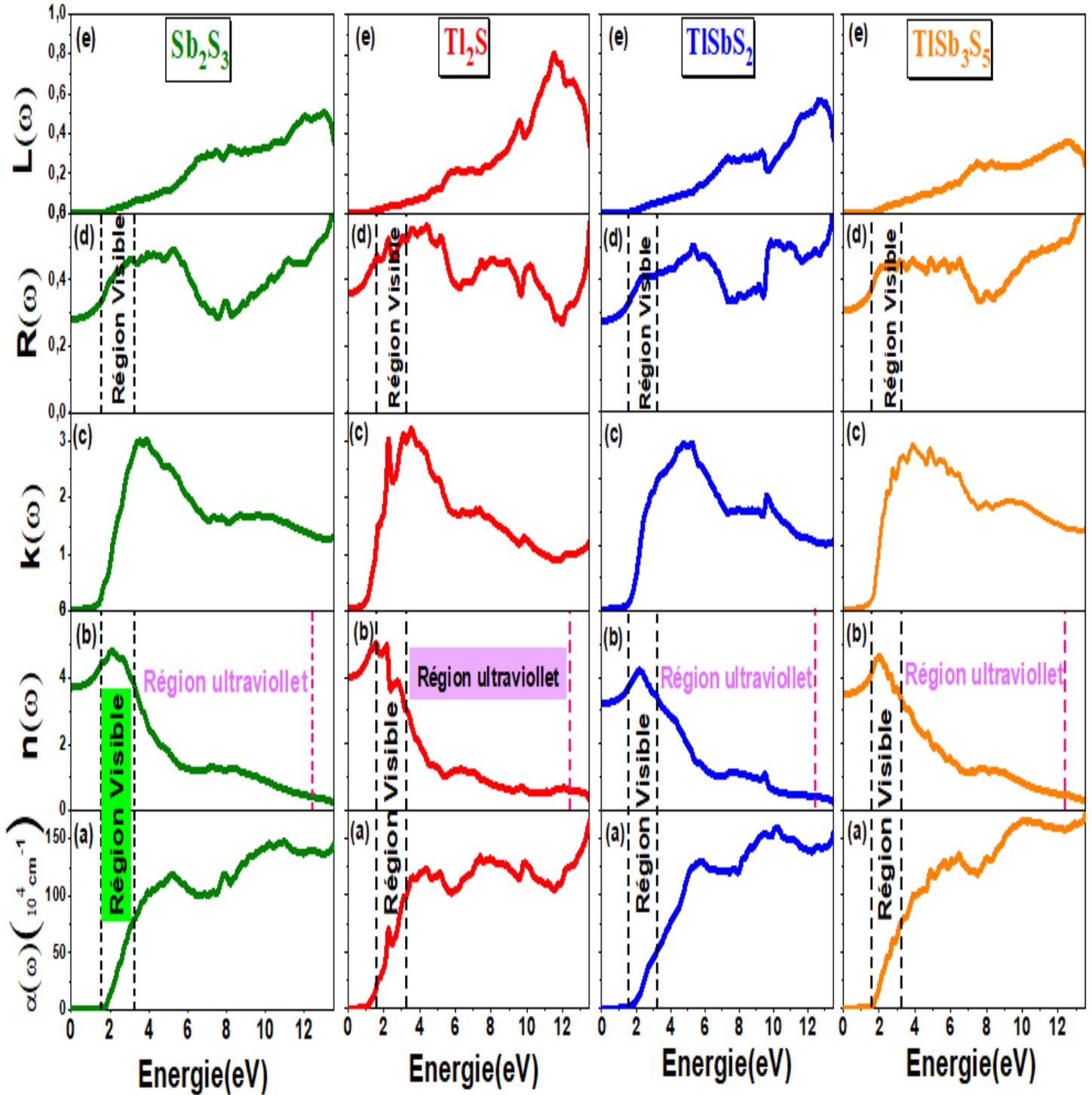


Figure.III-13 : La variation des grandeurs optiques en fonction de l'énergie, (a) le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, (b) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (c) le coefficient d'extinction $k(\omega)$, (d) la réflectivité $R(\omega)$, et (e) perte d'énergie $L(\omega)$ pour les composés

$Sb_2S_3, Tl_2S, TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$

3.4.1.3 La réflectivité $R(\omega)$

Maintenant essayons d'interpréter la réflectivité qui représente un paramètre très important donnant la quantité d'énergie réfléchiée par rapport à l'énergie lumineuse incidente à l'interface d'un composé. Elle est définie par Fresnel comme [27] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.29})$$

La figure (III.11d) montre la variation de son spectre en fonction de l'énergie du photon incidente. Nous remarquons une augmentation à partir d'une faible valeur relative de l'ordre de 28%, 35%, 31% et 27% pour Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$.

Elle est de l'ordre de 35% à 50% dans la région du visible et elle diminue progressivement pour des énergies les plus élevées ce qui traduit un caractère semi-conducteur.

3.4.1.2 La fonction EELS

La fonction Loss $L(\omega)$ est une grandeur importante, qui décrit avec précision l'énergie de perte d'un électron rapide traversant le matériau. Dans ce cas, nous présentons la fonction Loss $L(\omega)$ sur une large gamme d'énergie de photon [0.0eV, 13.5eV], voire la figure (III.11e) nous évaluons ici la fonction Loss en utilisant l'approximation *GGA*.

On remarque que les courbes commencent à augmenter à partir de certaines valeurs d'énergie ces valeurs représentent l'énergie de gap. Les pics qui apparaissent présentant une propriété associée à la résonance plasma provoquée par une oscillation collective des électrons de valence se produisant à la fréquence plasma ω_p [37]

Leurs positions sont situées aux énergies 13.00eV, 11.51eV, 12.61eV et 12.56eV pour Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$ et $TlSbS_2$ respectivement, correspondant aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Le pic de plus haute énergie est défini comme étant l'énergie des plasmons, qui se produit généralement massifs, lorsque la partie imaginaire de fonction diélectrique est inférieure de 1 et la partie réelle est nulle et a des réductions abruptes de $K(\omega)$.

4. Référence

- [1] Blaha, K. Schwarz, et al., The Journal of Chemical Physics 2020, **152**: 074101.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 1965, **140**: A1133.
- [3] O. Krogh Andersen, Phys. Rev. B 1975, **12**: 3060.
- [4] John P. Perdew, S. Burke, and Matthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, **77**: 3865–3868.
- [5] A. Ibanez, J. C. Jumas, et al., Materials Research Bulletin 1984, **19**: 1005-1013.
- [6] N. Rey, J. C. Jumas, et al., Acta Crystallogr. Sect. C 1984, **40**: 1655-1658.
- [7] I. M. Ashraf, H. A. Elshaihk, and A. M. Badr., Phys. Stat. Sol. (b) 2004, **241**: 885-894.
- [8] A. M. Salem, M. S. Selim, J. Phys. D: Appl. Phys. 2001, **34**: 12.
- [9] Baiyu Zhang, and Xiaofeng Qian, ACS Appl. Energy Mater. 2022, **5**(1): 492–502.
- [10] Razvan Caracas and Xavier Gonze, Physics and Chemistry of Minerals 2005, **32**: 295–300.
- [11] T. Ben Naser, H. Maghraoui-Meherzi, N. Kamoun-Turki, Journal of Alloys and compounds 2016, **663**: 123-127.
- [12] T. Ben Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, et al., Physica B: Condensed Matter 2011, **406**: 287-292
- [13] P. E. Lippens, M. A. El Idrissi Raghni, et al., Journal of Alloys and Compounds 2000, **298**: 47-50.
- [14] Liping, Guo, Baiyu Zhang, Shan Li, Qian Zhang, Michael Buettner, Lin Li, Xiaofeng Qian, and Feng Yan, APL Materials 2019, **7**: 041105.
- [15] Liping, Guo, Baiyu Zhang, Shan Li, Qian Zhang, Michael Buettner, Lin Li, Xiaofeng Qian, and Feng Yan, APL Materials 2019, **7**: 041105
- [16] Rokas Kondrotas, Chao Chen, and Jiang Tang, Joule 2018, **2**(5): 857-878.
- [17] Nicolae Tigau, J. Phys. 2008, **53**: 209-215.
- [18] I. Lefebvre, Structure électronique des chalcogénures d'antimoine, PhD thesis, Lille 1, France, 1989.
- [19] X. Chia, A. Ambrosi, et al., ACS Nano 2016, **10**: 112–123.
- [20] V. M. Belyukh, A. D. Danylyuk, K. E. Glukhov, and I. M. Stakhira., Phys. Solid State 2013, **55**: 2317–2323.
- [21] M. Lawal, A. Radzi and M. Alam Saeed, « Ag₃SbS₃ and Bi₂Te₃ crystal as potential absorbers for photovoltaic application: DFT study », Proceeding of 2nd International Science Postgraduate Conference ISPC (2014).
- [22] K. Čermák and P. Lošťák, Czechoslovak Journal of Physics B 1986, **36**: 709–713.

- [23] Wenwen Lin, Haijie Chen, Jiangang He, Constantinos C. Stoumpos, Zhifu Liu, Sanjib Das, Joon-IL Kim, Kyle M. McCall, Bruce W. Wessels, and Mercouri G. Kanatzidis, *ACS Photonics* 2017, **4**(11): 2891-2898.
- [24] M. Parto, D. Deger, K. Ulutas, and Ş. Yakut, *Appl. Phys. A* 2013, **112**: 911–918.
- [25] X. He, David J. Singh, Patsorn Boon-on, M-W. Lee, and Lijun Zhang, *Journal of the American Chemical Society* 2018, **140**(51): 18058-18065.
- [26] N. Rey, J. C. Jumas, et al., *Acta Crystallogr. Sect. C* 1983, **39**: 971- 974.
- [27] M. Ould Moussa, S. Kouidri, H. Rached, et al., *Applied Physics A* 2022, **128**(3):231.
- [28] A.H. Reshak, Z. Charif, H. Baaziz, *Eur. Phys. J. B* 2007, **60**: 463–4680.
- [29] Hiller J., Baker R. F., *J. Appl. Phys.* 1944, 15:663.
- [30] A. M. Fox, *Am. J. Phys.* 2002, **70**: 1269.
- [31] A. Settouf, H. Rached, N. Benkhattou, and D. Rached, *Comput. Condens. Matter* 2019, **19**: e00377.
- [32] V. BorisovichBobrov, S. A. Trigger, G. J. F. van Heijst, and P. P. J. M. Schram, *Europhysics Letters* 2010, **90**(1):10003
- [33] G. Giester, C. L. Lengauer, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2002, **168**: 322-330.
- [34] M. Gostojic, W. Nowacki, and P. Engle, *Zeitschrift fur Kristallographie* 1982, 159: 217-224.
- [35] S. Meliani, S. Kouidri, H. Rached, et al., *Solid State Communication* 2022, **357**: 144-973
- [36] User's Guide, WIEN2k 11.1 (Release 11.04.2011), and <http://www.wien2k.at/>.
- [37] A.H. Reshak, Z. Charif, H. Baaziz, *Eur. Phys. J. B* 2007, **60**: 463–4680.



Conclusion Générale

Et

Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

A travers la simulation numérique qui s'est beaucoup développée ces dernières années, une grande partie liée aux progrès des moyens de calcul s'applique à tous les domaines de la physique et notamment dans l'industrie pour pouvoir étudier les différentes propriétés des matériaux et plus précisément notre famille citée auparavant.

Elle complète les expériences non réalisables plutôt qu'elle ne les remplace pour pouvoir les décrire d'une manière très exacte.

Dans ce travail, nous avons choisi un code de calcul bien connu en science des matériaux qui s'appelle *wien2K*. 2200 centre de recherche dans le monde s'appuient sur ce code via la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), une théorie reconnue pour sa fiabilité par l'attribution d'un prix Nobel à *Walter Kohn* 1998.

Nous avons trouvés que les courbes de densité d'états des composés binaires Sb_2S_3 et Tl_2S présentent trois traits caractéristiques dans la bande de valence : un pic en forme de cœur à -9,00 eV en dessous de la bande de valence maximale provenant principalement de l'état $3s-S$, et deux pics au sommet de la bande de valence formée par les états $5p-Sb$, $4p-Tl$ et $3p-S$.

Pour les composés ternaires comme le $TlSbS_2$, une forte contribution des états $S-3p$ est observée dont la largeur est d'environ $5,27eV$, se concorde bien avec les résultats publiés par rapport aux états $Sb-5p$ [1-3].

Pour le composé $TlSb_3S_5$, une forte contribution est aussi observée influencée par la participation des états $Tl-6p$ dans un mélange avec les états $S-3p$ et $Sb-5$ en donnant naissance à des gaps énergétique de l'ordre de $1,78eV$, $1,08eV$, $1,62 eV$ et $1,78eV$ pour Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$ et $TlSb_3S_5$, d où interaction rayonnement matière et de nouvelles applications optiques inspirées par la connaissance du spectre d'énergie entre 0.00eV et 13,5eV témoignée par la détermination de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, l'indice de réfraction optique $n(\omega)$, la réflectivité

Conclusion Générale et Perspectives

$R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$.

Nous avons trouvés que ces composés se caractérisent par une bonne absorption dans le domaine visible $[1.59eV, 3.26eV]$ et une meilleure application au domaine de l'optoélectronique.

En termes de perspectives, il serait intéressant d'étendre l'étude des propriétés de ces matériaux telles que les propriétés élastiques et thermodynamiques afin d'évaluer de manière exhaustive ces matériaux et de voir le comportement de leur constante diélectrique via le transport des porteurs.

Références

- [1] S. Dupont, A. Gheorghu, C. Sénémaud, J. M Mariot et al., *Phys.: condens Matter* 1996, **6**: 8421-8428.
- [2] P. E. Tippens, J. Olivier-Fourcade, and J. C. Jumas, *Physical Review* 1997, B **56**.
- [3] X. He, David J. Singh, Patsorn Boon-on, M-W. Lee, and Lijun Zhang, *Journal of The American Chemical Society* 2018, **140**(51): 18058-18065.



Annexe



— Annexe A —

Méthodes de calculs de la structure électronique

Cette annexe est liée au deuxième chapitre afin de rappeler qu'il existe différentes méthodes de calculer la structure électronique pour résoudre les équations DFT.

