

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

UNIVERSITE « Dr. MOULAY TAHAR » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique des Rayonnements**

Par

AKIL Abdelmalek

Sur le thème

Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés $BaLa_2X_4$ ($X = S$ et Se) pour le fractionnement photocatalytique de l'eau

Soutenu le : 04/06/2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	AMARA Kadda	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Encadreur
03	HOCINE Hayat	MCB	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-encadreur
04	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Année Universitaire 2022 - 2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'étude physico-chimiques de l'université de Saïda sous la direction de Dr. ZEMOULI Mostefa et Dr. HOUCINE Hayat. Je remercie sincèrement le Pr. AMARA Kadda pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire. Je remercie aussi le Pr. ELKEURTI Mohammed d'avoir examiné ce travail.

J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à mes directeurs de mémoire Dr. ZEMOULI Mostefa et Dr. HOUCINE Hayat de m'avoir épaulé tout au long de ce travail.

Je remercie très sincèrement le Dr. AKIL Zoheir, pour son soutien déterminant, ses connaissances, sa disponibilité, sa gentillesse et son empathie qui ont joué un rôle clé dans ce travail.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde

Mon cher grand père et ma grand-mère, Dieu les protèges

Mes frères Mohamed et Zoheir

Mes sœurs Imène et Khouloud

Toute la famille, chacun par son nom

Tous mes amis

Mes chers enseignants

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde

Table des matières

Table des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	08
Références bibliographiques	11
Chapitre I : Les chalcogénures et leurs applications	
I.1. Introduction	14
I.2. Chalcogène et chalcogénure	14
I.3. Les chalcogénure binaires et ternaires	15
I.4. Les applications	16
I.5. Fractionnement photocatalytique de l'eau	16
I.6. Pourquoi les $BaLa_2X_4$ ($X=S, Se$) ?	18
I.7. Conclusion	18
Références bibliographiques	20
Chapitre II : Méthode de calcul	
II.1. Introduction	25
II.2. Équation de Schrödinger	26
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	27
II.4. Approximation de Hartree	28
II.5. Approximation de Hartree-Fock	30
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	33
II.6.a. Densité électronique	33
II.6.b. L'approche de Thomas-Fermi	34
II.6.c. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)	34
II.6.d. Approche de Kohn-Sham	36
II.6.e. Résolution des équations de Kohn-Sham	38
II.7. Fonctionnelles d'échange-corrélation	40
II.7.a. Approximation de la Densité Locale (LDA)	40
II.7.b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	42
II.7.c. Potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)	43
II.8. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]	45

II.8.a. La méthode APW	45
II.8.b. La méthode LAPW	48
II.8.c. La méthode APW+lo	48
II.8.d. La méthode FP-LAPW	49
II.9. Le code WIEN2k	50
II.10. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k	51
II.10.a. La première étape c'est l'initialisation	51
II.10.b. La deuxième étape : le calcul SCF.....	52
II.10.c. La troisième étape : exploration des propriétés des matériaux	55
II.11. Les fichiers d'entrée et de sortie de code WIEN2k	55
II.12. Conclusion	61
Références bibliographiques	62

Chapitre III : Résultats & Interprétations

III.1. Introduction	66
III.2. Détails de calcul	66
III.3. Propriétés structurales	67
III.4. Propriétés élastiques	70
III.5. Propriétés électroniques	74
III.5.a. Structure de bandes	74
III.5.b. Densité d'états	76
III.6. Propriétés optiques	77
III.6.a. Fonction diélectrique	78
III.6.b. Coefficient d'absorption	80
III.6.d. Indice de réfraction	81
III.7. Conclusion	82
Références bibliographiques	83

Conclusion Générale	86
----------------------------------	-----------

Table des figures

I.1 : Le processus de la fractionnement photocatalytique de l'eau.....	17
II.1 : Modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).....	36
II.2 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham	39
II.3 : Schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite)	40
II.4 : Division d'une cellule unité en une région muffin tin (S_{α}) et une région interstitielle (I)	46
II.5 : L'organigramme des programmes du code WIEN2k	54
III.1 : La structure cristalline des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	61
III.2 : La variation d'énergie total en fonction du volume des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	69
III.3 : La variation d'énergie total en fonction du rapport c/a des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	69
III.4 : La structure de band électronique des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	75
III.5 : La densité d'états des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	76
III.6 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	79
III.7 : La partie réelle de la fonction diélectrique des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	79
III.8 : Le Coefficient d'absorption des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	80
III.9 : L'indice de réfraction des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$	81

Liste des tableaux

II.1 : Les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'initialisation	56
II.2 : Les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes de calcul SCF	57
II.3 : Les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'utilitaire	59
III.1 : Paramètres structuraux d'équilibre (a , c/a , volume d'équilibre (V), module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et les positions atomiques)	70
III.2 : Constantes élastiques calculées (C_{ij} en GPa)	71
III.3 : Paramètres élastiques calculés : modules de compressibilité (B_V , B_R , B_{VRH} , en GPa), modules de cisaillement (G_V , G_R , G_{VRH} , en GPa), indice d'anisotropie élastique universelle (A^U), module d'Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et rapport de Pugh (B/G)	74
III.4 : Les gaps fondamentaux calculés (en eV).....	75
III.5 : Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction.....	81

Introduction générale

Les énergies renouvelables ont connu un développement sur plusieurs siècles [1]. Aujourd'hui, de nombreuses technologies sont étudiées en profondeur pour exploiter les ressources énergétiques renouvelables, notamment l'hydrogène vert qui est l'élément le plus abondant dans l'univers, et qui peut être utilisée pour alimenter des véhicules, produire de l'électricité et de la chaleur [2]. Cependant, sur Terre, l'hydrogène n'existe pas à l'état pur, mais se trouve sous forme moléculaire, notamment dans l'eau. Le principal défi pour parvenir à une économie de l'hydrogène est de libérer cet élément à partir de ces composés [3]. Cependant, pour produire de l'hydrogène vert, il ne suffit pas d'avoir de l'eau ; une source de lumière, comme l'énergie solaire, est également essentielle [4]. La récupération de cette énergie solaire est l'une des technologies les plus prometteuses dans le domaine des énergies renouvelables, car elle permet de générer une énergie propre, non toxique et hautement efficace à partir de ressources abondantes et peu coûteuses. Parmi les méthodes potentielles de production d'hydrogène vert actuellement étudiées, le fractionnement photocatalytique de l'eau est l'une des solutions les plus avancées [5]. De plus, la séparation photocatalytique de l'eau est également un moyen potentiel de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

La séparation photocatalytique de l'eau est un processus qui utilise la lumière du soleil pour séparer l'eau en hydrogène et en oxygène [6]. Ce processus est effectué par un photocatalyseur semi-conducteur, qui est un matériau capable d'absorber la lumière du soleil et d'utiliser l'énergie pour entraîner la réaction de séparation de l'eau [7]. La réaction de séparation de l'eau se produit à la surface du photocatalyseur. Lorsque la lumière du soleil frappe le photocatalyseur, elle excite les électrons dans le semi-conducteur. Ces électrons excités peuvent alors réduire l'eau en hydrogène, tandis que les trous qui restent peuvent oxyder l'eau en oxygène [8]. L'efficacité de la séparation photocatalytique de l'eau est limitée par un certain nombre de facteurs, notamment la bande interdite du photocatalyseur [9], la surface du photocatalyseur et la présence

d'impuretés dans l'eau. Cependant, des progrès significatifs ont été réalisés ces dernières années dans le développement de photocatalyseurs plus efficaces. Les avantages de la séparation photocatalytique de l'eau :

- C'est un processus propre et renouvelable qui ne produit aucune émission.
- Il peut être utilisé pour produire de l'hydrogène, qui est une source d'énergie propre et efficace.
- Il peut être utilisé pour réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Les défis de la séparation photocatalytique de l'eau :

- L'efficacité du procédé est encore relativement faible.
- Le coût des photocatalyseurs est encore élevé.
- Le processus n'est pas encore bien développé pour des applications à grande échelle.

Malgré les défis, la séparation photocatalytique de l'eau est une technologie prometteuse avec le potentiel d'apporter une contribution significative à l'avenir de l'énergie.

Le développement de photocatalyseurs adaptés est essentiel pour réaliser une séparation efficace de l'eau. Depuis la découverte (en 1972) de la production photocatalytique d'hydrogène à l'aide de TiO_2 [10], de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer l'efficacité de ce processus [11]. L'introduction de dopants atomiques s'est révélée être une approche importante pour améliorer l'efficacité de la séparation photocatalytique de l'eau [12].

Au cours des dernières décennies, une attention particulière a été accordée à l'étude des chalcogénures ternaires en raison de leurs applications prometteuses, notamment dans le domaine de la photocatalyse. Des exemples de ces matériaux comprennent le BaLa_2S_4 et le CaLa_2S_4 [13], ce qui a suscité notre intérêt pour mener des

recherches sur ce type de composés. Ainsi, cette étude présente une approche théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des chalcogénures ternaires BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 , en utilisant les méthodes des premiers principes.

Dans un souci de clarté, nous avons divisé ce mémoire en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous donnons une généralité sur les chalcogénures ternaire, un aperçu du fractionnement de l'eau et nous introduisons l'importance de la présente étude. Puis dans le deuxième chapitre, nous décrivons quelques principes fondateurs de la théorie de la DFT et la méthode FP-LAPW. Dans le dernier chapitre, nous présentons et discutons les propriétés physiques prédites du chalcogénure ternaire BaLa_2X_4 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$). Et comme c'est coutume, nous terminons ce travail par nos conclusions et nos perspectives future.

Références bibliographies

- [1] Vechiu, Ionel. "Modélisation et analyse de l'intégration des énergies renouvelables dans un réseau autonome." PhD diss., Université du Havre, 2005.
- [2] Abe, John O., A. P. I. Popoola, Emmanuel Ajenifuja, and Olawale M. Popoola. "Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation." *International journal of hydrogen energy* 44, no. 29 (2019): 15072-15086.
- [3] Winter, Carl-Jochen. "Hydrogen energy—Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change." *International journal of hydrogen energy* 34, no. 14 (2009): S1-S52.
- [4] Mazloomi, Kaveh, and Chandima Gomes. "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, no. 5 (2012): 3024-3033.
- [5] Marschall, Roland. "50 years of materials research for photocatalytic water splitting." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2021, no. 25 (2021): 2435-2441.
- [6] Bard, Allen J., and Marye Anne Fox. "Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen." *Accounts of Chemical Research* 28, no. 3 (1995): 141-145.
- [7] Takanabe, Kazuhiro. "Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design." *ACS Catalysis* 7, no. 11 (2017): 8006-8022.
- [8] Jang, Jum Suk, Hyun Gyu Kim, and Jae Sung Lee. "Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting." *Catalysis today* 185, no. 1 (2012): 270-277.
- [9] Zhang, Hefeng, Jiaqi Liu, Ting Xu, Wenqian Ji, and Xu Zong. "Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials (≤ 2.1 eV) for Solar Water Splitting." *Catalysts* 13, no. 4 (2023): 728.

- [10] Fujishima, Akira, and Kenichi Honda. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *nature* 238, no. 5358 (1972): 37-38.
- [11] Maeda, Kazuhiko, and Kazunari Domen. "Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, no. 18 (2010): 2655-2661.
- [12] Zhu, Bicheng, Jinfeng Zhang, Chuanjia Jiang, Bei Cheng, and Jiaguo Yu. "First principle investigation of halogen-doped monolayer g-C₃N₄ photocatalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 207 (2017): 27-34.
- [13] Batouche, M., T. Seddik, Tuan V. Vu, Dat D. Vo, Hien D. Tong, D. M. Hoat, and O. Y. Khyzhun. "Ternary sulfides BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ as promising photocatalytic water splitting and thermoelectric materials: first-principles DFT calculations." *International Journal of Hydrogen Energy* 45, no. 43 (2020): 22600-22612.

Chapitre I

Les chalcogénures et leurs applications

I.1. Introduction

Ce mémoire consacré à l'étude théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des chalcogénures ternaires BaLa_2X_4 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$). Dans ce chapitre, nous présentons une description générale des chalcogénures et de leurs origines. Nous nous concentrons plus spécifiquement sur les chalcogénures ternaires, et nous donnons un aperçu du principe du fractionnement photocatalytique de l'eau.