A.1 Les méthodes ASW et LMTO

La méthode des ondes planes ont été parmi les premières méthodes dédiées au calcul des structures de bandes, mais étaient connues pour leur coût en temps prohibitif. Une solution à cette difficulté contextuelle est apportée par les méthodes dites linéaires, dont l'importance est devenue prédominante dans la communauté des physiciens. Ainsi, il a permis l'analyse de systèmes plus réalistes et complexes en utilisant les ressources informatiques disponibles. Ce groupe de méthodes linéaires comprend la méthode de L'onde Sphérique Augmentée (*ASW*), la méthode de L'orbitale Linéaire Muffin Tin (*LMTO*) et la méthode L'onde Plane Augmentée Linéarisée (*LAPW*). Cela signifie que la dépendance énergétique de la fonction d'onde augmente en l'exprimant comme le produit des coefficients de dépendance énergétique à (k) obtenus par la méthode vibrationnelle. Et la fonction radiale indépendante de l'énergie $U(r)$.

La méthode *ASW* a été proposée originalement par Williams et *al.* [1,2].

Elle fournit une solution approchée de l'équation I-1 où le développement de cette fonction est commun combinaison linéaire des fonctions $U_n(r)$:

$$\psi(r) = \sum_n C_n(E) U_n(r) \quad (\text{A-1})$$

Cette approche calculatoire montre des similarités importantes avec la méthode *LMTO* décrite par Anderson [3], bien que leurs formalismes soient différents. Ils utilisent toutes deux des fonctions enveloppes centrées sur les sites atomiques. Elles sont dépendante d'un laplacien qui est essentiellement le même pour les deux :

$$(\Delta + \varepsilon_0) U_L(r) = 0 \quad (\text{A-2})$$

Où est lié aux nombres atomiques n, l et ε_0 un paramètre énergétique égal à 0 dans la méthode *LMTO* et à une valeur négative faible ($\varepsilon_0 \approx -0.015Ry$) dans *ASW*. Ceci détermine le degré de

Méthodes de calculs de la structure électronique

localisation de la fonction d'onde enveloppe donnée par des fonctions sphériques de Hankel $h_l^+(\kappa r)$, $\kappa = \sqrt{\varepsilon_0}$.

L'approximation Muffin-Tin est employée dans les deux cas, et se réfère aux sphères atomiques non superposées voir Figure.II.6. Qui décrit bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à côté de la région intra-atomique. Ceci est en fait effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode *FP-LAPW*, qui malgré sa grande précision reste très couteuse en temps de calcul. Les avantages généraux incontestables apportés par les méthodes *ASW* et *LMTO* résident dans leur interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, ces méthodes conviennent très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides. Cependant, en dépit de ces avantages, une précision limitée caractérise des méthodes, et parfois leur utilisation est restreinte à la description des structures compactes (l'ajout de sphères vides est nécessaire pour décrire des structures moins compactes)

A.1.1 L'approximation ASA et ses implications

Une bonne approximation peut être donnée en augmentant le rayon des sphères Muffin-Tin

Jusqu'à ce que leur volume total soit égal à celui de la maille unitaire. Les sphères MT deviennent alors des sphères de Wigner Seitz[4]. Cette approximation appelée approximation de la sphère atomique (*ASA*) est utilisée dans les deux méthodes. L'approche *LMTO* devient par exemple, la méthode *LMTO-ASA*, pour la différencier de la méthode à potentiel complet, *FP-LMTO*, décrite par Savrasov et al. [5]. La maille unitaire est divisée en sphères atomiques de manière que leur volume total soit égal au volume de la maille [6].

$$\sum_i \Omega_i = \sum_i \frac{4}{3} \pi R_i^3 = \Omega_c \quad (\text{A-3})$$

Où R_i est le rayon de la sphère i et Ω_c le volume total de la maille unitaire. Une autre affirmation est implicite dans l'ASA : le potentiel et la densité électronique sont moyennés sphériquement.

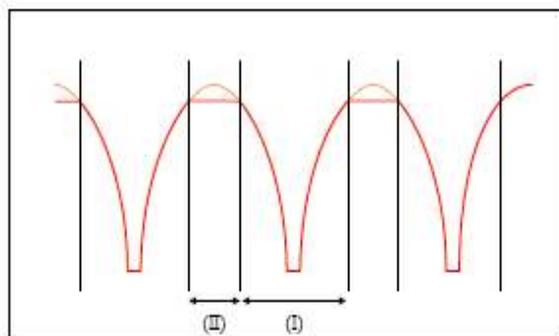


Figure A.1.1. Approximation de la forme du potentiel Muffin-Tin

A.2 Méthode des liaisons fortes (Tight Binding Method TBM)

La théorie fonctionnelle de la densité est actuellement l'une des théories les plus populaires pour décrire les propriétés de la structure électronique de divers matériaux. Cependant, ces calculs nécessitent beaucoup de temps informatique pour atteindre la précision nécessaire pour décrire correctement ces systèmes complexes. De plus, les résultats des calculs selon les premiers principes ne sont souvent pas si faciles à interpréter. Ainsi, un modèle simple est nécessaire qui inclut la physique nécessaire pour décrire systèmes complexes

L'approche à liaisons fortes (*Tight Binding Method*) [7] des calculs de structure de groupe électronique est largement utilisée en physique de la matière condensée et est basée sur des fonctions d'onde atomiques libres.

Dans le modèle étroitement lié (*TBM*) des structures électroniques, les fonctions d'onde à un électron sont étendues à l'aide d'orbitales atomiques centrées autour de chaque atome. Par conséquent, cette méthode est étroitement liée à la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*). Il s'agit d'évaluer l'interaction entre un atome et ses voisins les plus proches (premiers voisins) qui sont à la même distance de cet atome. Compte tenu de la complexité de la plupart des structures atomiques, nous utilisons une loi simple basée sur la distance entre les atomes et le fait que les plus proches voisins sont distribués, et pour mieux faire face à cette situation, nous avons dû introduire le concept d'interaction de rayonnement tronqué. Espace réel Par conséquent, les lois d'évaluation des interactions doivent être révisées et adaptées au problème. Le but de ce titre est donc d'aborder ces points après que vous ayez reçu quelques rappels sur cette méthode (*TBM*).

A.2.1 Rappels

On considère un ensemble de N orbitales atomiques servant de base au développement des N orbitales moléculaires d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales

Méthodes de calculs de la structure électronique

moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces N fonctions spatiales mono électroniques atomiques [6].

$$|\psi_n(r)\rangle = \sum_{j,\alpha=1}^n c_{j\alpha}^n |\varphi_{j\alpha}(r)\rangle \quad (\text{A-4})$$

Où $|\varphi_{j\alpha}(r)\rangle$ est la α ième orbitale située sur l'atome j.

Les $c_{j\alpha}^n$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. Cependant, on suppose que les états de valence du système peuvent être décrits de manière satisfaisante par les états de coque externes des atomes. À proprement parler, l'évolution doit être sans fin dans le sens d'illimité. En pratique, il est évidemment impossible de construire une base infinie pour les orbitales. Par convention, l'AO est centrée sur l'atome (d'où son nom) et le symbole correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale. Aussi appelée orbitale atomique, ce n'est pas nécessairement une orbitale auto-stable pour un atome isolé. Cette méthode désélectionne les orbitales dans toute la molécule, d'où le nom d'orbitales moléculaires. Le terme généralement accepté pour les orbitales moléculaires OM obtenues en optimisant les coefficients des fonctions de base atomiques, qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques *LCAO*, est *LCAO-OM*. Les orbitales moléculaires doivent également satisfaire la condition de normalisation mutuelle. Vous devez écrire comme suit :

$$N_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha i} c_{\beta j} S_{\alpha\beta} = \delta_{ij} \quad (\text{A-5})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\alpha\beta}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales $|\varphi_{\alpha}(r)\rangle$ et $|\varphi_{\beta}(r)\rangle$, et s'écrit :

$$S_{\alpha\beta} = \langle \varphi_{\alpha} | \varphi_{\beta} \rangle \quad (\text{A-6})$$

L'équation séculaire s'écrit alors :

$$\det |H - EI| = 0 \quad (\text{A-7})$$

Où I est la matrice unité.

La base minimale correspond à une orbitale de symétrie s et trois orbitales de symétrie par atome. Notez que cette méthode (*TBM*) n'introduit pas d'orbitales d'énergie plus élevée dans le calcul que les états de la couche externe de l'atome et ne fournit donc pas une bonne description de l'ensemble de bandes de conduction. Dans certains cas, seule la bande de conduction la plus basse peut être correctement décrite [8]. Cette approximation semi-empirique [9] néglige

Méthodes de calculs de la structure électronique

l'intégrale de recouvrement donnée par l'équation (I-60). Nous utilisons également l'approximation à deux centres $H_{i\alpha,j\beta}$, où un terme ne dépend que de $i\alpha$ et $j\beta$. Dans ce cas $H_{i\alpha,j\beta}$ correspond à ce qui est obtenu pour les molécules diatomiques. Une orbitale peut être quantifiée par rapport à un axe $R_j - R_i$ reliant deux atomes d'une molécule. Chaque élément $H_{i\alpha,j\beta}$ d'un trièdre d'axes donné est fonction des cosinus directeurs du vecteur $R_j - R_i$ et d'un nombre limité de termes non nuls indépendants :

$$H_{ss}(i,j), H_{s\sigma}(i,j), H_{\sigma\sigma}(i,j), H_{\pi\pi}(i,j), H_{\sigma\pi}(i,j), H_{sd}(i,j), H_{pd}(i,j)$$

Où σ dénote l'orbitale p le long de l'axe ij supporté par $R_j - R_i$ et π l'orbitale perpendiculaire à cet axe voir figures A.4.1, A.4.1.1 et A.4.1.2 Par exemple, l'interaction entre l'orbitale p_x sur l'atome i et l'orbitale p_y sur l'atome j s'écrit :

$$H_{ip_x,jp_y} = ln H_{\sigma\sigma}(ij) + lmH_{\pi\pi}(ij) \quad (\text{A-8})$$

Où l , m et n sont les cosinus directeurs de l'axe $R_j - R_i$. Notons que, comme les intégrales s'expriment en fonction des paramètres $H_{i\alpha,j\beta}$, la forme des fonctions de base n'est pas spécifiée.

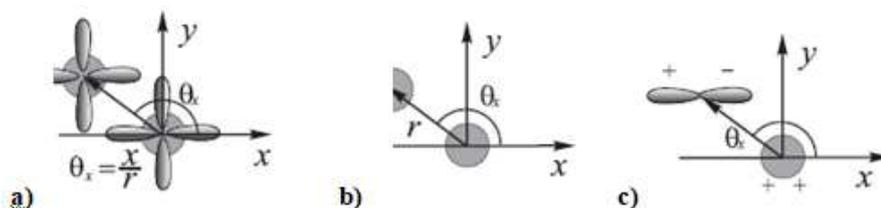


Figure A.2.1. Calcul des intégrales de recouvrements entre deux atomes a) Projection sur le plan x-y. b) Entre les orbitales s. c) Entre les orbitales s et p_x .

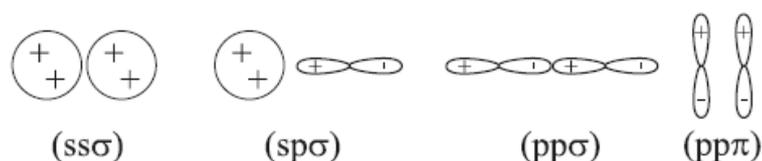


Figure A.2.1.1. Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type pp et ps

Méthodes de calculs de la structure électronique

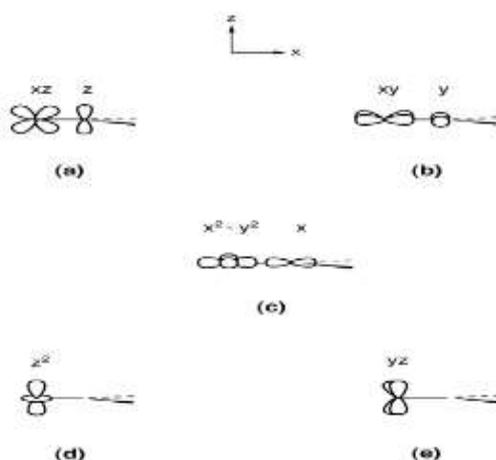


Figure A.2.1.2. Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type dp et sd

Revenant à l'équation séculaire, les seuls paramètres de calcul sont les éléments de la matrice H . Parmi ces éléments, on distingue les termes intraatomiques et interatomiques. Il est généralement évalué comme suit [6].

A.2.2 Termes intra-atomiques

Le terme intra-atomique correspond au plan des orbitales atomiques auquel s'ajoute le terme cristallin. Dans ce cas, nous supposons que les termes diagonaux représentant les niveaux d'énergie des orbitales dans le cristal correspondent aux niveaux d'énergie des atomes libres. Les valeurs utilisées étaient celles calculées par *Herrmann et Skillman*[10]. Les interactions entre deux orbitales différentes du même atome $H_{i\alpha,j\beta}$ sont ignorées.

A.2.3 Termes inter atomiques

Les termes inter-atomiques, comprennent à la fois des intégrales à deux centres ($i = k$) c'est à dire que le potentiel provient d'un des atomes où les orbitales se recouvrent, et des intégrales à trois centres qui sont généralement faible ($i \neq j \neq k$), c'est à dire que le potentielle provient d'un autre atome et non des deux atomes où les orbitales se recouvrent. Où *Harrison* [11] a proposé une loi empirique pour calculer les termes interatomiques dans l'approximation des liaisons étroites du premier voisin [11]. Cette loi est basée sur une comparaison de la différence d'énergie spécifique obtenue avec l'onde plane et de la différence d'énergie obtenue avec le premier *CLOA* adjacent. Ces termes d'interaction sont donnés par les équations suivantes :

$$H_{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\eta_{\alpha\beta}}{R^2} \quad (\text{A-9})$$

Où R est la distance inter atomique entre premiers voisins.

A.2.4 Voisins à prendre en compte

Dans les matériaux complexes, notamment les *chalcogénures* que nous étudions, les atomes ont des premiers voisins à des distances bien définies, contrairement à ce qui se passe dans les systèmes à structures cristallines plus simples comme les tétraèdres semi-conducteurs, on ne peut pas supposer avoir des voisins secondaires plus éloignés les uns des autres. Les atomes ont en fait un certain nombre d'atomes voisins dont la distance varie R_c mais qui ne sont pas complètement différents. Pour déterminer quand l'interaction devient négligeable, nous introduisons une distance finie appelée rayon de coupure. Au-delà, l'interaction devient négligeable. La valeur spécifiée R_c est déterminée à l'aide de la logique suivante : Ceci est clair étant donné que la portée orbitale est petite par rapport à la distance interatomique $R(i, j)$ aux sommes de rayons atomiques $(r_i + r_j)$. La propagation orbitale peut être mesurée à l'aide du rayon atomique r_i . Les rayons atomiques calculés par Clementi sont présentés dans le tableau 1

Afin de représenter correctement les interactions dans le cristal, nous trouvons que le choix optimum de $R_c(i, j)$ est fixé par la relation :

$$R_c(i, j) = 1.4 \sum(i, j) \quad (\text{A-10})$$

Notons que $R_c(i, j)$ ne dépend pas des positions des atomes mais de leur nature chimique (i, j) .

A.2.5 Evaluation des interactions

La loi d'interaction introduite par *Harrison* est liée à la distance entre premiers voisins. Cette distance correspond à la distance d'équilibre R_1 entre les atomes. Mais au-delà, la loi ne s'applique plus et l'interaction décroît exponentiellement jusqu'à l'infini [12]. Pour ces raisons, nous croyons que la loi en vigueur s'applique à nos voisins éloignés et les plus proches. Situé à la distance R_1 , soit :

$$H_{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\eta_{\alpha\beta}}{R^2} \quad (\text{A-11})$$

Tandis que pour des distances comprises entre R_1 et R_c , la loi d'interaction prend la forme suivante :

$$H_{i\alpha, j\beta}(R) = H_{i\alpha, j\beta}(R_1) \exp[-2.5(\frac{R}{R_1} - 1)] \quad (\text{A-12})$$

Méthodes de calculs de la structure électronique

Ce type de loi a permis au [13] de vérifier les tendances des énergies de cohésion, des distances interatomiques et de la compressibilité des éléments avec des liaisons $s-p$. Avec un facteur de décroissance de 2,5, cette loi reste proche de la loi $1/d^2$ pour des distances proches de R_1 .

Tableau A.1. Les rayons atomiques donnés par Clementi [30] en Å

Atomes	Sb	S	Tl
Rayon atomique	1.33	0.88	1.56

$$E_\alpha = H_{i\alpha,i\alpha} \text{ avec } \alpha = s, p, d \quad (\text{A-13})$$

A.3 La Méthode de Huckel étendu (EHTB)

La méthode de Huckel consiste à calculer des orbitales moléculaires. Il a historiquement joué un rôle important et a été largement utilisé pour calculer les orbitales moléculaires des molécules. Cette méthode a été initialement publiée par *Huckel* en 1930 pour étudier l'éthylène [6].

L'avènement des calculs informatiques a permis d'effectuer des calculs plus quantitatifs (méthode de Huckel étendue, méthodes d'auto cohérence, etc.).

Cette méthode est dérivée de la méthode des liaisons fortes, mais ne repose pas sur le nombre d'électrons dans le système, mais uniquement sur les orbitales atomiques (AO) choisies pour étendre les orbitales d'électrons cristallins. Cela permet le calcul de l'énergie orbitale de valence à un seul électron d'un amas ou d'une structure cristalline en un point donné de la zone de Brillouin. Ces orbitales sont représentées en termes d'orbitales d'atomes de valence (OA) de chaque atome dans le réseau primitif ajusté pour la symétrie translationnelle. En d'autres termes, il est représenté par la fonction de Bloch :

$$\varphi_k^i(\vec{r}) = \sum_n \exp(ik\vec{R}_n) \chi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (\text{A-14})$$

Où \vec{R}_n est un vecteur du réseau de Bravais, \vec{k} est un vecteur appartenant à la première zone de Brillouin et ou (χ) à l'expression suivante :

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1} \exp\left(\frac{-\xi r}{a_0}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{A-15})$$

En résolvant l'équation (I-1), la base orbitale atomique de valence pour chaque atome de la cellule unitaire est établie, les éléments diagonaux de la matrice hamiltonienne sont affectés

Méthodes de calculs de la structure électronique

aux énergies d'ionisation des orbitales atomiques et le $VSIP$ (potentiel d'ionisation de la couche de valence) est paramétré par $VSIP$ et les éléments hors diagonale (interactions) des orbitales atomiques sont calculés à l'aide de l'équation de *Wolfsberg-Helmoltz* modifiée [14]. C'est la seule différence avec la méthode de liaison étroite, qui utilise la formule de Harrison pour calculer les éléments hors diagonale.

A.3.1 Le recouvrement orbitélaire COOP (Crystal Orbital Overlap Populations)

Connaissant les coefficients de développements des orbitales électroniques sur la base des orbitales atomiques, on peut définir la quantité suivante :

$$c_{ni}^*(k)S_{ij}c_{nj}(k) = c_{ni}^*(k)\langle\chi_{ki}(r)|\chi_{kj}(r)\rangle c_{nj}(k) \quad (\text{A-16})$$

Dans laquelle S_{ij} est un élément de la matrice de recouvrement des orbitales atomiques (χ) et les $c_{nj}(k)$ sont les coefficients d'expansion pour la nième bande. En intégrant cette expression sur la zone de Brillouin sur deux centres i et j on obtient alors :

$$COOP_{ij}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} d^3k \operatorname{Re}(c_{ni}^*(k)S_{ij}c_{nj}(k))\delta(E - \varepsilon_{nk}) \quad (\text{A-17})$$

E est l'énergie totale, ε_{nk} est l'énergie propres associée à l'orbitale atomique (χ).

A.3.2 Conclusion

La méthode de liaisons fortes, basée sur le modèle empirique de *Harrison* [15], fournit une prédiction précise de la structure des bandes, en particulier la bande de valence. Il représente une tâche complexe qui révèle des principes premiers ainsi que des calculs semi-empiriques et des données expérimentales. Cela nous dit directement quelque chose sur les interactions possibles entre les atomes impliqués et dépend de l'arrangement atomique de chaque composé. Il joue également un rôle important dans la description des électrons internes profonds de l'atome étudié, en particulier la bande de valence.

A.3.3 Bilan

Pour conclure sur cette partie, nous allons présenter un organigramme qui spécifie les différentes méthodes valables pour le solide cristallin :

Méthodes de calculs de la structure électronique

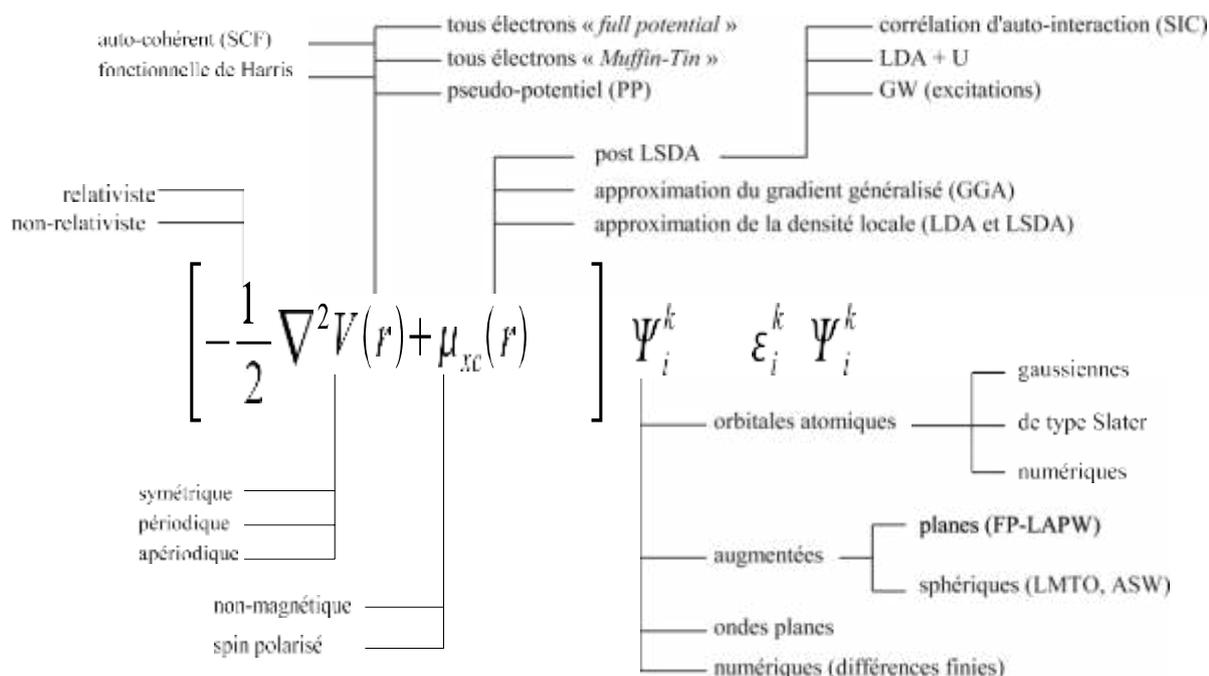


Figure A.3.3. Les différentes méthodes valables pour le calcul de la structure de bande

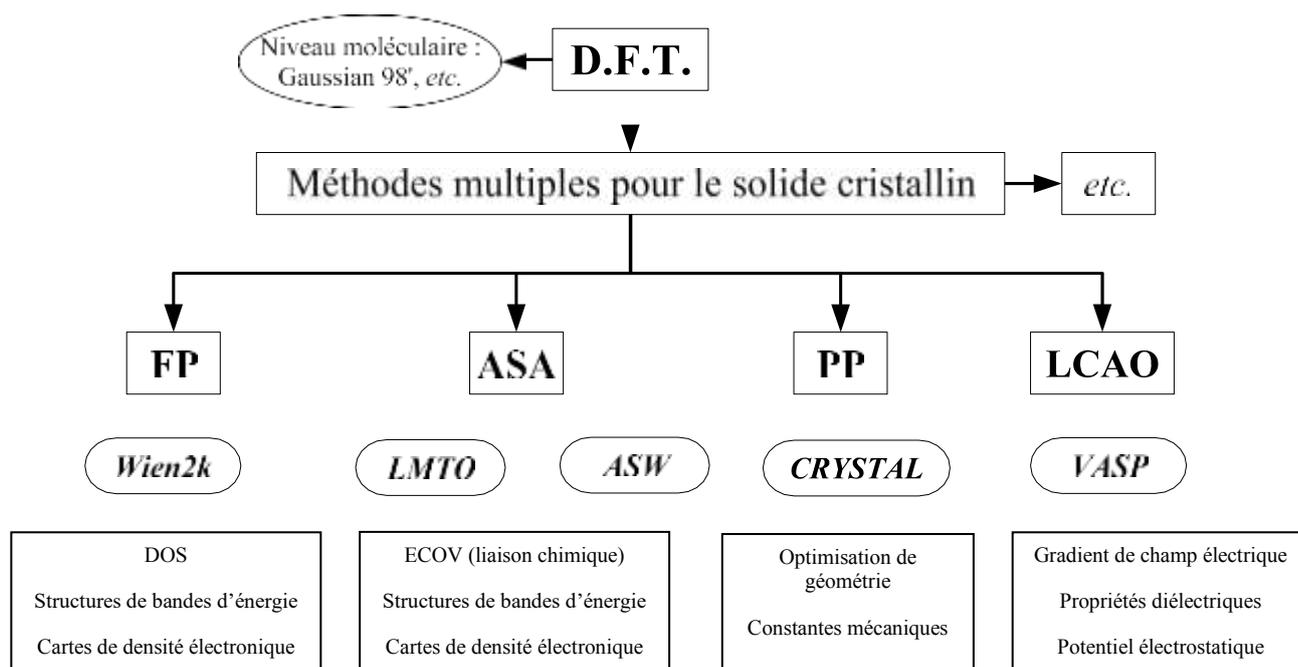


Figure A.3.3.1. Quelques outils numériques DFT et contextes d'utilisations.

A.4 Densité d'états

La densité des états électroniques (en anglais, Density Of States ou *DOS*) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Méthodes de calculs de la structure électronique

Autrement dit, elle représente le nombre d'états disponibles pour les électrons. C'est une fonction qui ne dépend que de l'énergie.

La densité d'états fournit un outil pour connaître directement les interactions qui existent entre les atomes, qu'elles soient physiques ou chimiques. Elle peut être déduite de la relation de dispersion de l'énergie d'état E en fonction du vecteur d'onde k . A partir de la relation de dispersion de bande donnée [16], nous dérivons la densité d'états par le nombre d'états dans la bande n dont les énergies sont comprises entre E et $E+dE$:

$$dN = n(E)dE \quad (\text{A-18})$$

Cette relation qui est définie dans l'espace des énergies peut être projetée dans l'espace des vecteurs d'ondes k par :

$$dN = \int_{\delta\nu(E)} n(k)d^3k \quad (\text{A-19})$$

Où $\delta\nu(E)$ est le volume de l'espace réciproque contenu entre la surface iso énergétique $S(E)$ et la surface $S(E+dE)$. Il est décomposable en d^2S , aire élémentaire sur $S(E)$, multipliée par la distance selon la normale à la surface :

$$d^3k = d^2S \cdot \frac{dk}{dE} dE \quad (\text{A-20})$$

$$d^3k = d^2S \cdot \frac{1}{|\nabla_k E|} dE \quad (\text{A-21})$$

L'équation (I-73), compte tenu du spin, peut s'écrire :

$$n(E) = \frac{L_x L_y L_z}{4\pi^3} \int_{S(E)} \frac{d^2S}{|\nabla_k E|} \quad (\text{A-22})$$

A.4.1 L'étude de la densité d'état

Il est intéressant de calculer les densités d'états pour pouvoir les comparer aux travaux expérimentaux donnés par [17]. Pour cela, nous utilisons un simple découpage la zone de Brillouin réduite en attribuant à chaque point k son poids $g(k)$ (celui-ci correspond à la symétrie du point). Nous obtenons $N(E)$, densité d'états intégrée sous la forme :

$$N(E) = \sum_{k \in ZBR} g(k)n(k, E) \quad (\text{A-23})$$

Méthodes de calculs de la structure électronique

Où $n(k, E)$ correspond au nombre de niveaux d'énergie entre E et $E+dE$.

Dans la méthode des liaisons fortes, cette densité est donnée par :

$$N_i(E) = \sum_k |\langle \varphi_i | \psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k) \quad (\text{A-24})$$

Où l'indice i décrit les états s, p, d correspondant et k le vecteur d'onde.