I.2. Chalcogène et chalcogénure

Le terme chalcogènes vient du mot grec **chalcos** du grec «minerais» et gena «naissance». Les chalcogènes sont des éléments du groupe VI-A du tableau périodique. Ces éléments sont : le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te). Le sous-groupe VI-A contient également l'oxygène (O) et le polonium (Po). Les chalcogénures sont des composés chimiques contenant principalement un ou deux anions chalcogènes (par exemple, S, Se ou Te) et d'au moins un autre élément électropositif. Les chalcogénures sont parfois appelés éléments de la famille de l'oxygène et comprennent les sulfures, les séléniures et les tellurures, ainsi que l'élément radioactif, le polonium. Souvent, l'oxygène est traité séparément des autres chalcogènes, parfois même exclu du champ d'application du terme « chalcogène », en raison de son comportement chimique très différent du soufre, du sélénium, du tellure et du polonium [1]. Les applications des composés formés par les trois chalcogènes importants : le soufre, le sélénium et le tellure sont différentes. En particulier, les matériaux à base de S trouvent des applications dans les dispositifs optoélectroniques. Les matériaux à base de Se sont plus souvent utilisés pour l'imagerie et les applications biomédicales. Ils trouvent également des applications pour les capteurs sélectifs d'ions et les cellules solaires modernes. Les matériaux à base de Te sont largement utilisés dans les dispositifs de mémoire basés sur le changement de phase ainsi que dans les détecteurs infrarouges [2].

I.3. Les chalcogénures binaires et ternaires

Les chalcogénures binaires II-VI ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes laser (LD). Depuis la première mise en œuvre d'un laser à émission bleu-vert utilisant le ZnSe par Haase et al. [3], de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été rapportés sur les chalcogénures binaires II-VI, tels que les chalcogénures à base de zinc [4-6], de calcium [7-8] et de beryllium [9].

L'un des chalcogénures binaires II-VI les plus connus et qui a subi une attention particulière est le sulfure de zinc (ZnS). Ce composé est couramment utilisé comme substrat pour l'optique infrarouge. En tant qu'important semiconducteur, le sulfure de zinc a attiré une grande attention non seulement pour ses excellentes propriétés physiques telles qu'une large bande interdite (3.78 eV), un indice de réfraction élevé et une transmittance élevée dans le domaine visible, mais aussi pour son grand potentiel pour les applications dans les dispositifs optiques, électroniques et optoélectroniques [10].

La réaction entre le sulfure de terres rares (Re_2S_3 et Re_3S_4) et les métaux alcalinoterreux ou les matériaux de transition sulfure, donne naissance à des composés chalcogénures ternaires de formule générale ARE_2S_4 [11-13] où RE représente les terres rares trivalentes ($\text{RE} = \text{Sc-La}$) et A désigne les métaux alcalino-terreux ou les métaux de transition (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd). Ces composés ont suscité un vif intérêt en raison de leurs excellentes propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques [14] [15-16]. À température ambiante, ces matériaux cristallisent dans diverses structures tels que la structure cubique, tétragonale et orthorhombique, et se comportent comme des semi-conducteurs, avec des bandes interdites variant entre 1.8 eV et 3.4 eV. En outre, ces composés ARE_2S_4 sont couramment utilisés dans différentes applications optiques infrarouges (IR), tels que les composants optiques pour les équipements laser, les caméras thermiques, les systèmes de vision nocturne, etc.

I.4. Les applications

Des études expérimentales ont montré que les composés ARE_2S_4 présentent des propriétés optiques intéressantes, voire parfois supérieures à celles de matériaux tels que le ZnS, ZnSe et le GaAs [17-18]. Actuellement, les composés ARE_2S_4 ont un large d'applications envisagées dans différents domaines. Ils peuvent être utilisés dans la photocatalyse, les LED, les cellules solaires photoélectrochimiques et les photoconducteurs [19-20]. De plus, ils ont la capacité d'être utilisés comme matériaux de fenêtre infrarouge [21-24] et comme hôtes phosphorescents [25] avec une bonne conductivité dans la plage infrarouge de 8 à 14 μm [26]. Ces composés présentent également des propriétés mécaniques intéressantes, une excellente résistance thermique, une haute résistance à la corrosion et une durabilité mécanique [27]. En outre, certains composés ARE_2S_4 trouvent d'autres applications telles que des lentilles, des composants optiques pour les équipements laser, des caméras thermiques, des systèmes de vision nocturne et des systèmes de guidage de missiles [28].

I.5. Fractionnement photocatalytique de l'eau

Le fractionnement photocatalytique de l'eau est un processus de photosynthèse artificielle qui permet de séparer l'eau (H_2O) en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2) en utilisant un catalyseur et la lumière naturelle. La Figure I.1 illustre les étapes principales impliquées dans ce processus. Il s'agit d'un processus hautement endothermique qui nécessite une énergie libre de Gibbs de 1.23 eV par électron. Cela signifie que le photocatalyseur doit avoir une largeur de bande interdite supérieure à 1.23 eV, sinon les électrons n'auront pas suffisamment d'énergie pour initier la réaction.

Le processus de fractionnement photocatalytique de l'eau se déroule en plusieurs étapes :

1. Génération de paires électron-trou : Lorsque le photocatalyseur est exposé à une irradiation, des paires électron-trou sont générées. Cela se produit grâce à la

- nature semi-conductrice du matériau, qui permet aux photons d'exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction si leur énergie est supérieure à la bande interdite du matériau.
2. Séparation des charges : À cette étape, les charges générées, c'est-à-dire les électrons et les trous, doivent être séparées et dirigées vers la surface du photocatalyseur. L'objectif est d'éviter autant que possible la recombinaison des charges, afin de maximiser l'efficacité du photocatalyseur.
 3. Réactions de réduction et d'oxydation : Les électrons qui atteignent la surface du photocatalyseur à partir de la bande de conduction participent à une réaction de réduction, ce qui conduit à la production d'hydrogène. Les trous, quant à eux, se déplacent vers la surface du matériau depuis la bande de valence et sont impliqués dans une réaction d'oxydation, conduisant à la formation d'oxygène.

Ces étapes sont cruciales dans le processus de fractionnement de l'eau photocatalytique, car elles permettent la conversion de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant l'énergie de la lumière.

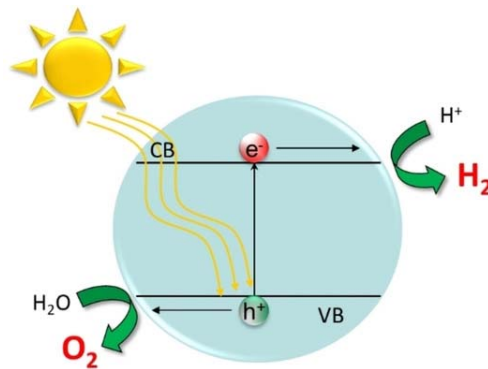


Figure I.1 : Le processus de la fractionnement photocatalytique de l'eau

I.6. Pourquoi les BaLa_2X_4 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) ?

Les chalcogénures ternaires présentent des propriétés physiques prometteuses, ce qui en fait des candidats intéressants dans plusieurs domaines. Un exemple est le composé CaLa_2S_4 (CLS) [29], qui a démontré de bonnes performances en photocatalyse en raison de sa bande interdite, de son spectre d'absorption et de son efficacité. De plus, ces sulfures présentent de nombreux avantages en tant que matériaux optiques :

- Ils cristallisent dans une structure cubique, ce qui les rend optiquement isotropes.
- Leur domaine de transparence s'étend du visible ($0.5 \mu\text{m}$) jusqu'à $14 \mu\text{m}$.
- Ils possèdent une grande résistance à des températures élevées, avec une température de fusion supérieure à 1500°C .

Ces caractéristiques font des chalcogénures ternaires des choix prometteurs pour des applications optiques, en plus de leurs performances dans le domaine de la photocatalyse. Par conséquent, de nombreuses recherches ont été menées pour découvrir de nouveaux composés présentant des performances similaires, voire meilleures, que CaLa_2S_4 (CLS), en effectuant des substitutions sur ses éléments. L'objectif est de trouver des composés aux performances optimisées et respectueux de l'environnement, peu coûteux et naturellement abondants. Dans ce mémoire, nous proposons de remplacer le calcium par le baryum et d'étudier la matière en substituant les éléments X par du soufre et du sélénium ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) et nous espérons ainsi obtenir des résultats satisfaisants.

I.7. Conclusion

Le principal objectif de cette thèse est d'étudier théoriquement les chalcogénures ternaires BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 en utilisant des calculs ab-initio basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'accent est mis sur l'exploration de

leurs propriétés structurales, mécaniques et opto-électroniques. Cependant, malgré si ces composés sont connus, il existe peu de données sur leurs propriétés physico-chimiques.

La suite de ce mémoire est organisée de la manière suivante : dans le chapitre 2, nous présentons un état de l'art des théories et des méthodes utilisées dans le logiciel de calcul. Dans le chapitre 3, nous présentons et discutons les propriétés prédites de ces composés. Enfin, nous concluons ce travail en mettant en évidence les principaux résultats obtenus.

Références bibliographies

- [1] Popescu, Mihai A. Non-Crystalline Chalcogenicides. Vol. 8. Springer Science & Business Media, 2001.
- [2] Ahluwalia, Gurinder Kaur, ed. "Applications of chalcogenides: S, Se, and Te." (2017): 978-3.
- [3] Haase, MICHAEL A., J. Qiu, James M. DePuydt, and H. Cheng. "Blue-green laser diodes." *Applied Physics Letters* 59, no. 11 (1991): 1272-1274.
- [4] Tóth, Katalin, Tapani A. Pakkanen, Pipsa Hirva, and Juha Muilu. "Model calculations for surfaces and chemisorption processes of zinc-chalcogenide thin films by an ab initio cluster approach." *Surface science* 277, no. 3 (1992): 395-406.
- [5] Mitchell, D. W., T. P. Das, W. Potzel, G. M. Kalvius, H. Karzel, W. Schiessl, M. Steiner, and M. Köfferlein. "First-principles investigation of Zn 67 isomer shifts in ZnF₂ and the chalcogenides ZnO, ZnS, ZnSe, and ZnTe." *Physical Review B* 48, no. 22 (1993): 16449.
- [6] Luo, Weidong, Sohrab Ismail-Beigi, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. "Quasiparticle band structure of ZnS and ZnSe." *Physical Review B* 66, no. 19 (2002): 195215.
- [7] Yamasaki, Atsushi, and Takeo Fujiwara. "Electronic structure of the MO oxides (M= Mg, Ca, Ti, V) in the GW approximation." *Physical Review B* 66, no. 24 (2002): 245108.
- [8] Charifi, Z., H. Baaziz, F. El Haj Hassan, and N. Bouarissa. "High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides." *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, no. 26 (2005): 4083.
- [9] Wagner, J. J., and R. Kruse Liang. "S. Gundel, M. Keim, A. Waag and J. Geurts." *Phys. Stat. Sol.(b)* 215 (1999): 87.