A.5 Référence

- [1] A. R. Williams, J. Kubler et C.D. Gelatt, Jr, Phys. Rev. B 1979, **191**-6094
- [2] V. Eyert, Travail de séminaire **2002**.
- [3] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 1975, **12**: 3060
- [4] E. P. Wigner et F. Seitz, Solid State Physics, Vol. I, Publié par Seitz et Turnbull. **1955**.
- [5] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov, O. K. Anderson, Phys. Rev. Lett 1994, **72**: 372-375
- [6] S. Kouidri Polycopie Méthode de calcul de la structure électronique 2016.
- [7] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan and L. Martinage, Phys. Rev. B 1988 **38**: 8593
- [8] G. Allan and M. Lannoo, J. Phys. (Paris) 1983, **44**: 1355.
- [9] Harold P. Hjalmarson and John D. Dow, J. Phys. Chem. Solids 1983 Vol. **5**: 365-378.
- [10] S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, New Jersey, **1963**).
- [11] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 1981, **24**: 5835.
- [12] F. Herman, and S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, New Jersey, **1963**)
- [13] N. Rey, J.C Jumas, Olivier Fourcade et E. Philippot, acta Crystallogr Sect C. 1984, **40**.
- [14] J. H. Ammeter, H. B. Burgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 1978, **100**, 3686.
- [15] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 1981, **24**: 5835 .
- [16] P. E . Lippens, L. Aldon and al. J. Of Phys. And Chem. Of solids. 1999, **60**.
- [17] Séverine Dupot, Thèse de Doctorat ‘Les propriétés électroniques des chalcogénures d’antimoine’ **1996**.

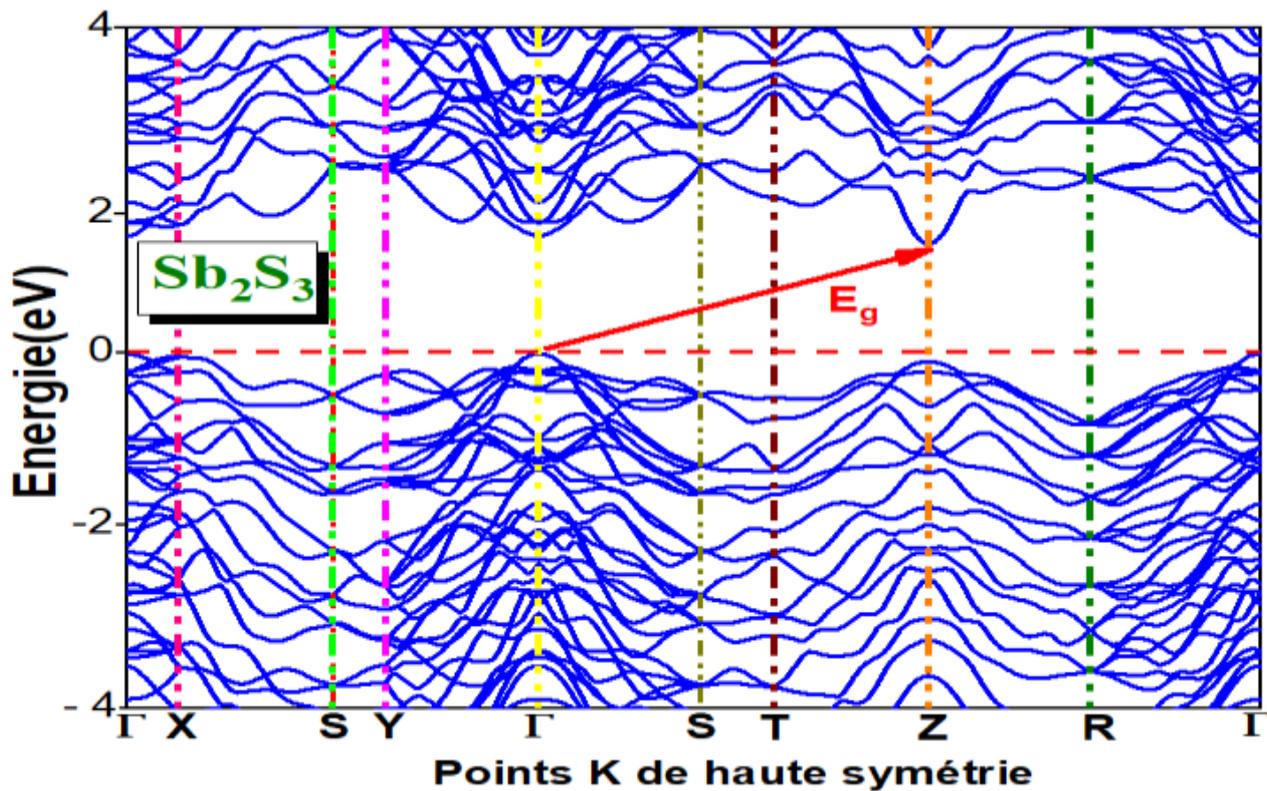


Figure B.1. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé Sb_2S_3 en utilisant l'approximation GGA.

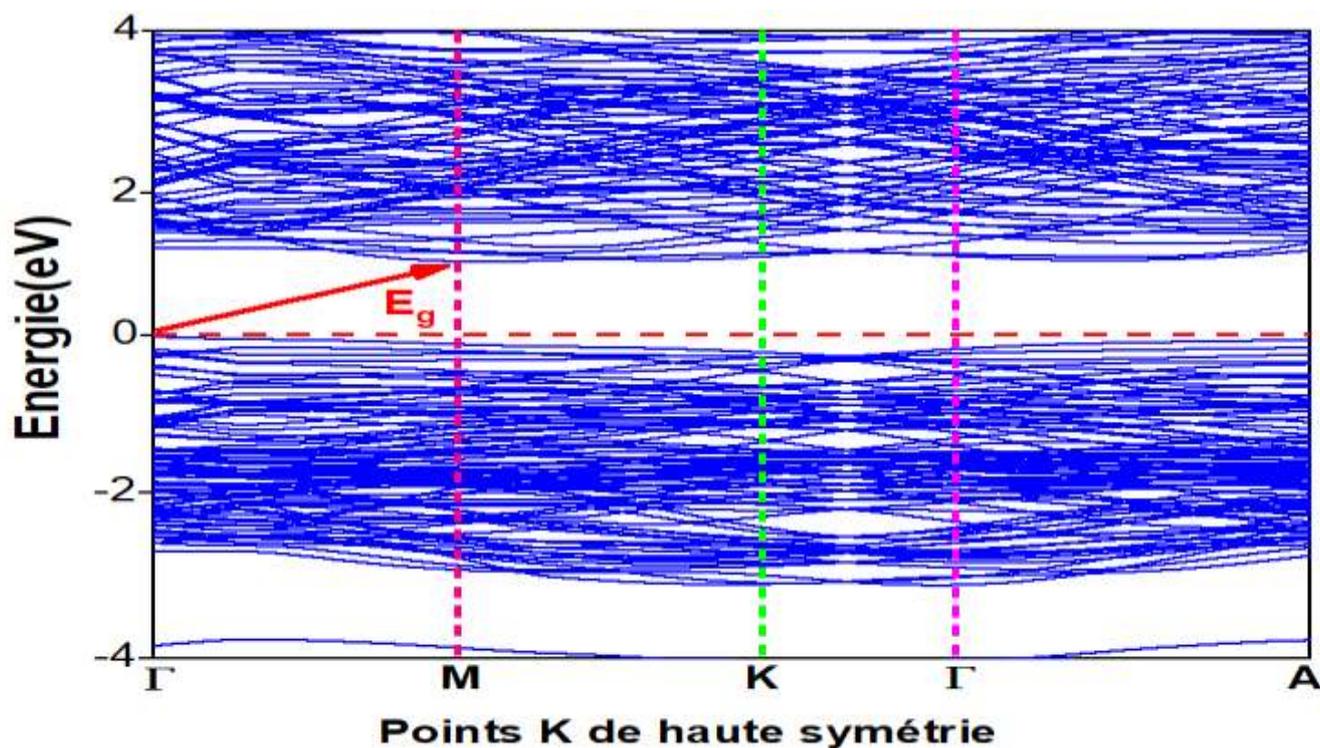


Figure B.2. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé Tl_2S en utilisant l'approximation GGA.

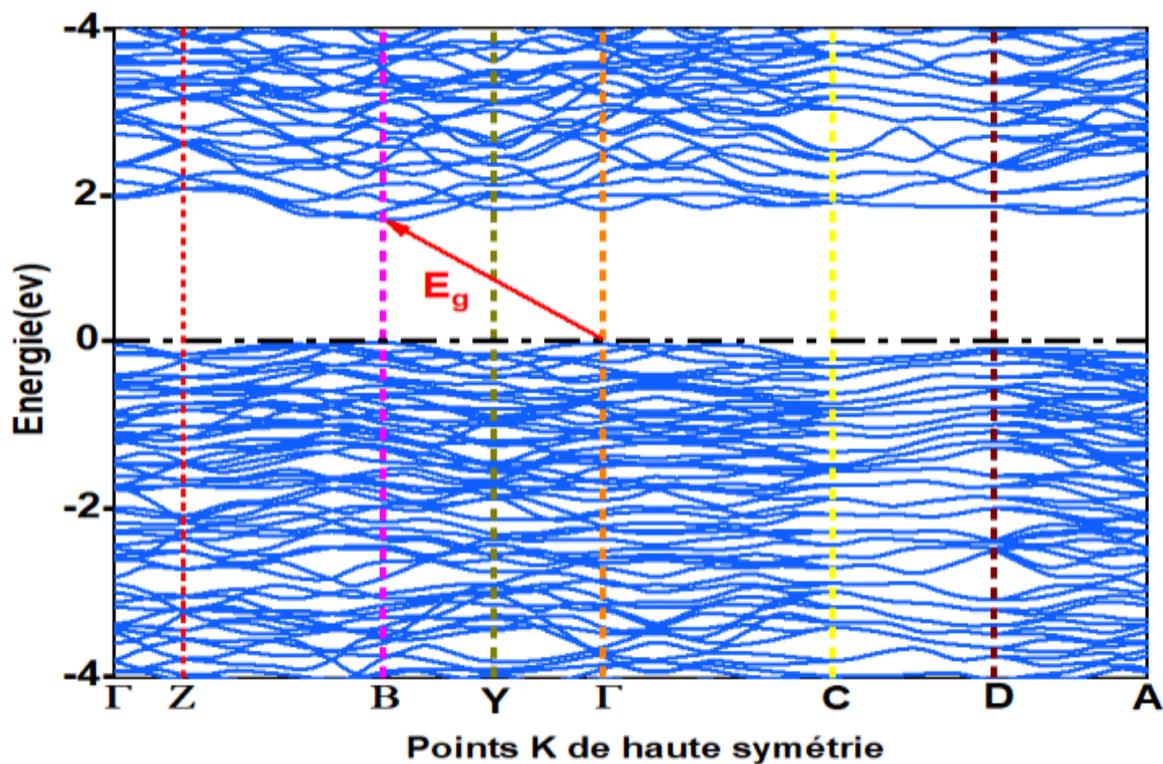


Figure B.3. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé TlSb₃S₅ en utilisant l'approximation GGA.

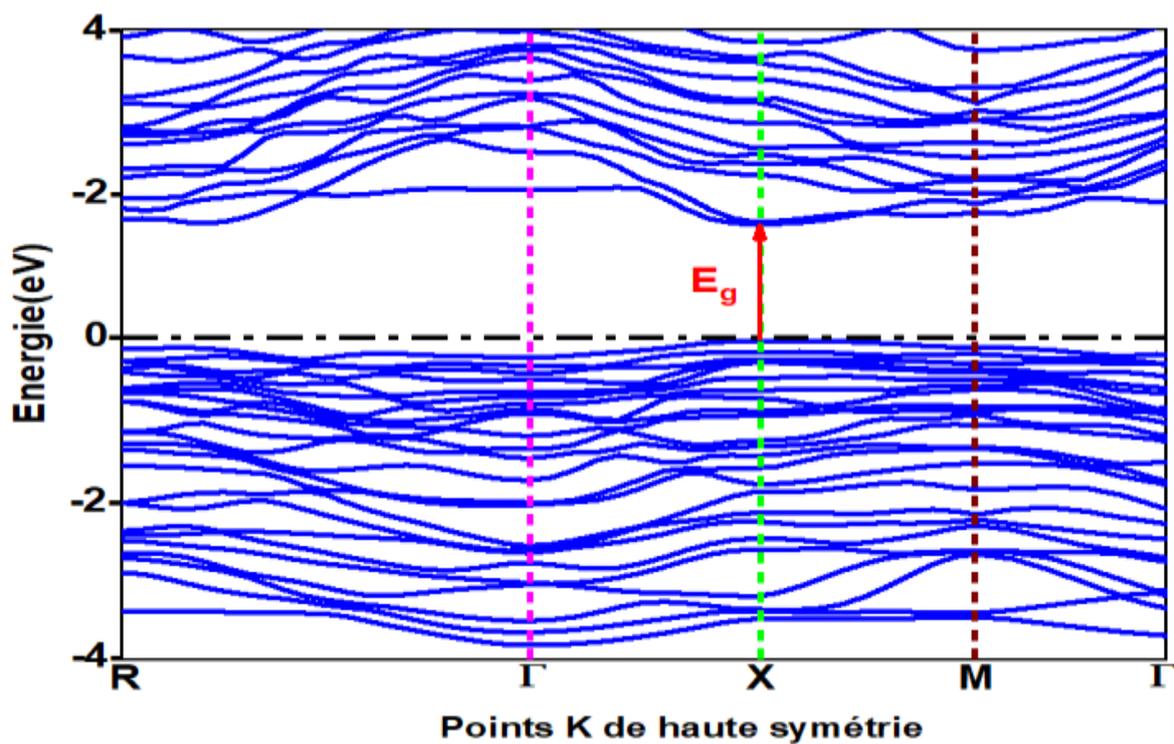
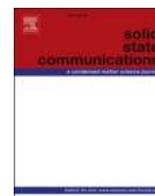


Figure B.4. La Structure de bandes calculée pour une direction haute symétrie du composé TlSbS₂ en utilisant l'approximation GGA.



First-principles prediction of asymmetric electronic structures, optoelectronic features, and efficiency for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$ compounds

S. Meliani^a, S. Kouidri^b, H. Rached^{c,d,*}, M. EL Keurti^a, M. Ould Moussa^a, A. Ben Slimane^a

^a Laboratory of Physico-chemical Studies, Faculty of Sciences, Dr. Moulay Tahar University of Saida, Algeria

^b Department of Physics, Faculty of Sciences, Dr. Moulay Tahar University of Saida, Algeria

^c Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel Abbès, Algeria

^d Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Hassiba Benbouali University of Chlef, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Chalcogenide compounds
 Sb_2S_3 $TlSbS_2$ $TlSb_3S_5$
 DFT'S assessment
 Optoelectronic properties

ABSTRACT

In this study, the density functional theory calculations were used to calculate the electronic structures and optical properties of binary and ternary antimony chalcogenide compounds Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$. The band structures and density of states have shown that the asymmetric densities in Sb_2S_3 , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$ compounds are due to the presence of 5s states of antimony-Sb. This asymmetric density is affected by the increase in the energy of the 3p valence state of the S element. The fundamental bandgaps were calculated, which revealed a direct semiconductor character in the middle of the Brillouin zone for $TlSb_3S_5$, whereas Sb_2S_3 , Tl_2S , and $TlSbS_2$ exhibited an indirect semiconductor behavior. In addition, the changes in various optical quantities as a function of wavelength were also calculated and discussed to determine the optoelectronic efficiency of the studied compounds.

1. Introduction

Our modern lives are easier due to the many modern devices, including computers, smartphones, and other highly sophisticated devices. All these devices are made basically by Semiconductors. The improvements in semiconductors, as well as their functionality and performance, also allow their applications in high technology devices. Many researchers have long sought to understand the electronic properties of certain semiconductor devices and advanced semiconductor materials that limit their ability to control more devices. They have also used numerical simulation to match various physical quantities such as gap energy with experimental data [1–4]. To truly understand the physics of semiconductors, we must first know the transition energy between the valence and conduction bands, and more importantly, the charge density inside the materials, whether the atoms are electropositive or electronegative via their bonding, and their character.

The synthesized antimony chalcogenide compounds are the best examples of these categories of semiconductors due to their wide range of applications and optical properties influenced by the large gap and refractive index [5–8]. Among these materials, $TlSbS_2$ and $TlSb_3S_5$

compounds play a global role both in the field of material physics and in information storage due to their specific energy gap and chemical elements, which play a general role in the fabrication of numerous thin films [9–14]. They provide dielectric waveguides [14–24], which also lead to attractive gates and integrated optics. Recently, the topic of wide bandgap antimony chalcogenide has gained interest in the context of nanocrystals, which provide a silicon-based technology for light-emitting devices and semiconductor memories [5,25].

Understanding their electronic and optical properties is one of the keys to understanding their electronic structures, which consist of the band structure and the density of states. The determination of electronic structures is based on the choice of the most accurate calculation method. In this work, we choose the most successful method based on numerical simulation. This numerical simulation represents an important research focus both in the field of condensed matter and, in particular, in computational physics. It also represents the first-principles calculation of electronic structures. It has opened many interesting and existing general possibilities in materials science and more particularly for the materials, whose elements belong to the columns II-VI, IV-VI, and V-VI, which are characterized by their

* Corresponding author. Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel Abbès, Algeria.

E-mail addresses: h.rached@univ-chlef.dz, habib_rached@yahoo.fr (H. Rached).

outstanding optoelectronic properties and are the subject of numerous studies [16].

These compounds belong to the antimony chalcogenide family and are of great interest for optoelectronic applications due to their high refractive indices and specific bandgaps [26–30]. Their binary compounds such as Sb_2S_3 and Tl_2S are potential candidates for photocatalysis due to their direct large bandgap in the near-ultraviolet [7,8,29–31]. For example, Sb_2S_3 serves as a starting material for the fabrication of optical information recording media, radiation indicators, optical elements of IR technology, high-voltage power sources, and ferroelectric glass-ceramics [29–31].

They have a large number of atoms per unit cell, which classifies them as complex materials [28]. The behavior of their valence, their relationship to the $4d$ states of antimony Sb , their density of states, and their evolution through another atom Tl and/or Sb , must be precisely determined. The addition of a sulfur atom changes the environment of the antimony Sb and thallium Tl atoms and consequently modifies the properties of the system, more precisely, the value of the gap [25].

Herein, we start this study by the binary compounds Sb_2S_3 and Tl_2S and we extend to their ternary ones $TlSbS_2$, $TlSb_3S_5$ formulated from $(0.50Sb_2S_3, 0.50Tl_2S) \equiv TlSbS_2$ and $(0.75Sb_2S_3, 0.25Tl_2S) \equiv TlSb_3S_5$. Many authors have studied the electronic structures of this antimony chalcogenide family, but by using only a semi-empirical tight-binding method [19,26], in which they determined only the evolution of the valence bands via the interaction parameters of Harrison's rule [32], they neglected many terms, resulting in an incomplete calculation.

To compare, improve, and complete the results reported in the literature, we used the Wien2k package based on density functional theory DFT to calculate the electronic structures and optical responses [33,34]. To solve the Kohn-Sham equations during the self-consistent field cycle, we used the full-potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method [35]. This method provides a rigorous alternative approach to computing all interaction parameters. We first present the detail of the computational method, and in Section 3 we present the main results and their discussion. In the last section, some concluding remarks are made.

2. Details of DFT calculations

All our calculations of the electronic structure and optical properties were carried out using the FP-LAPW method as implemented in the Wien2k code, where the Kohn-Sham KS equations were solved by the

processing of the self-consistent field cycle [33–35].

The exchange-correlation energy E_{xc} was treated using the generalized gradient approximation GGA [36]. The unit cells of the space groups $Pnma$, $P21/c$, $P1$, and $R3m$ are partitioned into non-overlapping muffin-tin spheres around the atomic sites and the interstitial regions. To achieve a satisfactory convergence the plane wave cut-off of $R_{MT} \times K_{max} = 7$ was chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region of these compounds.

Also, our calculation is based on choosing different values of X_{max} via each compound (see Table 1). The valence configurations of each chemical elements are respectively Tl : ($6p^65d^{10}6s^1$), Sb : ($4d^{10}5s^25p^3$) and S : ($3s^23p^4$). They are treated as valence electrons for the total energy calculations of $Tl_xSb_yS_3$. The atomic positions, lattice constants, and space groups of the studied compounds are listed in Table 1. The x , y , and z are the internal parameters, which are determined by the relaxation process. These parameters constitute the starting point that we took into account in this numerical simulation. For each step, we have compared, judged, and verified the consistency of results found and the validity of our calculations by basing overall applied and theoretical works done by other methods.

For the basis function, the $R_{MT} \times K_{max}$ is taken equal to 7 (where K_{max} is the maximum modulus for the reciprocal lattice vector and R_{MT} is the smallest MT sphere radius). For non-overlapping MT spheres, the R_{MT} values for the binary compounds Sb_2S_3 are 2.3 and 1.8 (Bohr) for Sb and S atoms, respectively, and for Tl_2S are 2.5, 2.3 Bohr for Tl , S atoms, respectively. Furthermore, for the ternary ones $TlSbS_2$ are 2.5, 2.24, and 1.83 Bohr for Tl , and Sb atoms, respectively, and for $TlSb_3S_5$ are 2.5, 2.00, 1.8 Bohr for Tl , Sb , and S atoms, respectively.

The maximum angular momentum for the wave function expansion inside the muffin-tin sphere was limited to $l_{max} = 10$, while the charge density was Fourier-expanded up to $G_{max} = 12$. The Monkhorst-Pack of special k -points in the irreducible wedge of the Brillouin zone (IBZ) is performed for 72 k -points of $5 \times 15 \times 5$ for Sb_2S_3 , and 162 k -points of $8 \times 8 \times 5$ for Tl_2S , and 163 k -points of $9 \times 9 \times 4$ for $TlSbS_2$ and 126 k -points of $10 \times 4 \times 8$ for $TlSb_3S_5$, corresponding to 400 k -points in the first BZ for all compounds. The cut-off energy, defining the separation between valence and core states was assumed to be -6 Ry for all compounds, and the self-consistent calculations are considered to converge when the total energy of the crystal is converted to 0.001 Ry.

Table 1
Atomic positions, and space group of Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$ compounds.

Compounds	Atoms	x	y	z	space group	X_{max}	angles		
							α	β	γ
Tl_2S	Tl1	0.1275	0.2030	0.9219	$R3m$	27	90	90	120
	Tl2	0.3333	0.6667	0.9745					
	S1	0.3333	0.6667	0.0000					
Sb_2S_3	Sb1	0.5293	0.2500	0.1739	$Pnma$	4	90	90	90
	Sb2	0.3505	0.2500	0.5360					
	S1	0.7079	0.2500	0.3083					
	S2	0.4503	0.7500	0.3769					
	S3	0.6251	0.7500	0.0614					
$TlSbS_2$	Tl1	0.5616	0.3084	0.6619	$P1$	4	101.34	98.39	103.21
	Sb1	0.5960	0.2136	0.1583					
	S1	0.4120	0.8200	0.0956					
	S2	0.6320	0.2210	0.3806					
$TlSb_3S_5$	Tl1	0.0037	0.2293	0.0348	$P21/c$	4	90	90	113.55
	Sb1	0.5219	0.0960	0.3890					
	Sb2	0.0	0.0061	0.2799					
	Sb3	0.4939	0.3680	0.4330					
	S1	0.2205	0.4387	0.1071					
	S2	0.7779	0.3750	0.1664					
	S3	0.3107	0.2710	0.8918					
	S4	0.7025	0.1621	0.2416					
	S5	0.2493	0.0527	0.0064					

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Our main objective in this section is to calculate the total energy as a function of unit-cell volume for our compounds Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$. Table 2 shows our predicted equilibrium lattice parameters (a, b, and c), bulk modulus (B), and its pressure derivative (B') along with the previous theoretical and experimental values. Fig. 1 (a-d) show the crystal structure of (a) Sb_2S_3 , (b) Tl_2S , (c) $TlSbS_2$, (d) $TlSb_3S_5$. The obtained data of geometry optimization curves are shown in Fig. 2. The results show that as the concentration of x increases for the thallium, the lattice parameters are increased, affecting the size of our compounds. The increase in size is due to the large difference between the atomic radii of thallium, antimony, and sulfur. The present predicted equilibrium lattice constants, agree well with the previously reported results.

3.2. Chemical stability

Cohesive energy is the energy gained as a result of the arrangement of the atom in the crystalline state; it is well-known that the insulators and semiconductors have a very high cohesive energy compared to gas. In the objective to theoretically study the compounds that do not decompose spontaneously into other elementary phases, we have calculated their cohesive energy ΔE_{Coh} , which is described as follows:

$$\Delta E_{Coh} = E_{tot}^{Tl_xSb_yS_z} - [val.xE_{Tl} + val.yE_{Sb} + val.zE_S] \quad (1)$$

Where $E_{tot}^{Tl_xSb_yS_z}$ signifies the equilibrium total energies of each alloy. The E_{Tl} , E_{Sb} , and E_S are the total energies of thallium, antimony, and sulfur atoms in the stable elementary crystal structure. val is the number of the formula of $Tl_xSb_yS_z$. ΔE_{Coh} take the following values $-4,658\text{eV}$, $-10,911\text{eV}$, $-2,813\text{eV}$ and $-4,857\text{eV}$ relative to Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$ and $TlSb_3S_5$, respectively.

3.3. Electronic structures

a) Band structures and DOSs

In attempting to understand the electronic properties of these compounds, one starts with the binary compounds Sb_2S_3 and Tl_2S . Our calculated band structure along with the symmetry direction Γ , X, S, Y, Γ , S, T, Z, R, and Γ as well as the totals and projected DOSs for the Sb_2S_3 compound are shown in Fig. 3. The results of band structures are topologically similar to the previously published ones [14,15,22]. The indirect bandgap of the Sb_2S_3 compound is 1.78 eV at the center of BZ. From the calculated DOSs, we can decompose the valence band into two parts. The first one is located in the energy range $[-14.0\text{eV}, -11.75\text{eV}]$ of width 2.25eV at Γ point constituted by the 3s-S state, which mainly resulted from the $ss\sigma$ interaction type, and above it there occurs the

presence of the Sb 4d. The second one is between $[-5.25\text{eV}, 0.0\text{eV}]$ of the width of 5.25 eV at the T point. It is formed principally by the bands associated with Sb 5p states and S 3p states, which give a strong interaction of $pp\pi$ type. The conduction band is primarily formed by the bands corresponding to low Sb 5p states. Its width varies by traversing the different points of high symmetry.

Fig. 4 shows the evolution of electronic structures of the Tl_2S compound. The top of the valence band is at point Γ and the bottom of the conduction is at M which leads to an indirect gap of 1.08 eV. The correspondent valence band can also be decomposed into two parts. The first part is located in the energy range $[-12.5\text{eV}, -12.0\text{eV}]$ of the width of 0.5 eV at the M point. It is constituted by the bands associated with S 3s and Tl 6s resulting mainly from interaction $ss\sigma$ type. The second part is in an energy range $[-3.0\text{eV}, 0.0\text{eV}]$ of the width of 3.0 eV at the K point. It is formed by weak bands associated with Tl 6p states and strong S 3p states which give a strong interaction of $pp\pi$ type. The conduction band is formed by the bands corresponding to Tl 6p states. Its width varies by traversing the different points of high symmetry.

Table 3 gives the values of predicted and calculated energy gaps compared with experimental ones. For the ternary compounds $TlSbS_2$ and $TlSb_3S_5$, our calculation shows that have pronounced bandgaps of 1.62 eV and 1.78 eV (see Figs. 5 and 6) of direct and indirect behaviors, respectively. The highest occupied bands of $TlSbS_2$, as shown in Fig. 5, have high occupancy of both S 3p and Sb 5p orbitals, which implies a strong hybridization and leads to $pp\pi$ interaction type. The highest occupied states in the $TlSb_3S_5$ compound (Fig. 6) are derived predominantly from the S 3p orbital which is consistent with the result of the $pp\pi$ interaction type. Our results are compared with other results calculated and measured by many authors, who have used the empirical tight-binding method and XPS experience. This agreement is justified by the performance of the DFT method which describes all bands successfully. For example, for $TlSbS_2$ the total and partial density of states (T-PDOS) shows that the orbitals comprise of Sb 5s, S 3s, and S 3p are localized between chunks of very small energy range almost of about -5.27 to 0.0 eV below the Fermi level E_F ; this represents the first diffusion of the band, while the second occurs from -9.0 eV to -6.85 eV as shown in Fig. 5. There are two empty localized regions. The first one lies between -6.85 eV and -5.27 eV below the E_F , while the second is between 0.0 eV and 1.62 eV above the E_F .

b) Density of charge

To explain the nature of the bonding length, the electronic charge density is calculated in the (110) plane by (GGA) approximation. Fig. 7 represents the 2D contour plots of the total valence charge density distribution for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$ compounds. It can be seen that all our results are topologically similar which is due to the presence of the antimony Sb atom that plays a crucial role in the stabilization of the bonding, and its form is spherical for all states. In contrast to the Tl_2S compound where the density of Tl is elliptic which illustrates that the Tl

Table 2

The calculated equilibrium ground-state properties together with the corresponding available theoretical and experimental values for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$ compounds.