- [10] Bilal, Muhammad, M. Shafiq, Iftikhar Ahmad, and Imad Khan. "First principle studies of structural, elastic, electronic and optical properties of Zn-chalcogenides under pressure." *Journal of Semiconductors* 35, no. 7 (2014): 072001.
- [11] Ben-Dor, L., and I. Shilo. "Structure and magnetic properties of sulfides of the type CdRE_2S_4 and $\text{Mg}(\text{GdxYb}_{1-x})_2\text{S}_4$." *Journal of Solid State Chemistry* 35, no. 2 (1980): 278-285.
- [12] P. Y. Li, K. G. Lange, M. Andratschke, K. Range, J. Z. Kristallogr. 211 (1996) 814–814.
- [13] Laronze, H., A. Demourgues, A. Tressaud, L. Lozano, J. Grannec, F. Guillen, P. Macaudière, and P. Maestro. "Preparation and characterization of alkali- and alkaline earth-based rare earth sulfides." *Journal of alloys and compounds* 275 (1998): 113-117.
- [14] Misawa, Yoshitaka, Yoshihiro Doi, and Yukio Hinatsu. "Crystal structures and magnetic properties of ternary sulfides BaLn_2S_4 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$)." *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117, no. 1361 (2009): 85-88.
- [15] Yim, W. M., A. K. Fan, and E. J. Stofko. "Preparation and Properties of $\text{II-Ln}_2\text{S}_4$ Ternary Sulfides." *Journal of The Electrochemical Society* 120, no. 3 (1973): 441.
- [16] Jain, Anubhav, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia et al. "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation." *APL materials* 1, no. 1 (2013): 011002.
- [17] Kim, You-Hyun, Sang Youn Lee, Wook Song, Mei Meng, Richard Wood, Peter Mascher, Dae Hyun Ryu, and Woo Young Kim. "High contrast blue organic light-emitting diodes using inorganic multilayers of Al and ZnSe." *Optics letters* 37, no. 24 (2012): 5235-5237.

- [18] Chen, W. R., Shoou-Jinn Chang, Yan-Kuin Su, Wen-How Lan, A. C. H. Lin, and H. Chang. "Reactive Ion Etching of ZnSe, ZnSSe, ZnCdSe and ZnMgSSe by H₂/Ar and CH₄/H₂/Ar." *Japanese Journal of Applied Physics* 39, no. 6R (2000): 3308.
- [19] Zhang, Wei, Haibin Yang, Wuyou Fu, Minghui Li, Yixing Li, and Wenxue Yu. "Directly hydrothermal growth of CdIn₂S₄ nanosheet films on FTO substrates for photoelectric application." *Journal of alloys and compounds* 561 (2013): 10-15.
- [20] Sawant, R. R., S. S. Shinde, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure. "Influence of substrates on photoelectrochemical performance of sprayed n-CdIn₂S₄ electrodes." *Solar Energy* 84, no. 7 (2010): 1208-1215.
- [21] White, William B., Daniel Chess, Catherine A. Chess, and James V. Biggers. "CaLa₂S₄: ceramic window material for the 8 to 14 μm region." In *Emerging optical materials*, vol. 297, pp. 38-43. SPIE, 1982.
- [22] Chess, Daniel L., Catherine A. Chess, and William B. White. "Physical properties of ternary sulfide ceramics." *Materials research bulletin* 19, no. 12 (1984): 1551-1558.
- [23] Suchow, Lawrence, and Norman R. Stemple. "Fluorescent rare earths in semiconducting thiospinels." *Journal of The Electrochemical Society* 111, no. 2 (1964): 191.
- [24] Chess, Daniel L., Catherine A. Chess, James V. Biggers, and WILLIAM B. WHITE. "Processing Ternary Sulfide Ceramics: Powder Preparation, Sintering, and Hot-Pressing." *Journal of the American Ceramic Society* 66, no. 1 (1983): 18-22.
- [25] M. Matsumura, M.S. Thesis, The Pennsylvania State University (1981).
- [26] Koenig, J. R. *Thermal and Mechanical Properties of Calcium Lanthanum Sulfide*. SOUTHERN RESEARCH INST BIRMINGHAM AL, 1985.

- [27] Hills, Marian E. Preparation, properties, and development of calcium lanthanum sulfide as an 8-to 12-micrometer transmitting ceramic. NAVAL WEAPONS CENTER CHINA LAKE CA, 1989.
- [28] R. L. Gentilman, M. B. Dekosky, T. Y. Wong, R. W. Tustison, M. E. Hills, Infrared Optical Materials IV 929 (1988) 57–65.
- [29] Batouche, M., T. Seddik, Tuan V. Vu, Dat D. Vo, Hien D. Tong, D. M. Hoat, and O. Y. Khyzhun. "Ternary sulfides BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ as promising photocatalytic water splitting and thermoelectric materials: first-principles DFT calculations." International Journal of Hydrogen Energy 45, no. 43 (2020): 22600-22612.

Chapitre II

Méthode de calcul

II.1. Introduction

Le développement technologique grandissant que connaît les sciences de matériaux est due non seulement au progrès réalisé dans le domaine expérimental mais surtout aux avancées remarquables effectuées dans le domaine théorique. En physique du solide la matière a toujours été considérée (modélisée) microscopiquement comme un système atomique (électrons et noyaux) en interaction. Afin de comprendre ce qui se passe dans la matière et de l'exploiter dans diverses applications, il est impératif d'étudier ce système quantique. Ceci nous conduit directement au problème de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à particules en forte interactions. Cependant, il est bien connu que la résolution d'un tel problème n'est possible que si nous opérons des approximations bien fondées (argumentées) sur l'Hamiltonien du système. Au début du siècle passé, deux approximations fondatrices ont été introduites. La première, connue sous le nom de l'approximation de Born-Oppenheimer, est basée sur le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux. La deuxième, l'approximation de Hartree, est basée sur la notion de fonction d'onde mono électronique. En dépit de ces deux grandes approximations simplificatrices, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure pour longtemps difficile voire impossible pour des système réel (spin) ou des systèmes beaucoup plus complexes (grand nombre de particules). Au cours de la deuxième moitié du siècle passé de nouvelles théories se sont apparues. Parmi lesquelles, on trouve la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). L'idée de base de ces méthodes consiste à réintroduire les potentiels due aux interactions du système en entier, notamment les potentiels d'échanges et des corrélations électroniques (XC) et qui ont été préalablement négligés dans les approximations précédentes (Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock). Dans la littérature, on trouve différentes formulations du potentiel XC telle que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA). Elles sont utilisées selon la problématique et le matériau étudié. Les diverses applications ont montré les limites de ces approximations standards (comme la sous-estimation du gap d'énergie)

et par conséquent d'autres corrections ont été nécessaires comme le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ). On note également la présence d'autres méthodes basées sur des concepts différents telle que la méthode GW (Green's function G and screened Coulomb interaction W). Comme leur nom l'indique, elle est basée sur la fonction de Green et l'interaction coulombienne écrantée W. Cette méthode a apporté d'excellents résultats notamment l'amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT. Néanmoins son inconvénient majeur c'est qu'elle est bien coûteuse (temps de calcul). Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves) qui est une méthode basée sur la DFT dans le cadre de l'approximation GGA. Dans ce qui suit, nous allons débiter ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui permet de décrire le mouvement d'un système de particules dans un potentiel V, puis nous décrivons les approximations de base de la mécanique quantique (Born-Oppenheimer ... etc.) qui permettent de simplifier la résolution de l'équation Schrödinger. Ensuite, nous entamons la théorie de la DFT et nous terminons par une brève description de la méthode FP-LAPW.

II.2. Équation de Schrödinger

Un matériau peut être considéré microscopiquement comme un arrangement périodique de N atomes ("N" noyaux et "n" d'électrons). L'étude d'un tel système quantique est possible en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire [1] donnée par :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (1)$$

\hat{H} : l'opérateur Hamiltonien non relativiste.

$\Psi(\vec{r})$: la fonction d'onde.

E : l'énergie du système.

\vec{r}_i et \vec{R}_I sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

Plus explicitement, l'Hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (2)$$

$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{Nn} = -\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons i et j .

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux I et J .

Remarque : dans un système d'unités atomiques on a :

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

La résolution d'une telle équation pour un tel système commence à devenir impossible dès que le nombre de particules (noyaux + électrons) dépasse trois (quelques hydrogéoïdes) et par conséquent des approximations physique et bien argumentées sont bien nécessaires quand le nombre de particules est plus important.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [2] est basée sur le rapport de masse entre le noyau et l'électron. Ce rapport varie pour le noyau le plus léger entre 1836 et 20000 pour le noyau le plus typique.

Ainsi, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons et par conséquent on peut dire que les électrons se déplacent dans le domaine des noyaux fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cas, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau n'est qu'une constante [3]. Ainsi, l'hamiltonien complet donné dans l'équation (2) se réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{\text{él}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{V}_{\text{Nn}} + \hat{V}_{\text{nn}} \quad (3)$$

$$\hat{H}_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) = E_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \quad (4)$$

Du moment que le mouvement des noyaux est devenu indépendant de celui des électrons, la fonction d'onde globale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes électronique $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i)$ et celle des noyaux $\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)$ ($\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \times \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)$). Cette dernière étant indépendante des position \vec{r}_i des électrons d'où l'emploi de $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i)$ dans l'équation (2.4). L'énergie totale E_{tot} du système est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{él}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{tel que} \quad E_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (5)$$

A ce niveau, on est toujours dans un problème à N corps et donc d'autres approximations sont encore nécessaires d'où l'approximation de Hartree.

II.4. Approximation de Hartree

Dans cette approximation [4], on considère que les électrons sont indépendants, sans corrélations et sans spin. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système et il est traité individuellement [5]. Ainsi, l'équation de Schrödinger à "n" électrons se ramène à "n" équations de Schrödinger à un seul électron :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (6)$$

tel que

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(1)} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (7)$$

où $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} .

$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (8)$$

La fonction d'onde électronique employé avec cet Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, tel que :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (9)$$

L'énergie totale E se compose de deux parties :

- 1- La première partie $E^{(1)}$ est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (10)$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (11)$$

- 2- La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (12)$$

J_{ij} : est appelée l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (13)$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\Psi_1^{(1)}(\vec{r})$, $\Psi_2^{(1)}(\vec{r}) \dots \Psi_n^{(1)}(\vec{r})$. On calcule le potentiel effectif $\hat{V}_H^{(1)}$. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\Psi_1^{(2)}(\vec{r})$, $\Psi_2^{(2)}(\vec{r}) \dots \Psi_n^{(2)}(\vec{r})$, ce qui nous donne un autre potentiel $\hat{V}_H^{(2)}$, et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel $\hat{V}_H^{(n)}$ qui est identique au potentiel de l'étape précédente $\hat{V}_H^{(n-1)}$.

L'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, c.à.d. ils sont considérés sans spin, par conséquent les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock.

II.5. Approximation de Hartree-Fock

Déterminant de Slater

C'est un déterminant introduit par Slater [6] pour remédier au problème de l'antisymétrie de la fonction d'onde (la fonction d'onde change de signe si on intervertit les électrons i et j) et donc satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle interaction électron-électron résultant de l'anti-symétrisation est appelée interaction d'échange. Ce déterminant est appelé déterminant de Slater et s'écrit comme suit :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)|$$

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

Fock [7] a employé le déterminant de Slater dans sa méthode, méthode de Hartree-Fock (HF), et qui stipule que pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r}_i)$, (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater avec un Hamiltonien \hat{H} comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (15)$$

où $\hat{V}_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_j^*(\vec{r}_j)\Psi_j(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (16)$$

Donc l'énergie totale donnée par la forme suivante [8] :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (17)$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (18)$$

où K_{ij} est appelée l'intégrale d'échange, avec :

$$K_{ij} = \iint \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_j^*(\vec{r}_j)\Psi_j(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (19)$$

Les intégrales sont toutes réelles : $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$.

Nous avons la propriété : $J_{ii} = K_{ii}$.

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au principe d'exclusion de Pauli.

Pour la résolution auto-cohérente de l'équation (15), on procède de la manière suivante :

- 1- Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $\hat{V}_H(\vec{r})$ et $\hat{V}_X(\vec{r})$.
- 2- La résolution de ces équations fournit des nouvelles fonctions mono-électroniques d'où les termes $\hat{V}_H(\vec{r})$ et $\hat{V}_X(\vec{r})$ sont réévalués.
- 3- On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne des fonctions mono-électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas.
- 4- Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

En examinant attentivement l'Hamiltonien de Hartree-Fock, on peut clairement constater que le potentiel due à la corrélation des électrons n'est pas pris en compte. Même pour des systèmes simples (atomes ou molécules simples), ce terme ne peut être négligé alors qu'en est-il pour les cristaux (un très grand nombre de particules). Par conséquent l'énergie calculée par Hartree Fock est surestimée et donc d'autres approches demeurent encore nécessaires. Parmi lesquelles, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; C'est ce que nous voir dans ce qui suit.