Parameters	Compounds								
		Sb_2S_3		Tl_2S		$TlSbS_2$		$TlSb_3S_5$	
		Our work	Other works	Our work	Other works	Our work	Other works	Our work	Other works
Lattice constants	a (Å)	11.32	11.27 [31]	12.13	12.15 [16] 12.148 [37]	6.121	6.123 [27] 6.123 [26]	7.223	7.225 [28]
	b (Å)	3.83	3.84 [31]	12.13	12.15 [16] 12.148 [37]	6.296	6.293 [27] 6.293 [26]	15.51	15.547 [28]
	c (Å)	11.23	11.29 [31]	18.18	18.19 [16] 18.183 [37]	11.381	11.838 [27] 11.838 [26]	8.92	8.946 [28]
Bulk modulus (B) (GPa)	73.636	71.62 [30]	29.087		53.722		46.070		
Derivative of the bulk (Bp)	4.347	5.00 [30]	4.627		4.464		4.321		
Cohesive energy E_{Coh} (eV/atom)	-4658		-10.911		-2.813		-4857		

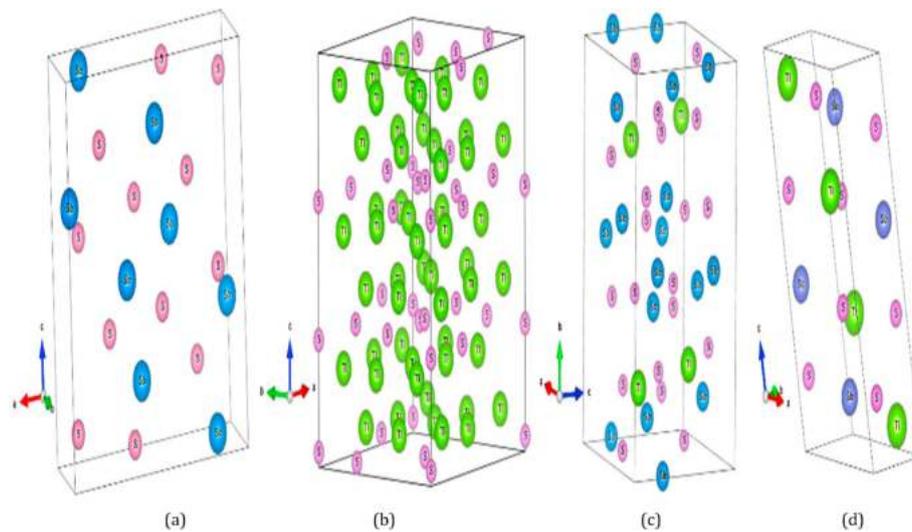


Fig. 1. Crystal structure of (a) Sb_2S_3 , (b) TI_2S , (c) $TISb_3S_5$, (d) $TISbS_2$ compounds.

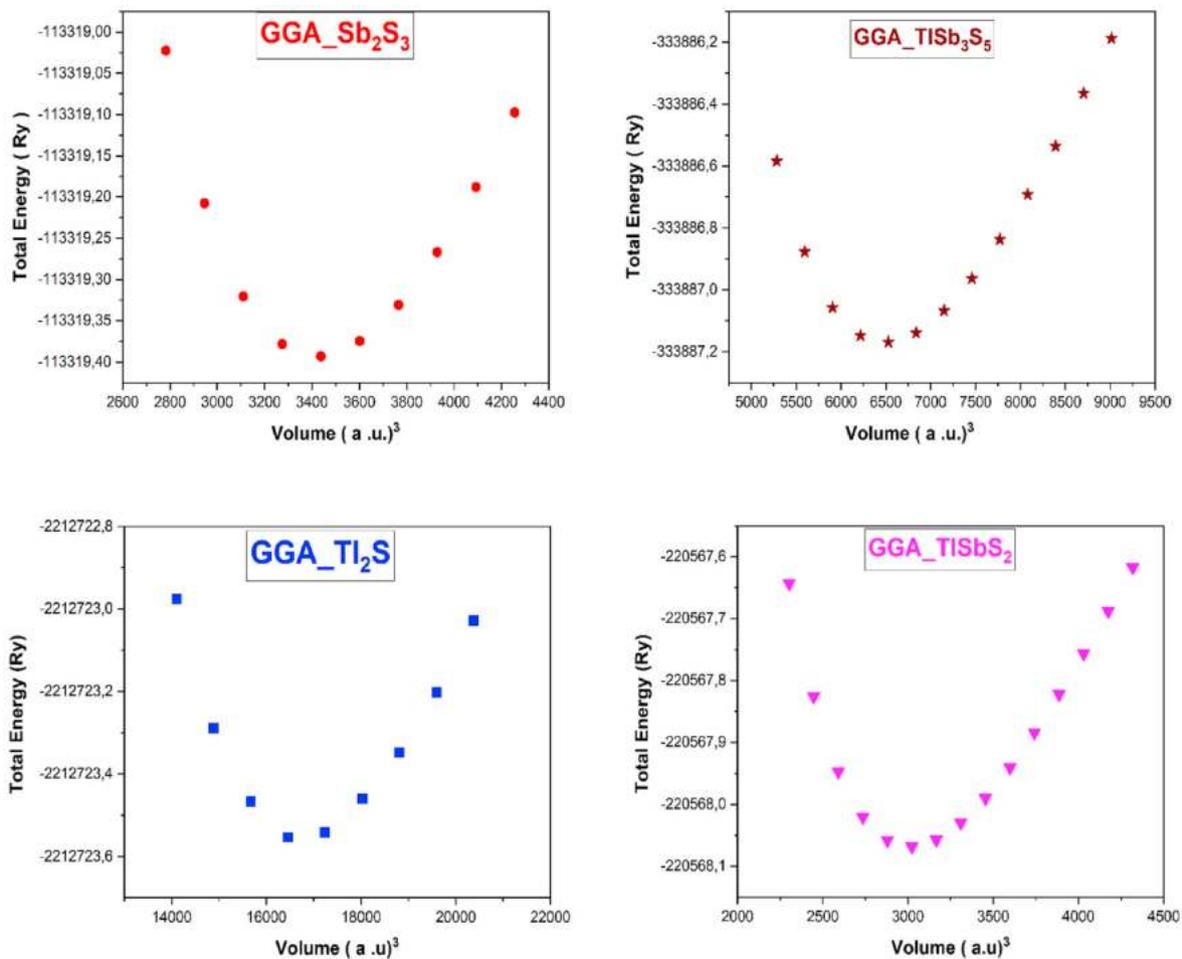


Fig. 2. Geometric optimization curves for Sb_2S_3 , TI_2S , $TISbS_2$, and $TISb_3S_5$ compounds using GGA approximation.

6p levels are partially filled.

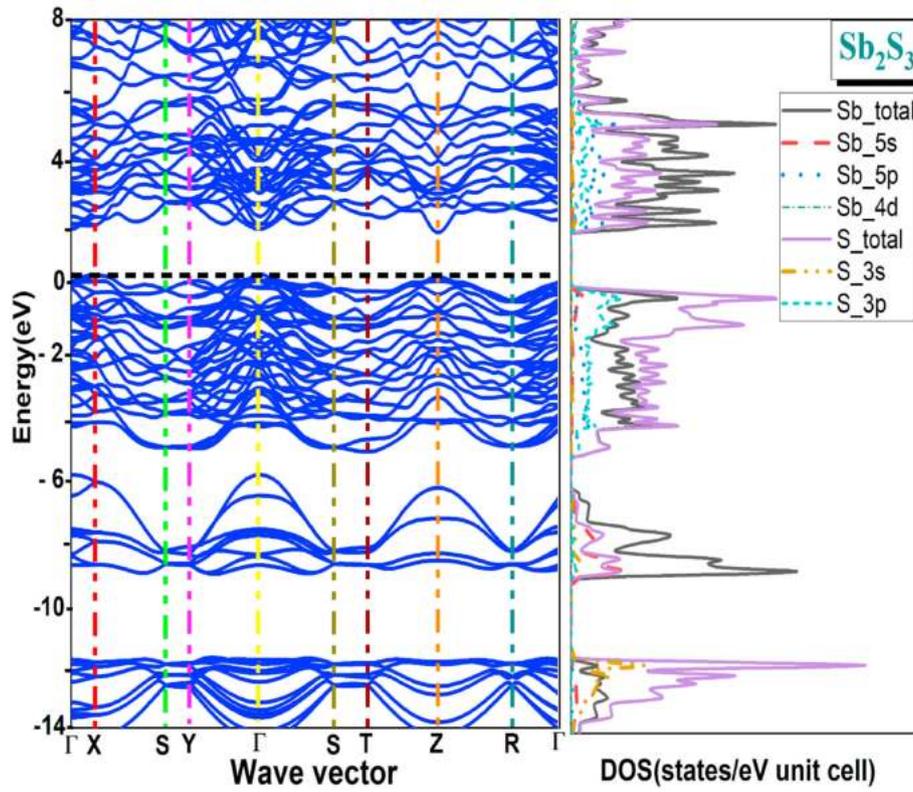
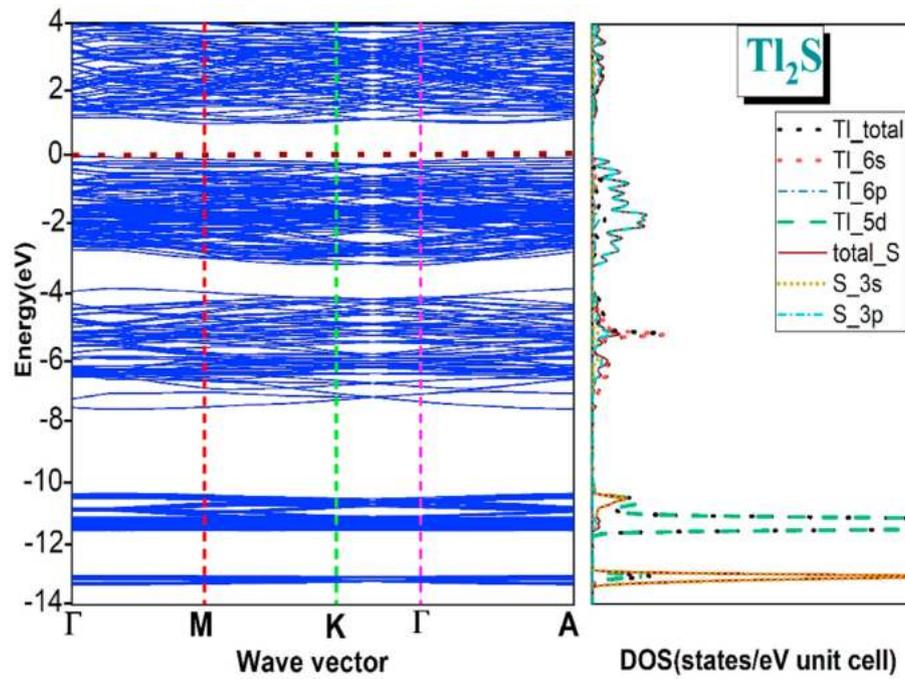
3.4. Optical properties

In this section, we deal with the famous dielectric function. The static dielectric constant (ϵ_0) is defined as the sum of the ionic and high-

frequency response to an external electric field. The frequency-dependent complex dielectric function $\epsilon(\omega)$ is given by Refs. [38,39,40]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2)$$

where $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ are the real and imaginary parts, respectively. It should be noted that $\epsilon_1(\omega)$ is related to the polarization of the medium,

Fig. 3. Band structure and projected/total density of states for Sb_2S_3 .Fig. 4. Band structure and projected/total density of states for TI_2S .

while $\epsilon_2(\omega)$ characterizes the absorption of the material. However, $\epsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix component between the unoccupied and occupied wave functions, while $\epsilon_1(\omega)$ can be obtained using the Kramers-Kronig relation [41]. Their theoretical expressions are given by:

$$\epsilon_2^{ij} = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{kkn'\sigma} \langle kn\sigma | p_i | kn'\sigma \rangle \langle kn'\sigma | p_j | kn\sigma \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(e_{kn} - e_{kn'} - \hbar\omega) \quad (3)$$

Table 3

The Predicted and calculated gap energies PGE and CGE, respectively, compared with experimental ones EGE.

Compounds	Bandgap Energy (eV)						
	PGE		CGE		EGE		
	Value	Direction	Value	Direction	Value	Direction	
Sb₂S₃	1.55				1.7		
	[52]				[18]		
	1.88	direct			1.71	indirect	
	[51]				[45]		
	1.79	indirect	1.78	indirect Γ -Z	1.71	direct	
	[46]				[46]		
	1.76	direct			1.56	indirect	
	[30]				[46]		
					1.76	indirect	
					[47]		
					1.71	direct	
					[21]		
					1.63		
					[14]		
					1.78	indirect	
				[31]			
				1.74			
				[26]			
				1.71	indirect		
				[45]			
Tl₂S			1.08	Indirect Γ -M	0.80	indirect	
					[17]		
					0.98		
					[22]		
					0.88	indirect	
					[37]		
	TlSbS₂	1.73	Direct	1.62	Direct X-X	1.68	
		[19]				[48]	
		1.77				1.67	direct
		[26]				[49]	
					1.68		
					[50]		
					1.72	direct	
					[44]		
					1.68	indirect	
					[44]		
TlSb₃S₅			1.78	Indirect Γ -B	1.88	direct	
					[44]		
					1.84	Indirect	
					[44]		

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4)$$

We note that an important parameter of this function $\varepsilon_1(\omega)$ is at zero frequency $\varepsilon_1(0)$, which is called the static dielectric constant (where only the electron contribution is considered) and is related to the electron gap and explained by the Penn model [40] given by the following expression:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (5)$$

where $\hbar\omega_p$ is the plasma energy for a small energy gap a large value of $\varepsilon_1(0)$ is given. Also, the refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $K(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$, and energy loss $L(\omega)$ are defined via the following relations [42,43]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (6)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega)}{4} + \varepsilon_2^2(\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$K(\omega) = \left(-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega)}{4} + \varepsilon_2^2(\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (9)$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (10)$$

a) Dielectric function $\varepsilon(\omega)$

Another way to determine the dielectric function using the mean value of the component along the three axes x, y, and z is described as follows:

$$\varepsilon_{1,2}(\omega) = \frac{\varepsilon_X(\omega) + \varepsilon_Y(\omega) + \varepsilon_Z(\omega)}{3} \quad (11)$$

Analysis of the $\varepsilon_2(\omega)$ -spectrum shows that the first critical point occurs at about 0.41, 0.48, 0.36, and 0.76 eV for *Sb₂S₃*, *Tl₂S*, *TlSb₃S₅*, and *TlSbS₂*, respectively, which is the threshold for direct transitions between the maximum valence band and the minimum conduction band (Γ^V -Z^c), (Γ^V -M^c), (Γ^V -B^c), and (X^v-X^c) respectively. Moreover, the electrical conductivity of these compounds can improve starting from high excitation energies. The main contribution to this threshold is probably due to interband transitions arising from electron transfer between occupied states dominated by S-3p states and unoccupied formed by hybridization of Sb-5p and Tl-6d states. For example, the main peak reflects the maximum absorption at 2.91, 2.19, 2.77, and 4.92 eV for *Sb₂S₃*, *Tl₂S*, *TlSb₃S₅*, and *TlSbS₂*, respectively.

Fig. (8 a) shows the variation of the real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the dielectric function as a function of energy for the compounds *Sb₂S₃*, *Tl₂S*, *TlSb₃S₅*, and *TlSbS₂*. At this point, the dispersion is zero at these energy values, so the absorption becomes maximum. It can be defined here that the value of the static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ is an important quantity, given by the lower limit $\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ of the compounds.

b) Absorption coefficient $\alpha(\omega)$

Fig. 2(a) shows the variation of the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ as a function of energy. The first peak arises from the transition from S-3p states located at the upper end of the valence band to the Tl-6p and Sb-5p states located at the lower end of the conduction band, resulting in the first absorption of 1.65, 0.96, 1.6, and 1.52 eV for *Sb₂S₃*, *Tl₂S*, *TlSb₃S₅*, and *TlSbS₂*, respectively. The second absorption over the visible range is at [1.59–3.26] eV. Table 4 shows the calculated optical gap of *Sb₂S₃*, *Tl₂S*, *TlSb₃S₅*, and *TlSbS₂*, as well as the previously reported values.

c) Refraction index $n(\omega)$ and extinction coefficient $K(\omega)$

The evolution of the refractive index results from the change in the external excitation function. It depends on the temperature of the thermal treatment. As mentioned above, the refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ are determined for these compounds and shown in Figs. (9 b) and (9. c), are the main parameters that can be used to successfully describe the optical properties. From these figures, it can be seen that the profile of these last quantities is almost the same for all compounds. In the visible range [1.59 eV–3.26 eV], the refractive index varies between 1.91 and 2.14 eV. In the ultraviolet region [3.26 eV–12.4 eV], these spectra decrease with the increase of photon energy. The value of static refractive index $n(0)$ for *Sb₂S₃*, *Tl₂S*, *TlSb₃S₅*, and *TlSbS₂* are 3.69, 4.00, 3.47, and 3.25, respectively (see Table 5). The refractive index spectra show that the values of these compounds reach a maximum value of 4.84, 5.06, 4.65, and 4.28 at energies of 2.13, 1.58, 2.4, and 2.24 eV, respectively. The extinction coefficient $K(\omega)$ represents

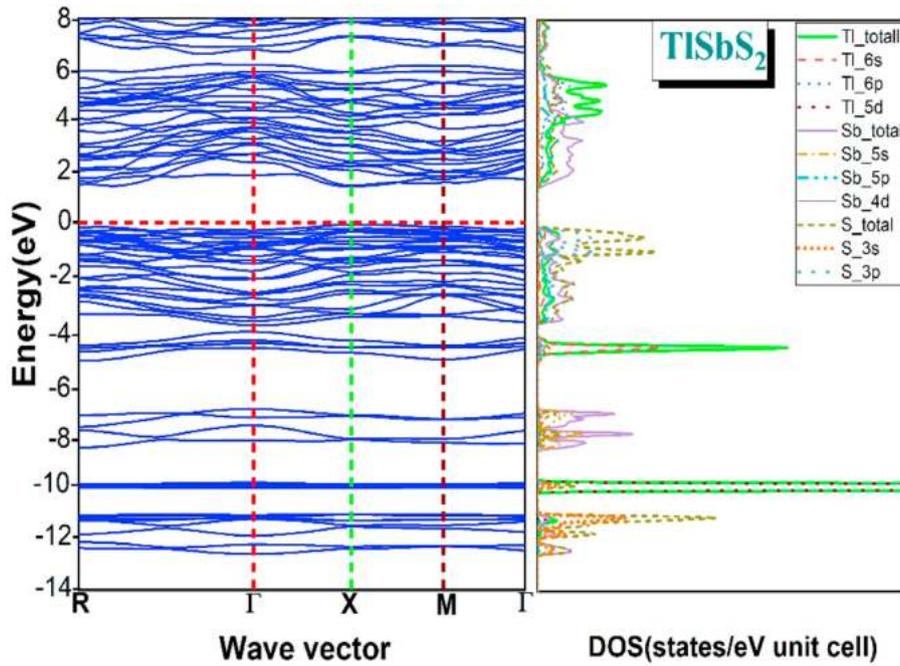


Fig. 5. Band structure and projected/total density of states for $TlSbS_2$.

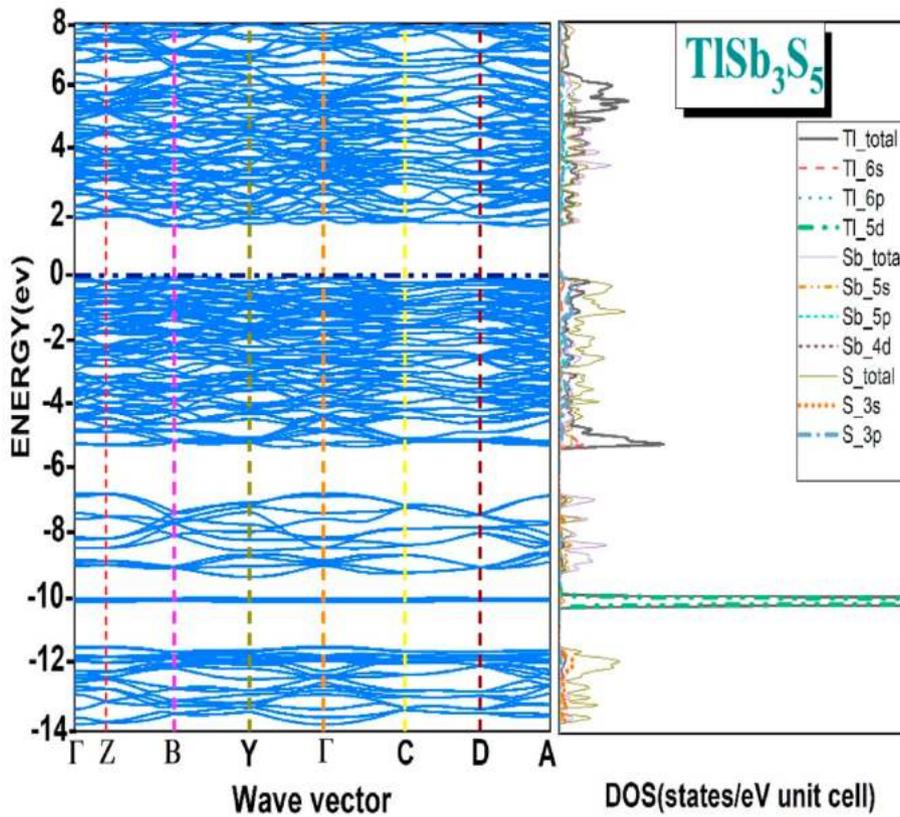


Fig. 6. Band structure and partial/total density of states for $TlSb_3S_5$.

the absorption phenomenon in the complex refractive index and is directly related to the absorption coefficient. The extinction coefficient starts to increase at a threshold value represented by the optical gap; this threshold value is 1.65, 0.96, 1.6, and 1.52 eV for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$, respectively (see Fig. 10).

d) Reflectivity $R(\omega)$ and Electron energy loss function $L(\omega)$

Figs. (9 d) and (9. e) show the optical reflectivity and electron energy loss spectrum ($R(\omega)$, $L(\omega)$) for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$. The analysis indicates that the reflectivity increases from a low relative value of 28%, 35%, 31%, and 27% for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$,

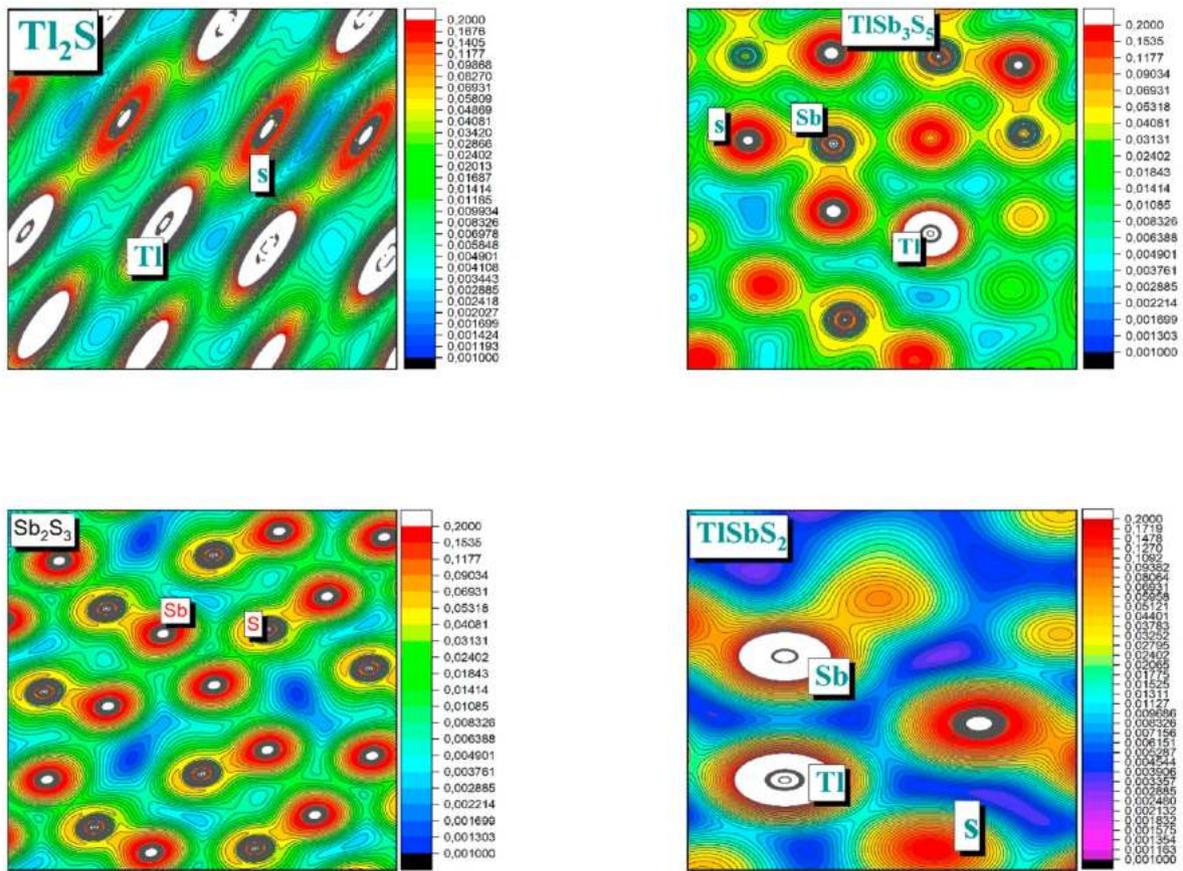


Fig. 7. Charge densities of Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$ compounds using GGA approximation.

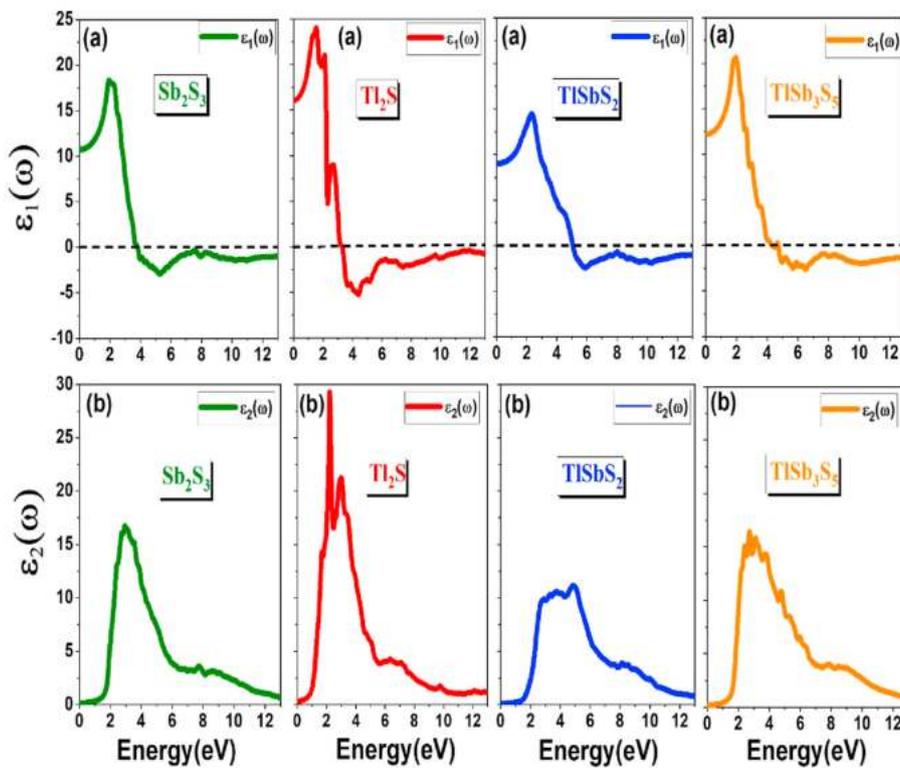


Fig. 8. Real and imaginary parts of dielectric functions for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$ compounds.

Table 4The calculated optical band gaps for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$ compounds.