II.6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En plus des améliorations notables que la DFT a apporté sur l'Hamiltonien quantique (échange-corrélation), la DFT a transformé de façon fondamentale l'outil de description du problème à N corps. En effet, Dans la méthode Hartree-Fock, l'étude du système est faite en utilisant la fonction d'onde. Or dans cette nouvelle méthode, au lieu de la fonction d'onde, on utilise la notion de densité électronique qui est spécialement dédié à l'étude d'un grand nombre de particules. Nous donnons dans ce qui suit, une brève définition de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, puis nous entamons les fondements de la théorie de la DFT.

II.6.a. Densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{\mathbf{r}})$ est une fonction positive qui dépend seulement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire $d\vec{\mathbf{r}}$ centré sur la position $\vec{\mathbf{r}}$, et elle est exprimé par [3] :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = n \int \dots \int d\vec{\mathbf{r}}_2 d\vec{\mathbf{r}}_3 \dots d\vec{\mathbf{r}}_n |\Psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_3, \dots \vec{\mathbf{r}}_n)|^2 \quad (20)$$

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut n (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(\vec{\mathbf{r}} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}} = n \end{array} \right. \quad (21)$$

On appelle également densité de paires $\rho(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_2)$ la probabilité de trouver simultanément deux des n électrons du système dans les éléments de volume $d\vec{\mathbf{r}}$ et $d\vec{\mathbf{r}}_2$ tel que :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_2) = n(n-1) \int \dots \int d\vec{\mathbf{r}}_3 \dots d\vec{\mathbf{r}}_n |\Psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_3, \dots \vec{\mathbf{r}}_n)|^2 \quad (22)$$

II.6.b. L'approche de Thomas-Fermi

Historiquement, l'idée d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique remonte à Thomas [9] et Fermi [10]. Dans leur modèle, ils utilisent des expressions classiques pour l'énergie cinétique, le potentiel attractif nucléaire-électronique et le potentiel répulsif électron-électron pour établir l'expression de l'énergie suivante [3] :

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (23)$$

Dans cette formule, on remarque que l'énergie est fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui elle-même est une de la coordonnée \vec{r} , d'où la notion de fonctionnelle.

En 1964, Hohenberg et Kohn [11] ont repris cette idée pour formuler la théorie de la DFT et ils ont établi leurs deux théorèmes fondamentaux pour décrire tout système de n particules en interaction.

II.6.c. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) sont applicables pour tout système de n particules en interaction dans un potentiel externe $\widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$.

Premier théorème

Énoncé : *Le potentiel externe $\widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$, qui correspondent au potentiel d'interaction nucléaire-électron en l'absence de champ électromagnétique, et à une constante additive près, est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.*

Le schéma ci-dessous montre l'utilité de ce premier théorème. Les flèches simples indiquent que si nous connaissons le potentiel externe [6], on peut résoudre l'équation de Schrödinger et déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique associée $\rho_0(\vec{r})$.

Le premier théorème (HK), représenté par la flèche double, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc} \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) & \Leftarrow & \rho_0(\vec{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\vec{r}) & \rightarrow & \Psi_0(\vec{r}) \end{array}$$

Deuxième théorème

Énoncé : Il existe une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ valide pour tout potentiel externe $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour chaque $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité « exacte » ($\rho_0(\vec{r})$) de l'état fondamental.

La densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ peut être déterminée à partir de la fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental $E[\rho_0(\vec{r})]$ en utilisant la méthode variationnel [12]. En séparant la composante d'énergie potentielle externe, la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ peut s'écrire alors :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r})\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (24)$$

avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle = E_{\text{cin}}[\rho] + E_{\text{nn}}[\rho] \quad (25)$$

La fonctionnelle d'Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho]$ est indépendante de l'opérateur d'énergie potentielle externe, et ne dépend que des opérateurs énergies cinétiques des électrons \hat{T} et d'interaction électron-électron \hat{V} . Cette fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ est donc universelle et elle est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons, mais elle ne possède pas une formule explicite. Par conséquent, les $E_{\text{cin}}[\rho]$ et $E_{\text{nn}}[\rho]$ sont

inconnues. Kohn et Sham ont proposé une approche pour les déterminer, c'est ce que nous développons dans le paragraphe suivant.

II.6.d. Approche de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [13] ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants (de même densité électronique) évoluant dans un potentiel externe effectif (**Figure II.1**).

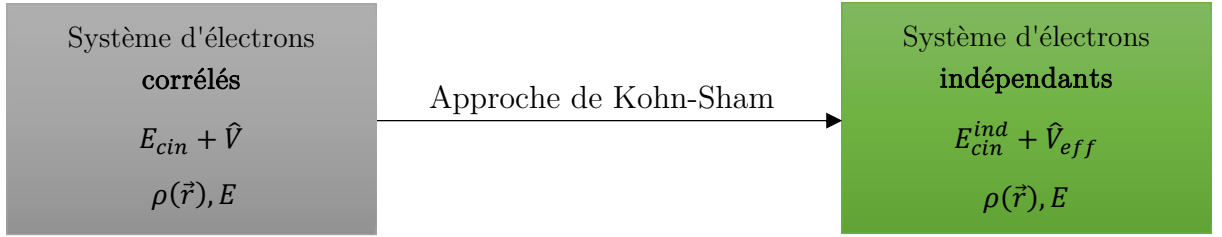


Figure II.1 : Modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).

$E_{\text{cin}}^{\text{ind}}$: est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants :

$$E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad (26)$$

où $\Psi_i(\vec{r})$ sont les orbitales de KS.

Puisque $E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})]$ n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (définie par l'énergie de corrélation $E_{\text{c}}[\rho(\vec{r})]$ due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange $E_{\text{x}}[\rho(\vec{r})]$ due au principe d'exclusion de Pauli, en fait pour la $E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})]$ ont utilisé les orbitales Kohn et Sham, alors que pour la réelle, on utilise la vraie fonction d'onde qui tient compte de tout), Kohn et Sham ont réalisé les transformations suivantes [14]:

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] - E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})]$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + (E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] - E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})])$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\mathbf{C}}[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + E_{\mathbf{C}}[\rho(\vec{r})] + E_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})] - E_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\mathbf{C}}[\rho(\vec{r})] + (E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] - E_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})])$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\mathbf{C}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\mathbf{X}}[\rho(\vec{r})]$$

Ainsi :

$$\mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{E}_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (27)$$

avec :

$$\mathbf{E}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{E}_{\mathbf{C}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\mathbf{X}}[\rho(\vec{r})] \quad (28)$$

où $\mathbf{E}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange correlation, XC)

La fonctionnelle d'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (29)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (30)$$

Le deuxième terme de l'expression (2.28) correspond au potentiel d'Hartree ($\mathbf{E}_{\mathbf{H}}[\rho(\vec{r})]$) définissant l'interaction entre l'électron \vec{r}_1 et la densité moyenne du champ électronique en \vec{r}_2 (le facteur de correction 1/2 pour éviter le double comptage). Le quatrième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en \vec{r} .

Le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par $\hat{V}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions

d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle Self-Consistent Field, SCF (ou méthode du champ auto-cohérent). C'est-à-dire, qu'à partir d'une certaine valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes au point où ces différentes valeurs cessent de changer ou presque.

Pour déterminer l'état fondamental du système on résout un système d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système à n électrons indépendants, plongé dans un potentiel effectif \widehat{V}_{eff} , tel que :

$$\widehat{H}_{\text{KS}}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (31)$$

tel que \widehat{H}_{KS} est l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \widehat{V}_H(\vec{r}) + \widehat{V}_{\text{XC}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (32)$$

avec :

$$\widehat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \widehat{V}_H(\vec{r}) + \widehat{V}_{\text{XC}}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \widehat{V}_{\text{eff}} \quad (33)$$

où :

$$\widehat{V}_{\text{eff}} = \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \widehat{V}_H(\vec{r}) + \widehat{V}_{\text{XC}}(\vec{r}) \quad (34)$$

II.6.e. Résolution des équations de Kohn-Sham

La méthode du champ auto-cohérent utilisée pour résoudre ce système consiste à introduire une certaine densité de départ ρ_0 pour construire un hamiltonien $\widehat{H}_{\text{KS}1}$. Une première résolution de l'équation aux valeurs propres est effectuée une fonction d'onde $\Psi_1(\vec{r})$ et donc densité ρ_1 . Généralement ρ_1 est différent de ρ_0 . On refait alors la même procédure avec ρ_1 au lieu de ρ_0 pour construire $\widehat{H}_{\text{KS}2}$, ce qui donnera un

ρ_2 , etc [50]. L'organigramme suivant illustre cette procédure. A la fin de chaque cycle, on réalise le teste de convergence si $\rho_n = \rho_{n-1}$, au quel cas la procédure est arrêtée.

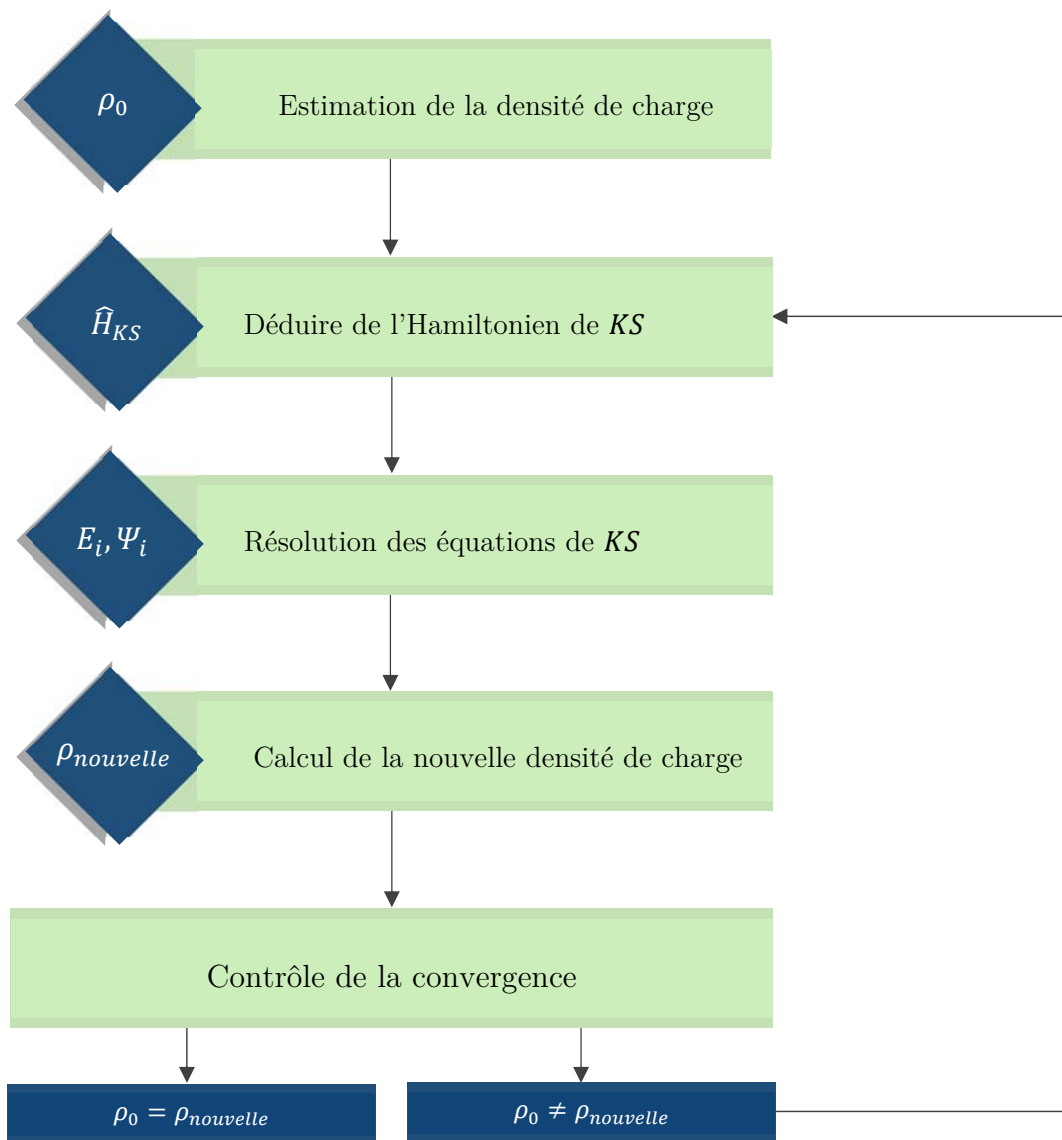


Figure II.2 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Durant cette démarche, on remarque que l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue et donc en réalité on ne peut pas calculer \hat{H}_{KS} . Plusieurs approximations sont alors proposées pour exprimer cette inconnue, parmi lesquelles

on peut citer l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA), c'est ce que nous développer dans ce qui suit.