Compounds	Optical gap	
	Our work	Other works (Experimental)
Sb_2S_3	1.65	1.78 [31] 1.71 [45]
Tl_2S	0.96	1.015 [37]
$TlSb_3S_5$	1.6	
$TlSbS_2$	1.52	1.67 [49]

respectively, in the visible region (less than 15%) and decreases rapidly for higher energies and a semiconductor character, which plays a role here. The values of the static reflection coefficient $R(0)$ are given in Table 5.

Another important quantity is the function $L(\omega)$, which accurately describes the energy loss by a fast electron as it passes through the material. In this case, we plot the $L(\omega)$ over a wide photon energy range from 0 to 13.5 eV. The peaks that appear exhibit a feature associated with plasma resonance caused by a collective oscillation of valence electrons at the plasma frequency ω_p [42]. Their positions are at energies 13.0, 11.51, 12.61, and 12.56 eV for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$, respectively, corresponding to an abrupt decrease in $R(\omega)$.

4. Conclusion

The present research work is concerned with the DFT study of the electronic and optical properties of the antimony chalcogenide alloys Tl_xSb_{1-x} . The main concluding remarks can be summarized as follows:

- ✓ The density of states curves of the binary compounds Sb_2S_3 and Tl_2S show three characteristic features in the valence band: a core-like peak at -9.00 eV below the maximum valence band mainly originating from the $3s$ - S state, and a two-peak structure at the top of the valence band formed by $5p$ - Sb , $4p$ - Tl , and $3p$ - S states.
- ✓ For the $TlSbS_2$ compound, the strong contribution of the S $3p$ state compared to the Sb $5p$ state is responsible for the formation of the valence band, whose width is about 5.27 eV, which agrees well with the published results.
- ✓ In the case of the $TlSb_3S_5$ compound, the strong contribution is influenced by the participation of the Tl $6p$ states in a mixture with S $3p$ and Sb $5p$ states. Its width is about 5.4 eV.
- ✓ The calculated energy bandgaps are 1.78 eV, 1.08 eV, 1.62 eV, and 1.78 eV for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSbS_2$, and $TlSb_3S_5$ compounds, respectively, which allows them to be classified as important materials for optical applications.
- ✓ We found that S strongly perturbs the valence bands, in contrast to Sb and Tl , which dominate in the conduction bands.
- ✓ We have also calculated the optical properties for an energy spectrum from 0 to 13.5 eV. These include the dielectric function $\epsilon(\omega)$, the extinction coefficient $k(\omega)$, the optical refractive index $n(\omega)$, the

Table 5The Calculated static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, refractive index $n(0)$ and reflectivity $R(0)$ for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$ compounds.

Compounds	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$ (%)
Tl_2S	16.06	4.00	35
Sb_2S_3	10.72	3.69	28
$TlSbS_2$	9.01	3.25	27
$TlSb_3S_5$	12.21	3.47	31

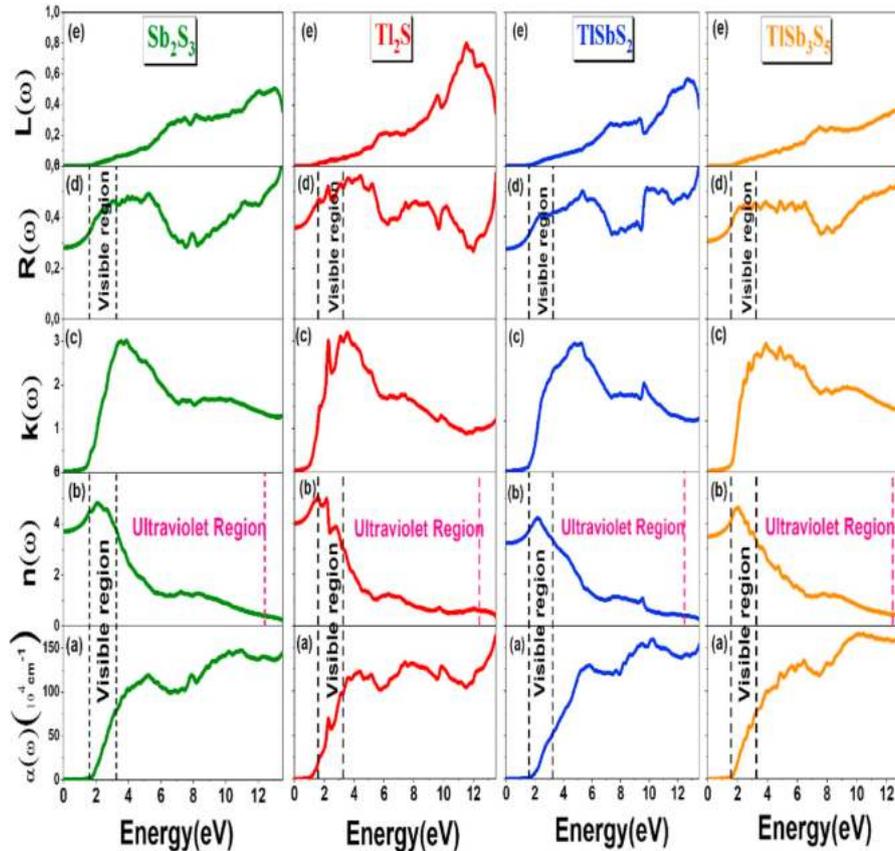


Fig. 9. The Variation of optical quantities as a function of energy including: (a) absorption coefficient $\alpha(\omega)$, (b) refractive index $n(\omega)$, (c) extinction coefficient $k(\omega)$, (d) reflectivity $R(\omega)$, and (e) energy loss $L(\omega)$ for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$ compounds.

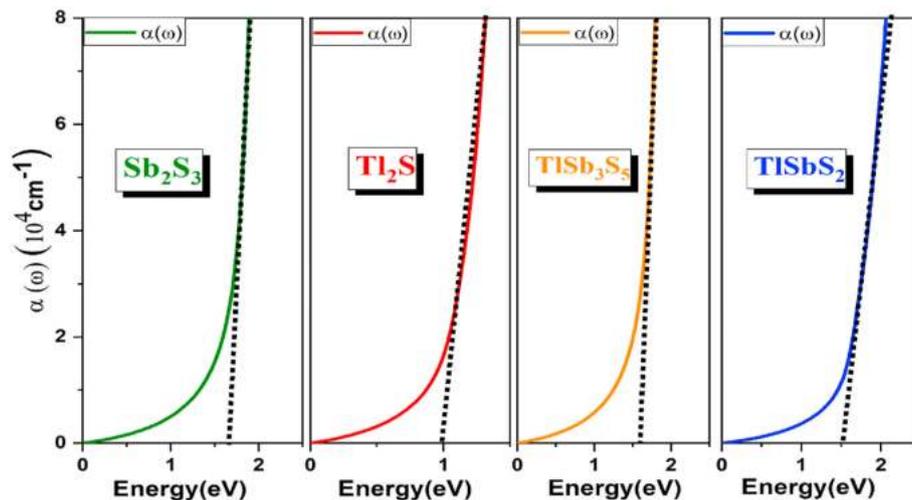


Fig. 10. Determination of the optical band gap for Sb_2S_3 , Tl_2S , $TlSb_3S_5$, and $TlSbS_2$ compounds using GGA approximation by extrapolation of the linear region in absorption coefficient $\alpha(\omega)$ as a function of photon energy (eV).

reflectivity $R(\omega)$, the absorption coefficient $\alpha(\omega)$, and the electron energy loss function $L(\omega)$.

- ✓ Finally, the results of our calculations and their comparison with available experimental and theoretical data make these materials interesting for electrical and optical applications.

Author contribution statement

S. MELIANI: Conceptualization, Investigation, Methodology, Data curation, Formal Analysis, Software, Writing-original draft. **S. KOUIDRI:** Formal analysis, Review & editing, Supervision. **H. RACHED:** Writing-original draft and reviewing, Formal analysis, Validation, Visualization. **M. EL KEURTI, M. OULD MOUSSA and A. BEN SLIMANE:** Formal analysis, Review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] N. Bettahar, S. Benalia, D. Rached, M. Ameri, R. Khenata, H. Baltache, H. Rached, *J. Alloys Compd.* 478 (1–2) (2009) 297–302.
- [2] D. Rached, M. Hichour, M. Rabah, S. Benalia, H. Rached, R. Khenata, *Solid State Commun.* 149 (45–46) (2009) 2002–2006.
- [3] I. Bourachid, M. Caid, O. Cheref, D. Rached, H. Heireche, B. Abidri, H. Rached, N. Benkhetout, *Comput. Condens. Matter* 24 (2020), e00478.
- [4] S. Morsli, M. Caid, D. Rached, H. Rached, N. Benkhetout, I. Bourachid, *Comput. Condens. Matter* 27 (2021), e00550.
- [5] Shengjie Yuan, Hui Deng, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 157 (2016) 887–893.
- [6] Ivan Gržetić, Tonči Balić Žunić, *Phys. Chem. Miner.* 20 (1993) 285–296.
- [7] F.I. Ezema, S.C. Ezugwu, et al., *Journal of Ovonic Research* 5 (2009) 145–156.
- [8] S. Dupont, A. Georghiu, et al., *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996) 8421.
- [9] I. Lefebvre, G. Allan, *al. Hyperfine Interact.* 53 (1990) 351–354.
- [10] P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, A. Georghiu, S. Dupont, C. Sénémaud, *Phys. Rev. B* 56 (1997), 13054.
- [11] L. Porte, A. Tranquand, *J. Solid State Chem.* 35 (1980) 59–68.
- [12] A.M. Andriesh, J. Non-Cryst. Solids 77–78 (1985) 1219–1228.
- [13] A. Georghiu, I. Lampre, et al., *J. Alloys Compd.* 228 (1995) 143–147.
- [14] A. Ibanez, J.C. Jumas, et al., *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1005–1013.
- [15] N. Rey, J.C. Jumas, et al., *Acta Crystallogr. C* 40 (1984) 1655–1658.
- [16] G. Giester, C.L. Lengauer, et al., *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 322–330.
- [17] X. Chia, A. Ambrosi, et al., *ACS Nano* 10 (2016) 112–123.
- [18] P.E. Lippens, M.A. El Idrissi Raghni, et al., *J. Alloys Compd.* 298 (2000) 47–50.
- [19] I. Lefebvre, M. Lannoo, et al., *Phys. Rev. B* 38 (1988) 8593.
- [20] M. Lawal, A. Radzi, M. Alam Saeed, « Ag_3SbS_3 and Bi_2Te_3 Crystal as Potential Absorbers for Photovoltaic Application: DFT Study », *Proceeding of 2nd International Science Postgraduate Conference ISPC*, 2014.
- [21] Nicolae Tigau, *J. Phys.* 53 (2008) 209–215.
- [22] I.M. Ashraf, H.A. Elshaihk, A.M. Badr, *Phys. Status Solidi* 241 (2004) 885–894.
- [23] N.N. Syrbu, V.V. Dorogan, et al., *Opt Commun.* 259 (2006) 744.
- [24] N.N. Syrbu, V.T. Krasovsky, et al., *Phys. B Condens. Matter* 210 (1995) 114–120.
- [25] S. Kouidri, *J. Mater. Sci. Eng.* 7 (2018), 1000443.
- [26] I. Lefebvre, *Structure électronique des chalcogénures d’antimoine*, PhD thesis, Lille 1, France, 1989.
- [27] N. Rey, J.C. Jumas, et al., *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 971–974.
- [28] M. Gostojic, W. Nowacki, P. Engle, *Zeitschrift fur Kristallographie* 159 (1982) 217–224.
- [29] H. Koc, Amirullah M. Mamedov, et al., *Solid State Sci.* 14 (2012) 1211–1220.
- [30] T. Ben Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, et al., *Phys. B Condens. Matter* 406 (2011) 287–292.
- [31] A.M. Salem, M.S. Selim, *J. Phys. D Appl. Phys.* 34 (2001) 12.
- [32] Walter A. Harrison, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 4487.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, et al., *J. Chem. Phys.* 152 (2020), 074101.
- [34] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [35] O. Krogh Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [36] John P. Perdew, S. Burke, Matthias Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [37] V.M. Belyukh, A.D. Danylyuk, K.E. Glukhov, I.M. Stakhira, *Phys. Solid State* 55 (2013) 2317–2323.
- [38] R. Del Sole, R. Girlanda, *Phys. Rev. B* 48 (1993), 11789.
- [39] M. Ould Moussa, S. Kouidri, H. Rached, et al., *Appl. Phys. A* 128 (3) (2022) 231.
- [40] A.H. Reshak, Z. Charif, H. Baaziz, *Eur. Phys. J. B* 60 (2007) 463–468.
- [41] V. Borisovich Bobrov, S.A. Trigger, G.J.F. van Heijst, P.P.-J.M. Schram, *Europhys. Lett.* 90 (1) (2010), 10003.
- [42] A.M. Fox, *Am. J. Phys.* 70 (2002) 1269.
- [43] A. Setouf, H. Rached, N. Benkhetout, D. Rached, *Comput. Condens. Matter* 19 (2019), e00377.
- [44] X. He, David J. Singh, Patsorn Boon-on, M.-W. Lee, Lijun Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (51) (2018) 18058–18065.
- [45] Liping Guo, Baiyu Zhang, Shan Li, Qian Zhang, Michael Buettner, Li Lin, Xiaofeng Qian, Feng Yan, *Apl. Mater.* 7 (2019), 041105.
- [46] Baiyu Zhang, Xiaofeng Qian, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (1) (2022) 492–502.
- [47] Rokas Kondrotas, Chao Chen, Tang Jiang, *Joule* 2 (5) (2018) 857–878.
- [48] K. Čermák, P. Lošťák, *Czech. J. Phys. B* 36 (1986) 709–713.
- [49] Wenwen Lin, Haijie Chen, Jiangang He, Constantinos C. Stoumpos, Zhifu Liu, Sanjib Das, Joon-IL Kim, Kyle M. McCall, Bruce W. Wessels, Mercouri G. Kanatzidis, *ACS Photonics* 4 (11) (2017) 2891–2898.
- [50] M. Parto, D. Deger, K. Ulutas, Ş. Yakut, *Appl. Phys.* 112 (2013) 911–918.
- [51] T. Ben Naser, H. Maghraoui-Meherzi, N. Kamoun-Turki, *J. Alloys Compd.* 663 (2016) 123–127.
- [52] Razvan Caracas, Xavier Gonze, *Phys. Chem. Miner.* 32 (2005) 295–300.
- [53] O.E. Hüssler, F. Hulliger, H. von Känel, *J. Electrochem. Soc.* 134 (2) (1987) 477.