II.7. Fonctionnelles d'échange-corrélation

II.7.a. Approximation de la Densité Locale (LDA)

La LDA (Local Density Approximation) a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965). Elle consiste à supposer que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (**Figure II.3**) et ainsi supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [15].

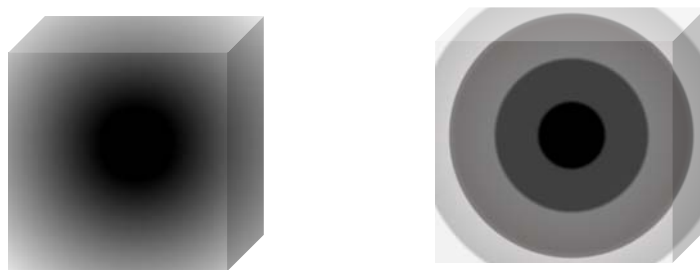


Figure II.3 : Schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite).

D'après cette définition, on peut exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho) d\vec{r} \quad (35)$$

$\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Elle peut, généralement, être séparée en une énergie d'échange $\epsilon_X^{\text{hom}}(\rho)$ et énergie de corrélation $\epsilon_C^{\text{hom}}(\rho)$, tel que :

$$\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho) = \epsilon_X^{\text{hom}}(\rho) + \epsilon_C^{\text{hom}}(\rho) \quad (36)$$

$\varepsilon_X^{\text{hom}}(\rho)$: représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme, elle est calculée par la formule [16] :

$$\varepsilon_X^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (37)$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s :

$$r_s(\rho) = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \text{ u. a} \quad (38)$$

on obtient alors :

$$\varepsilon_X^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u. a} \quad (39)$$

Par ailleurs, concernant l'énergie de corrélation, sur la base des formes semi-empirique, la formule la plus utilisée est donnée par [17-18] :

$$\varepsilon_C^{\text{hom}}(\rho) = \begin{cases} -0.048 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln(r_s), & r_s < 1 \\ -0.1423 & , \quad r_s \geq 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & \end{cases} \quad (40)$$

Pour les systèmes à spin polarisé ; il s'agit alors de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarized Density Approximation, LSDA) [19], dans ce cas l'énergie d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho_{\uparrow}(\vec{r})\rho_{\downarrow}(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}(\vec{r})\rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r} \quad (41)$$

La LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie totale du système étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [20]. En revanche, la LDA sous-estime les paramètres de maille, l'énergie de gap et les moments orbitaux

de spin. C'est pourquoi d'autres formulations de l'énergie d'échange-corrélation doivent être considérées, c'est le cas de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

II.7.b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Contrairement à la LDA, l'approximation GGA tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par l'intermédiaire de densité d'électrons et son gradient (c'est-à-dire sa variation). Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime sous sa première forme [15] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (42)$$

Puis sous sa forme générale [15,21-25] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (43)$$

tel que :

$F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})]$: est le facteur d'amélioration de LDA.

$\xi(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$: la densité de magnétisation (relatif à la polarisation de spin)

$s(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}}$: le gradient de densité

Sous une forme, Perdew-Burke-Ernzerhof [22] ont présente une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques et qui caractérise la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre, inclus dans son facteur d'amélioration. Dans ce cas, ils ont proposé un facteur d'amélioration correspondant à l'énergie d'échange donné par :

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (44)$$

$$\kappa = 0.804, \mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right) = 0.21951 \text{ et } \beta = 0.066725$$

On note que l'avantage de ces dernières formules de fonctionnelle c'est qu'elle permet de retrouver de façon correcte les cas limites de la physique (gaz d'électrons uniforme par exemple).

En fin, on peut remarquer que la GGA a donné des résultats satisfaisant dans l'étude du magnétisme dans les métaux, la cohésion, les propriétés électroniques des surfaces des métaux et de semi-conducteurs, les liaisons moléculaires, Cependant, la GGA comme la LDA d'ailleurs échoue à déterminer les largeurs de bandes interdites. Dans certains cas, la sous-estimation du gap peut atteindre jusqu'à 50% par rapport aux valeurs expérimentales [26-28]. Dans ce sens, d'autres améliorations ont été apportées telle que le l'approximation mBJ (Becke-Johnson modifié (mBJ)), proposée par Tran et Blaha en 2009.

II.7.c. Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)

Dans le but d'améliorer les valeurs des énergies de gap, sous-estimée par les approximations précédentes, Tran et Blaha [29] ont proposé en 2009 une nouvelle version de potentiel d'échange notée (mBJ) qui modifie et améliore le potentiel de Becke et Johnson (BJ) [30] publiée en 2006. Le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = cV_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (45)$$

où c est choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r}')|}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (46)$$

avec V_{cell} le volume de la maille unitaire, α et β sont deux paramètres, $\alpha = -0.012$ sans dimension et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

On note également que $V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(\mathbf{r})$, le potentiel de Becke-Johnson, est donné par :

$$V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(\mathbf{r}) = V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (47)$$

avec :

$\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$: est la densité des électrons :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (48)$$

$t_{\sigma}(\mathbf{r})$: est la densité de l'énergie cinétique :

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (49)$$

$V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) :

$$V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (50)$$

$x_{\sigma}(\mathbf{r})$: est déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, $\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ et $t_{\sigma}(\mathbf{r})$.

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left(\frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right)^{1/3} \quad (51)$$

σ : est l'indice de spin.

En examinant les résultats obtenus par l'approximation de mBJ [29,31], on peut dire qu'elle a donné des résultats bien satisfaisant en comparaison avec les

approximations GGA-PBE et la LDA pour la détermination des énergies de gap. Maintenant que le formalisme de la DFT a été développé, la résolution des équations de Kohn et Sham (les équations aux dérivées partielles de Schrödinger) ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans la littérature, on trouve que la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] est la plus recommandée pour l'étude des cristaux infinis et périodiques. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants. Dans un souci de clarté, nous commençons d'abord par la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées locales (APW+lo).

II.8. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]

La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo) est dédiée à l'étude des cristaux infinis et périodiques. Les premiers travaux sur cette méthode remontent à Slater [32-34] où il a utilisé les ondes planes augmentées (APW) comme base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Schrödinger à un électron. Il faut dire qu'actuellement, cette base n'est plus utilisée mais pour un souci de clarté, nous commençons d'abord par la décrire puis nous présentons ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées locales (APW+lo).

II.8.a. La méthode APW

Le principe de la méthode APW est basé sur le fait loin des noyaux, les électrons sont considérés plutôt libre ; donc on peut les décrire par des ondes planes alors qu'à proximité des noyaux l'électron se comporte comme s'il était dans un atome isolé (c'est-à-dire retenu) et donc il peut être décrit par des fonctions atomiques (combinaison linéaire des harmoniques sphériques). Ainsi, dans la APW, l'espace est

séparé en deux régions, autour de chaque atome est dessinée une sphère de rayon R_{MT} . La partie de l'espace occupé par les sphères est appelée la région de muffin tin (MT) sphère (S_α). L'espace situé à l'extérieur des sphères est appelé région interstitielle (I) (**Figure II.4**).

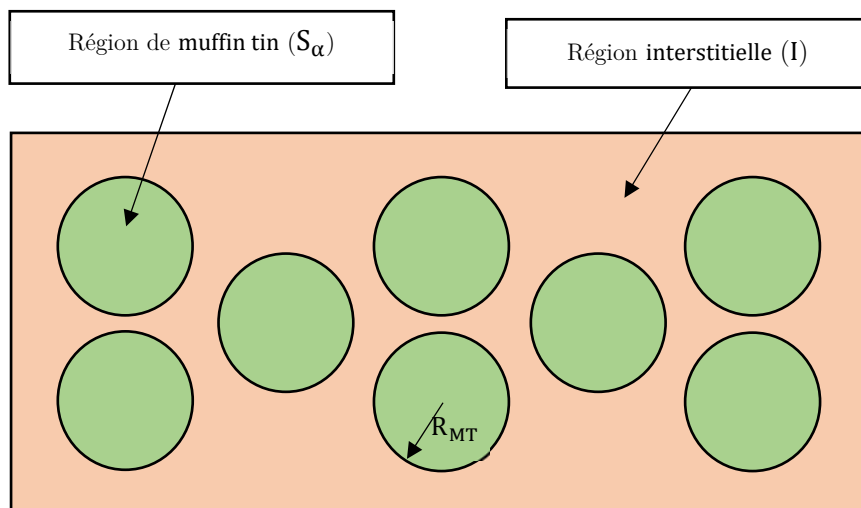


Figure II.4 : Division d'une cellule unité en une région muffin tin (S_α) et une région interstitielle (I).

La base des fonctions est définie selon la région muffin tin ou la région interstitielle par les relations suivantes [14] :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} , & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\hat{r}) , & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (52)$$

avec :

Ω : est le volume de la cellule unitaire.

$C_{\vec{G}}$: est un coefficient du développement en ondes planes.

\vec{G} : est le vecteur du réseau réciproque

\vec{K} : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite.

A_{lm} : est les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

$Y_{lm}(\vec{r})$: les harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$: la solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l et donnée par :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (53)$$

$V(r)$: est le potentiel à l'intérieur de la sphère **muffin tin**.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure cut-off parametre, $R_{MT} \times K_{max} = 6 - 9$, d'où R_{MT} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde K dans la première zone de Brillouin réduite.

Les fonctions d'onde $\varphi(\vec{r})$ ainsi que leurs dérivées doivent être continue sur la surface de la sphère **muffin tin**, ainsi, on obtient une relation liant les coefficients A_{lm} aux coefficients C_G donnée par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (54)$$

J_l : est la fonction de Bessel à l'ordre l .

En examinant cette dernière formule, on peut remarquer que les coefficients A_{lm} dépendent au dénominateur des fonctions radiales $u_l(R_{MT})$ qui, pour une certaine énergie E_l , peuvent être nulle à la limite de la surface de la sphère **muffin tin**. C'est ce qu'on appelle le problème de **l'asymptote**. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées, notamment celle proposée par Andersen [35] et qui consiste à présenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport

à l'énergie $\dot{u}_1(\mathbf{r})$. Cette méthode est connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). C'est ce que nous allons voir ci-après.

II.8.b. La méthode LAPW

Dans cette méthode [36], $u_1(\mathbf{r})$ est construit à une énergie E_1 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie, soit :

$$u_1(\mathbf{r}, E) = u_1(\mathbf{r}, E_1) + (E - E_1)\dot{u}_1(\mathbf{r}, E_1) + O(E - E_1)^2 \quad (55)$$

où $O(E - E_1)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique et :

$$\dot{u}_1(\mathbf{r}, E_1) = \left. \frac{\partial u_1(\mathbf{r}, E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=E_0} \quad (56)$$

En plus des conditions de continuités que doit satisfaire $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ et l'équation de Schrödinger que doit satisfaire $u_1(\mathbf{r})$, la fonction $\dot{u}_1(\mathbf{r})$ doit également vérifier l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] r\dot{u}_1(r) = ru_1(r) \quad (57)$$

ainsi, la base LAPW est donnée par les formules générales suivantes [37] :

$$\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{G}}+\vec{\mathbf{K}})\vec{\mathbf{r}}} & , \vec{\mathbf{r}} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_1(r) + B_{lm}\dot{u}_1(r)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & , \vec{\mathbf{r}} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (58)$$

où B_{lm} sont les coefficients correspondant à la fonction $\dot{u}_1(\mathbf{r})$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

II.8.c. La méthode APW+lo

Cette Méthode [38] est basée sur le fait qu'au sein de l'atome, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique des états de valence qui y

participent. En plus certains états, hybrides appelés semi-cœur participe faiblement. Ainsi, les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère **muffin tin**. Une façon de gérer ces états est d'introduire ce qu'on appelle les états locales (lo). Par conséquent, la base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions:

1- Des fonctions ondes plane APW avec un ensemble d'énergies E_1 fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\hat{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (59)$$

2- Des orbitales locales :

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \quad \vec{r} \in I \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha,lo} \tilde{u}_l(r)] Y_{lm}(\hat{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (60)$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ sont déterminés par normalisation en respectant certaines conditions particulières (condition pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S_{α}).

II.8.d. La méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW, (1993)) emploie l'ensemble des bases développées précédemment, à savoir la base LAPW et la base APW+lo. Elle procède à une résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans les deux régions définies auparavant, la région des sphère **muffin tin** et la région **interstitielle**. Concernant le potentiel $V(\vec{r})$ décrivant les interactions entre noyaux et électrons, il peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère **muffin tin** et s'écrit comme suite :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (61)$$

Le potentiel $V(\vec{r})$ est alors développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique **muffin tin**) et en séries de Fourier (dans les régions **interstitielles**).

Cette méthode est implémentée par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz [39] dans un code informatique appelé WIEN2k.

II.9. Le code WIEN2k

Dans nos calculs, nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées, l'une des méthodes les plus précises de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Le code FP-LAPW a été développé pour les solides cristallin et incorporé dans un programme appelé Wien [40]. Ce programme a été développé plusieurs fois, et ajouté plusieurs améliorations jusqu'à ce que la dernière version s'appelle WIEN2k, qui a été utilisée dans cette thèse.

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et employant la méthode FP-LAPW. Il est utilisé dans de nombreuses applications, telles que le gradient du champ électrique [41-42], les systèmes supraconducteurs à haute température [43], les minéraux [44], les surfaces des métaux de transition [45], les oxydes non ferromagnétiques [46] et les molécules [47]. Ce programme a été conçu par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche) [40, 48]. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Par la suite, des versions du code WIEN original ont vu le jour successivement sous UNIX, en commençant par le WIEN93 puis le WIEN95 ensuite le WIEN97. Actuellement, une nouvelle version, WIEN2k (année 2000), est rendue disponible. Elle est basée sur un ensemble alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi d'utilisation [39].

Dans la littérature, on s'aperçoit que le code WIEN2k, est capable d'explorer plusieurs propriétés des matériaux, parmi lesquelles on trouve :

- Les calculs de structures de bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- La densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques et les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

II.10. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k

Lors de notre utilisation de ce code, nous avons passé généralement par trois étapes :

II.10.a. La première étape c'est l'initialisation

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au cours de cette étape, on exécute une série de sous-programmes, parmi lesquels, on cite :

NN : est un sous-programme qui donne les distances entre plus proches voisins et détermine le rayon atomique de la sphère muffin tin. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé **case.outputnn**.

SGROUP : il détermine le groupe d'espace (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier **case.struct**.

SYMMETRY : est un sous-programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe d'espace de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier **case.struct** (type de réseau, positions atomiques, etc.). Il détermine aussi le groupe

ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : un sous-programme qui produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales. De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [49-50].

KGEN : Ce sous-programme génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (IBZ). On spécifie le nombre des points K dans toute la première zone de Brillouin.

DSTART : Ce sous-programme produit une première densité de charge cristalline (`case.clmsum`) c.à.d. une densité initiale pour le cycle SCF (Self-Consistent Field) par une superposition des densités atomiques (`case.rsp`) produites avec le sous-programme **LSTART** [39].

II.10.b. La deuxième étape : le calcul SCF

La partie initialisation a permis la création de toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle est constitué de cinq sous-programmes :

LAPW0 : est un sous-programme qui calcule le potentiel total comme étant la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{XC} ; en utilisant toute la densité électronique comme entrée.

LAPW1 : est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation. Ces sorties sont enregistrées dans le fichier `cas.vector`. Cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

LAPW2 : est un sous-programme qui calcule les densités d'électron de valence à partir des vecteurs propres, il utilise `case.energy` et `case.vector` et calcule EF (niveau de Fermi).

LCORE : est un sous-programme qui calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : est un sous-programme qui mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité qui sera utilisée à l'itération suivante [39].

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

Afin de mieux comprendre le rôle de chaque sous-programme et chaque étape, nous donnons dans la **Figure II.5**, un organigramme schématisant ce qu'on vient d'expliquer précédemment.

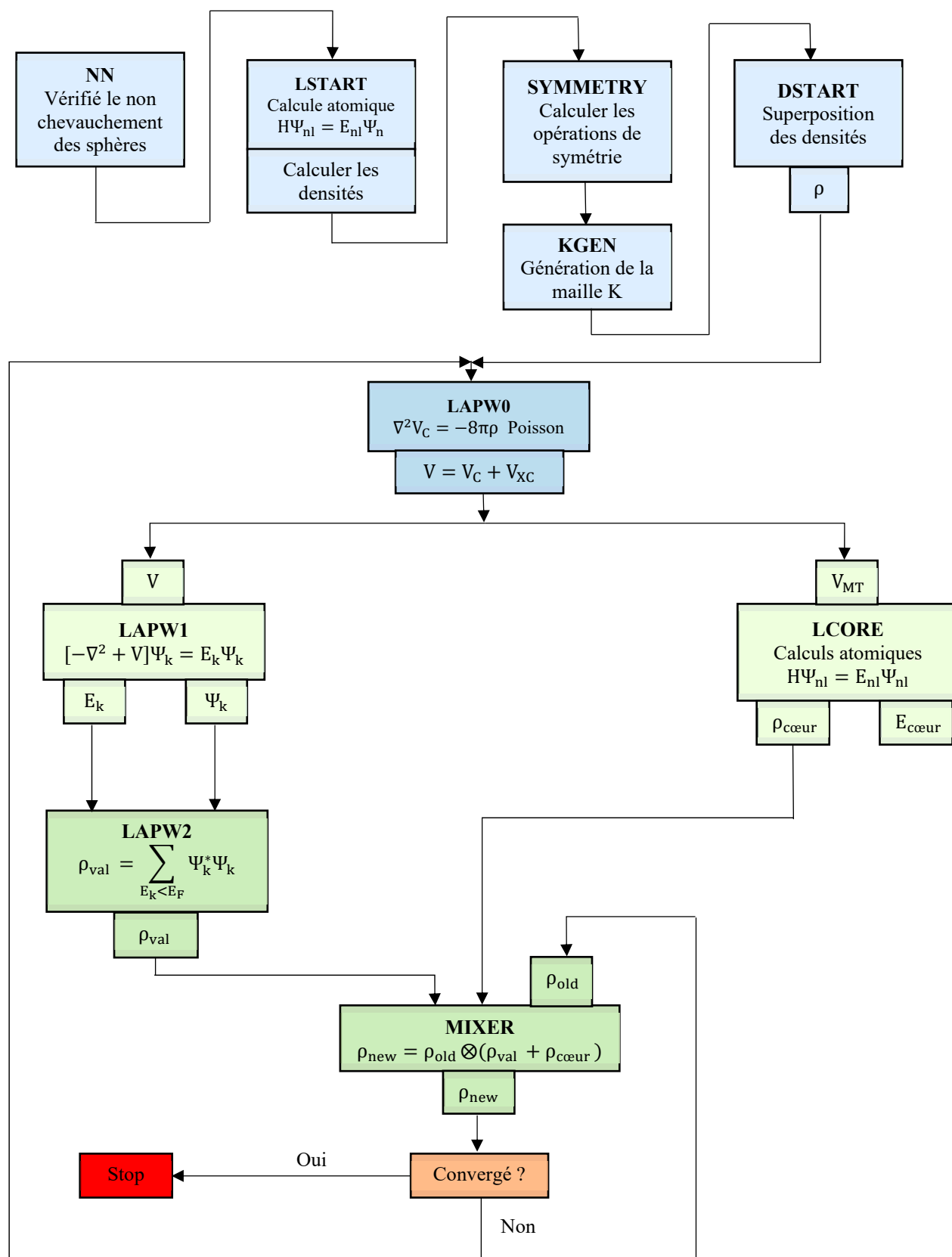


Figure II.5 : L'organigramme des programmes du code WIEN2k.

II.10.c. La troisième étape : exploration des propriétés des matériaux

Après le calcul SCF, nous disposons de toutes les données, en particulier l'énergie totale à l'équilibre et les paramètres structuraux, qui nous permettent d'examiner les propriétés des matériaux qu'on désire étudier. Par exemple, on peut utiliser :

Le programme SPAGHETTI pour calculer la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**.

Le programme TETRA pour le calcul de la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

Le programme OPTIMISE pour déterminer l'énergie totale en fonction du volume.

Le programme OPTIC pour calculer les propriétés optiques.

Le programme XSPEC pour calculer et désigner les spectres d'absorption et émission des rayons X.

Après avoir résumé les principales étapes vues dans le déroulement ou l'exécution du code WIEN2k, nous rappelons dans la partie qui suit les principaux fichiers qui sont nécessaires pour exécuter certains programmes ou bien les fichiers générés en sortie.

II.11. Les fichiers d'entrée et de sortie de code WIEN2k

Nous résumons sur les tableaux suivants les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'initialisation, de calcul SCF et d'utilitaire [39].

Le nom "case" est le nom du répertoire (plutôt le matériau étudié) dans le dossier "WIEN2k".

Tableau II.1 : Les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'initialisation.

Sous-programme	Entrée		Sortie	
	Nécessaire	Optionnel	Nécessaire	Optionnel
NN	nn.def case.struct		case.outputnn	case.struct_nn
SGROUP	case.struct		case.outputsgroup	case.struct_sgroup
SYMMETRY	symmetry.def case.def	case.in2_st	case.outputs case.in2_st	case.struct_st
LSTART	lstart.def case.struct case.inst		case.outputst case.rsp case.in0_st case.in1_st case.in2_st case.inc_st case.inm_st case.in_restart	case.rspup case.rspdn case.vsp_st case.vspdn_st case.sigme
KGEN	kgen.def case.def		case.outputkgen case.klist case.kgen	
DSTART	dstart.def case.struct case.rsp(up) case.in0 case.in1 case.in2		case.outputd case.clmsum(up) dstart.error case.in0_std	

Tableau II.2 : Les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes de calcul SCF.

Sous-programme	Entrée		Sortie	
	Nécessaire	Optionnel	Nécessaire	Optionnel
LAPW0	lapw0.def case.struct case.in0 case.clmsum	case.clmup/dn case.verspsum/up/dn case.inm	case.output0 case.scf0 case.vsp(up/dn) case.vns(up/dn)	case.r2v case.vcoul case.vtotal
ORB	orb.def case.struct case.inorb case.dmat case.vsp	case.energy case.vorb_old	case.outputorb case.scforb case.vorb case.error	case.br1orb case.br2orb
LAPW1	lapw1.def case.struct case.in1 case.vsp case.klist	case.vns case.vorb case.vector.old	case.output1 case.scf1 case.vector case.energy	case.nsh(s) case.nmat_only
LAPWSO	lapwso.def case.struct case.inso case.in1 case.vector case.vsp case.vns case.energy	case.vorb case.normso	case.vectorso case.outputso case.scfso case.energyso	
LAPW2	lapw2.def case.struct case.in2 case.vector case.vsp case.energy	case.kgen case.nsh case.weight case.recprlist	case.output2 case.scf2 case.clmval	case.qtl case.weight case.help03* case.vrespval case.almb1m case.radwf case.dmat

LAPWDM	lapwdm.def case.struct case.indm case.vector case.vsp case.weight case.energy	case.inso	case.outputdm case.scfdm case.dmat lapwdm.error	
SUMPARA	case.struct case.clmval	case.scf2p	case.outputsum case.clmval case.scf2	
LCORE	lcore.def case.struct case.inc case.vsp	case.vns	case.outputc case.scfc case.clmcor lcore.error	case.corewf
Après LCORE, le fichier case.scfX est ajouté à case.scf et le fichier case.clmsum est renommé case.clmsum_old (voir run lapw)				
MIXER	mixer.def case.struct case.inm case.clmval case.inc	case.clmsum_old case.clmsc case.clmcor case.scf case.broyd1 case.broyd2 case.dmat	case.outputm case.scfm case.clmsum mixer.error	case.broyd*
Après MIXER, le fichier case.scfm est ajouté à case.scf, de sorte qu'après une itération terminée, les deux fichiers essentiels sont case.clmsum et case.scf.				

Tableau II.3 : Les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'utilitaire.

Sous-programme	Entrée		Sortie	
	Nécessaire	Optionnel	Nécessaire	Optionnel
SPAGHETTI	spaghetti.def case.isnp case.struct case.output1	case.qtl case.outputso case.irrep	case.spaghetti_sp case.outputsp case.band.agr	case.spaghetti_ene
TETRA	tatra.def case.int case.kgen	case.qtl case.energy case.scf2	case.outputt case.dos1(2,3) case.dos1ev(1,2,3)	
LAPW3	lapw3.def case.struct case.in2 case.clmsum		case.output3 case.rho case.clmsum	
LAPW5	lapw5.def case.struct case.in5 case.clmval	case.sigme	case.output5 case.rho	case.rho.oned
XSPAC	xspec.def case.inc case.int case.vsp case.struct case.qtl		case.outputx case.dos1ev case.xspec case.txspec case.m1 case.m2	case.coredens
OPTIC	optic.def case.struct case.mat_diag case.inop case.vsp case.vector		case.outputop case.symmat	case.symmat1 case.symmat2
JOINT	joint.def case.injoint		case.outputjoint case.joint	case.sigma_intra case.intra

	case.struct case.kgen case.weight case.symmat case.mat_diag			
KRAM	kram.def case.inkram case.joint		case.epsilon case.sigmak	case.eLOSS case.sumrules
OPTIMIZE	case.struct	case.initial_struct	optimize.job	case_vol_XXXXX.struct case_c/a_XXXXX.struct
MINI	mini.def case.inM case.finM case.scf case.struct	case.scf_mini case.tmpM case.constraint case.clmhist .min_hess	case.outputM case.tmpM1 case.struct1 case.scf_minil .minrestart	case.clmsum_inter
IRREP	case.struct case.vector		case.outputirrep case.irrep	
AIM	case.struct case.clmsum case.inaim		case.outputaim case.surf	case.crit
LAPW7	case.struct case.vector case.in7 case.vsp		case.output7 case.grid case.psink	case.abc
QTL	case.struct case.vector case.inq case.vsp		case.outputq case.qtl	

II.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les approximations base de Born-Oppenheimer et celle de Hartree et de Fock ont permis de franchir une étape importante dans la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N particules en interaction. Cependant, lorsqu'il s'agit d'un cristal (grande valeur de N), cette étape demeure vraiment insuffisante pour donner des résultats concrets. L'arrivé de la DFT a permis d'apporter des améliorations considérables aux approximations précédentes et a permis d'obtenir des résultats réellement concrets qu'on peut les comparer aux résultats expérimentaux, notamment après que la DFT a été combinée avec la méthode FP-LAPW. Grace au développement informatique, un code informatique, appelé Wein2k, a repris point par point tout ce formalisme théorique. Ceci à donner l'opportunité à un grand nombre de chercheurs d'explorer le plus largement possible le domaine de la science des matériaux.

Références bibliographiques

- [1] Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [2] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [3] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”. Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.
- [4] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [5] Michel Guymont, “Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie”, (2003), ISBN : 978-2-7011-3631-8.
- [6] Takao Tsuneda, “Density Functional Theory in Quantum Chemistry”, First Edition, (2014), ISBN: 978-4-431-54824-9.
- [7] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [8] Robert G. Parr, Yang Weitao, “Density-functional theory of atoms and molecules”, (1989), ISBN: 0-19-504279-4.
- [9] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [10] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [11] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [12] Viraht Sahni, “Quantal Density Functional Theory”, First Edition, (2004), ISBN: 978-3-642-07419-6.
- [13] Kohn W and Sham L J Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1137.16 b28.
- [14] Cottenier S, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [15] Politzer. P, Jorge M. Seminario, “Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry”, (1995), ISBN: 0-444-82171-6.
- [16] Dirac P A M, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [17] Gell-Mann M and Brueckner K A, Phys. Rev. 2 (1957) 106, 364-368.
- [18] Perdew J P and Zunger A, Phys. Rev. B 23 (1981) no. 10, 5048-5079.
- [19] Perdew J P. and Wang Y, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.

- [20] Gunnarsson O, Jonson M, and Lundqvist B. I., Phys. Rev. B 20 (1979), no. 8, 3136-3164.
- [21] Becke A D, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [22] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [23] Perdew J P, Burke K et Wang Y, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533-16539.
- [24] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [25] Yin M T and Cohen M L, Phys. Rev. B 26 (1982) 5668.
- [26] Hamann D R, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [27] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101.
- [28] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [29] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [30] Adamo and Barone V., J. Chem. Phys. 108 (1998) 664.
- [31] Koller D, Tran F and Blaha P, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [32] Slater J C, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [33] Slater J C, Adv. Quantum Chemistry 1 (1964) 35.
- [34] Slater J C, "Quantum Theory of Matter", Second Edition, (1964), ISBN: 978-0882755533.
- [35] Andersen O K, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [36] Singh D, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [37] David J. Singh, "Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method", (1994), ISBN: 978-1-4757-2314-4.
- [38] Sjöstedt E, Nordström L, and Singh D J, Solid State Comm. 114 (2000) 15.
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.
- [40] Karlheinz Schwarz and Peter Blaha, Computational Materials Science, Volume 28, Issue 2, October 2003, Pages 259-273.

- [41] B.P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [42] D.D. Koelling and G.O. Arbman 1975 J.Phys. F: Met. Phys. 5, 2041.
- [43] G. K.H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström 2001, Phys. Rev.B64,195134.
- [44] C. M. Fang, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, J. Appl. Phys. 91, 8340 (2002).
- [45] Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, Phys. Rev. B 60, 14105(1999).
- [46] T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, Phys. Rev. B 53, 296 (1996).
- [47] David Jiles, “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, (1991), ISBN: 978-0-412-38640-4.
- [48] J.P Desclaux,1975 Comput. Phys. Commun. 9, 31.
- [49] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, Lecture Notes in Physics, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp.377–396.
- [50] Kim K.J, S.J. Lee, J.M. Park, J. Magn. Magn. Mater. 241, 6 (2002).

Chapitre III

Résultats & Interprétations

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés ternaires BaLa_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$). Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented plane Waves, FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) pour calculer ces propriétés. Nous commençons ce chapitre par une analyse des propriétés structurales de BaLa_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$), telles que les paramètres de maille, les positions atomiques et le module de compressibilité, ainsi que les propriétés élastiques comme l'anisotropie élastique, le module de Young et le coefficient de Poisson. Ensuite, nous explorons les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption, nous discutons de leur lien avec la structure électronique des matériaux en question. Les résultats obtenus dans cette étude fournissent des informations importantes sur les propriétés physiques de BaLa_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$), qui peuvent être utilisées pour comprendre et prédire son comportement dans différents environnements et applications. Dans ce chapitre, nous présentons et discutons en détail les résultats de nos calculs, en mettant l'accent sur les propriétés électroniques, optiques, structurales et élastiques de BaLa_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$).

III.2. Détails de calcul

Dans ce mémoire, tous les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW [1] dans le cadre la théorie de la DFT implémenté dans les codes Wien2k [2]. Nous avons traité le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant l'approximation GGA avec la paramétrisation de Wu-Cohen (WC) [3-4]. Selon la littérature, l'approximation GGA fournit des résultats satisfaisants pour les propriétés structurales, mais elle sous-estime la bande interdite électronique [5-7]. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé d'autres approches, telles que l'approximation TB-mBJ [8].

Dans le cadre de ce travail, tous les rayons des sphères muffin-tin (R_{mt}) ont été fixés à 2.5 unités atomiques (u.a.). Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères muffin-tin ont été étendues jusqu'à $l_{\text{max}}=10$. La densité de charge a été développée en une série de Fourier jusqu'à $G_{\text{max}} = 12.0$ (u.a.)⁻¹. Le paramètre de coupure a été fixé à $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 8$ et l'échantillonnage de la première zone de Brillouin a été effectué à l'aide d'une grille Monkhorst-Pack de dimensions $8 \times 8 \times 8$. Le critère de convergence pour les calculs auto-cohérents a été établi à 10^{-5} Ry pour l'énergie et à 10^{-4} unités de formule pour la densité de charge.

III.3. Propriétés structurales

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, élastique, ...). Dans notre cas, la structure cristalline de BaLa_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) est de type tétragonales avec le groupe d'espace I-42d comprenant 28 atomes (voir la Figure III.1).

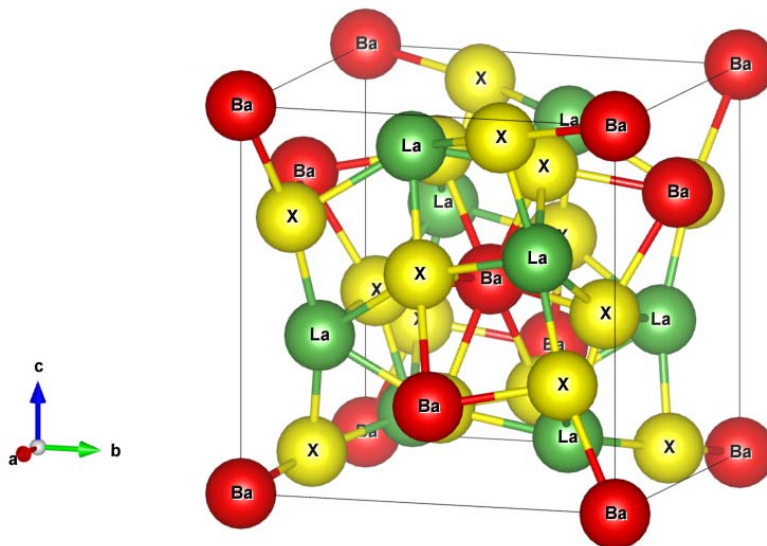


Figure III.1 : La structure cristalline des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4

Dans cette section, les paramètres structuraux tels que les positions atomiques, la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée de

pression sont déterminés pour les composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 . Pour cela, un processus d'optimisation est effectué comme suit:

- i. Optimisation des positions atomiques sans relaxer les paramètres de réseau (les paramètres théoriques utilisés a et c sont fixes) et construction du fichier de structure avec le groupe d'espace approprié et les paramètres de réseau mentionnés ci-dessus. Cela nous permet d'obtenir la position atomique optimisée (x,y,z) des atomes qui correspond au minimum d'énergie totale.
- ii. A partir de ces nouvelles positions atomiques (x,y,z) , une optimisation du rapport c/a est effectuée en faisant varier a et c à volume constant.
- iii. Les nouveaux paramètres a et c obtenus à partir de (ii) sont utilisés pour optimiser le volume de cellule unitaire en faisant varier a et c avec un rapport c/a constant obtenu à l'étape (ii). La courbe d'optimisation de l'énergie en fonction du volume obtenue est ajustée avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan [9-10] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right] \quad (1)$$

E_0 : l'énergie totale

V_0 : le volume à l'équilibre

B_0 : le module de compression

B'_0 : la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2)$$

Les résultats de l'optimisation de volume et de rapport c/a sont représentés sur la Figure III.2 et Figure III.3 respectivement. Dans le Tableau III.1 nous résumons les résultats numériques obtenus après l'ajustement de ces courbes pour chaque composé tels que la constante de réseau (a), le rapport (c/a), le volume

d'équilibre (V), le module de compressibilité (B), sa dérivée par rapport à la pression (B') et les positions atomiques (x, y, z).

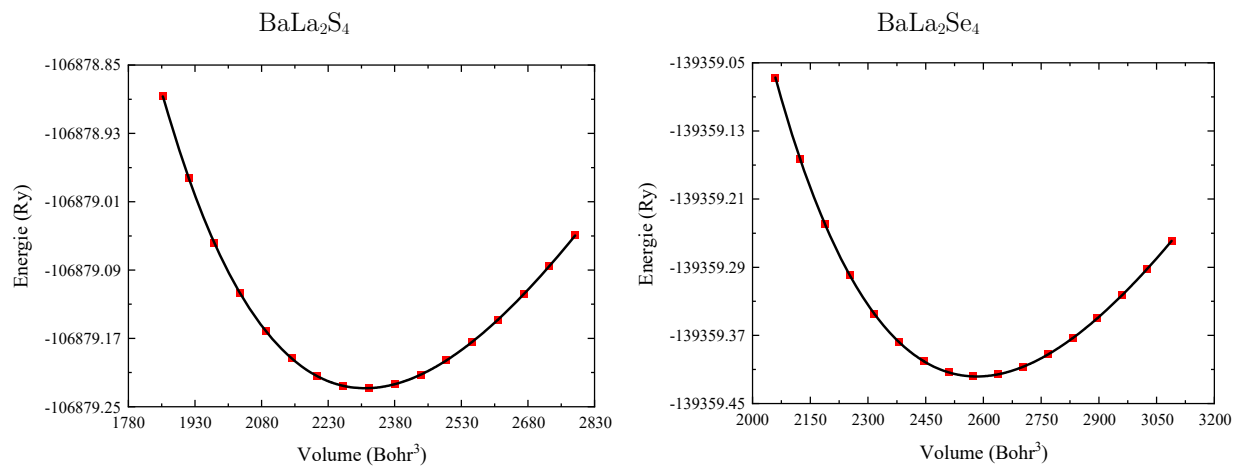


Figure III.2 : La variation d'énergie total en fonction du volume des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$

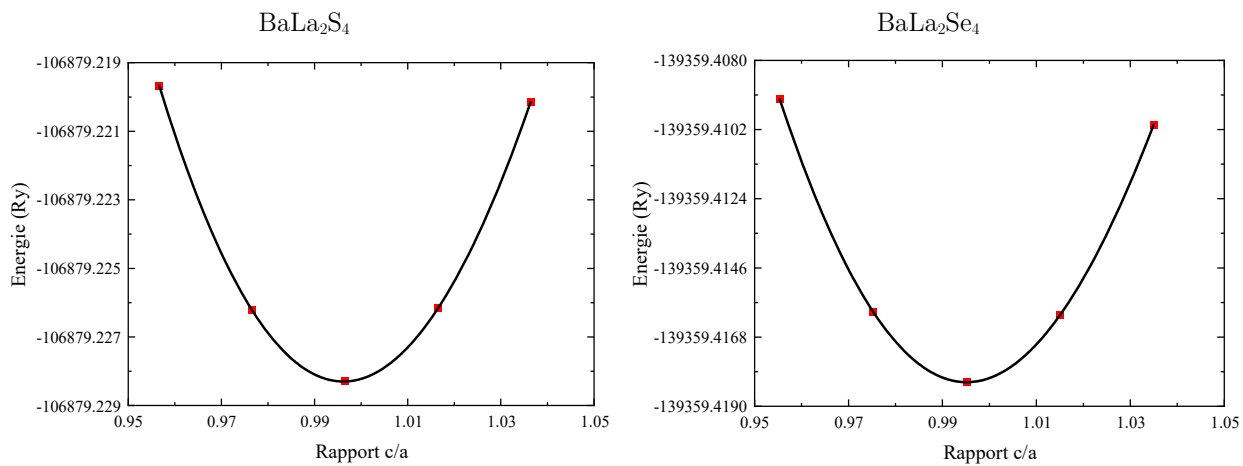


Figure III.3 : La variation d'énergie total en fonction du rapport c/a des composés $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$

Tableau III.1 : Paramètres structuraux d'équilibre (a , c/a , volume d'équilibre (V), module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et les positions atomiques).

Matériaux	$a(\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'	Positions atomiques				
						Atomes	Site	x	y	z
BaLa₂S₄	8.829	0.996	685.600	75.791	4.347	Ba	4a	0	0	0
	8.982 ^a	0.995 ^a	720.866 ^a	-	-	La	8d	0.1275	0.2500	0.6250
						S	16e	0.0794	0.1674	0.3103
BaLa₂Se₄	9.163	0.995	765.483	64.929	4.354	Ba	4a	0	0	0
						La	8d	0.1283	0.2500	0.6250
						Se	16e	0.0797	0.1673	0.3086

^aRéf. [11]

Nous avons remarqué que les constantes du réseau calculées de BaLa₂X₄ (X = S, Se) sont en bon accord avec les valeurs théoriques existantes. Ainsi, ces paramètres structuraux d'équilibre seront utilisés pour étudier la stabilité mécanique, les propriétés électroniques, et optiques de ces composés.

III.4. Propriétés élastiques

Les tenseurs de rigidité élastique des composés BaLa₂S₄ et BaLa₂Se₄ sont étudiés afin de vérifier leur stabilité mécanique et déterminer d'autres propriétés élastiques. Les comportements élastiques sont décrits par sa matrice des constantes élastiques du second ordre :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (3)$$

où E : l'énergie du cristal

V_0 : son volume d'équilibre

ε : désigne une déformation

i, j : indices montrant les types de déformations élastiques dans le cristal

Pour une déformation homogène arbitraire par une contrainte infinitésimale, l'énergie du cristal est donc donnée par la forme quadratique suivante :

$$E = E_0 + \frac{1}{2}V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j + O(\varepsilon^3) \quad (4)$$

Une structure cristalline est stable si L'énergie élastique, donnée par la forme quadratique de l'Eq. (III-3), est toujours positif pour $\forall \varepsilon \neq 0$. Cette condition est appelée critère de stabilité mécanique comme déjà noté par Born [12].

La matrice élastique mentionnée dans l'Eq (III-2) est composée de 36 composantes indépendantes. En raison de la symétrie ($C_{ij}=C_{ji}$), ce nombre peut être réduit à 21. La classe cristalline des matériaux considérés apporte des contraintes de symétrie supplémentaires, réduisant le nombre de constantes élastiques indépendantes. Dans le cas des cristaux tétragonaux (T_1), comme nos composés, le nombre de ces constantes indépendantes est réduit à 6 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}) [13]. Ces constantes sont calculées et résumées dans le Tableau III.2. Nous pouvons remarquer que pour les deux composés, toutes les constantes élastique C_{ij} sont positives et vérifient tous les critères nécessaires et suffisants de stabilité mécanique [14] :

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; C_{44} > 0; C_{66} > 0 \\ 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \end{cases} \quad (4)$$

Tableau III.2 : Constantes élastiques calculées (C_{ij} en GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
BaLa₂S₄	134.20	46.50	41.85	160.19	33.41	27.81
	109.1 ^a	37.5 ^a	26.5 ^a	107.5 ^a	25.5 ^a	22.3 ^a
BaLa₂Se₄	116.90	38.93	34.53	138.25	29.71	24.94

^aRéf. [11]

Comme on peut le voir pour les deux composé, $C_{33} > C_{11}$, ce qui implique que la force de liaison le long de la direction $[0\ 0\ 1]$ est plus forte que celle de la liaison le long des directions $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 1\ 0]$. Ainsi, C_{44} et C_{66} sont plus petits que

C_{11} et C_{33} montrant que ce matériau est plus résistant à la compression qu'à la déformation par cisaillement.

A partir des constantes élastiques monocristallines C_{ij} , d'autres paramètres mécaniques polycristallins peuvent être déduits tels que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , l'indice d'anisotropie élastique universel A^U , le module d'Young E , le coefficient de Poisson σ et le rapport de Pugh B/G . Ces paramètres sont résumés dans le Tableau III.3.

Pour les matériaux polycristallins, les valeurs des modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être évaluées par deux approximations principales : les schémas de Voigt [15] et de Reuss [16]. Ces approximations correspondent respectivement aux limites supérieure et inférieure des modules mentionnés ci-dessus.

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (5)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} - C_{12} - 4C_{13} + C_{33} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (6)$$

$$B_R = \frac{1}{2S_{11} + 2S_{12} + 4S_{13} + S_{33}} \quad (7)$$

$$G_R = \frac{15}{8S_{11} - 4S_{12} - 8S_{13} + 4S_{33} + 6S_{44} + 3S_{66}} \quad (8)$$

$$S = C^{-1} \quad (9)$$

où S_{ij} sont les compliances élastiques.

Une autre approche appelée l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [17], qui consiste en la moyenne arithmétique de l'approximation de Voigt et Reuss, est utilisée pour calculer les différents paramètres élastiques comme suit :

$$B_{VRH} = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (10)$$

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (11)$$

En examinant le Tableau III.3, nous pouvons noter les remarques suivantes :

- Le module de compressibilité B calculé à partir des constantes élastiques monocristallines pour les deux composés sont en bon accord avec celui

obtenus par l'équation d'état de Birch-Murnaghan indiquant la fiabilité de nos calculs.

- Selon le critère empirique de Pugh [18] qui stipule qu'un solide avec un rapport $B/G > 1.75$ est ductile, sinon il est fragile. Les valeurs calculées de B/G montrent que les deux composés étudiés sont ductiles avec des valeurs de ductilité proches.
- Le module de Young ($E=9BG/(3B+G)$) est défini comme le rapport de la contrainte linéaire à la déformation linéaire et qui est utilisé pour mesurer la rigidité d'un matériau [19]. La valeur calculée de E est d'environ 97 GPa et 86 GPa pour $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$, révélant respectivement les caractéristiques de moyenne rigidité des deux composés.
- Un autre paramètre important appelé coefficient de Poisson ($\sigma=(3B-2G)/2(3B+G)$) renseigne sur la nature des forces interatomiques [20], la fragilité et la ductilité d'un matériau en fonction de leur valeur critique $\sigma=0,26$ [21]. Les valeurs de σ obtenues sont de 0.29 et 0.28 pour $BaLa_2S_4$ et $BaLa_2Se_4$ conduisant respectivement à une force centrale et confirmant le caractère ductile de ces composés.
- L'anisotropie du cristal est déterminée à l'aide de l'indice d'anisotropie élastique universel A^U proposé par Ranganathan et Ostoja-Starzewski [22] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (12)$$

Ce paramètre A^U reflète le caractère de liaison dans différentes directions et il est corrélé à la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [21]. $A^U = 0$, indique que le cristal est isotrope, sinon le matériau présente une anisotropie élastique. Dans notre cas, $A^U \approx 0.30$ montrant que nos composés présentent une faible anisotropie élastique.

Tableau III.3 : Paramètres élastiques calculés : modules de compressibilité (B_V , B_R , B_{VRH} , en GPa), modules de cisaillement (G_V , G_R , G_{VRH} , en GPa), indice d'anisotropie élastique universelle (A^U), module d'Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et rapport de Pugh (B/G).

	B_V	B_R	B_{VRH}	G_V	G_R	G_{VRH}	A^U	E	σ	B/G
BaLa₂S₄	76.55	76.25	76.40	38.82	36.58	37.70	0.31	97.13	0.29	2.03
	-	-	56.24 ^a	-	-	29.50 ^a	-	75.33 ^a	0.28 ^a	1.91 ^a
BaLa₂Se₄	65.34	65.12	65.29	34.48	32.57	33.52	0.30	85.86	0.28	1.95

^aRéf. [11]

III.5. Propriétés électroniques

III.5.a. Structure de bandes

La théorie des bandes d'énergie des solides est une approche qui permet d'étudier les propriétés électroniques des structures périodiques. Elle permet de classer tous les cristaux en métaux, demi-métaux, semi-conducteurs et isolants en fonction du degré de remplissage de la bande d'énergie dans leur état fondamental. La structure de bande calculée le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) selon les approximations PBEsol et TB-mBJ pour BaLa₂S₄ et BaLa₂Se₄ est présentée dans la Figure III.4. À première vue, on peut voir que les deux composés semblent être des semi-conducteurs à gap indirect H- Γ , avec des valeurs de gap de 1.95 eV (2.41 eV) et 1.68 eV (2.01 eV) pour BaLa₂S₄ et BaLa₂Se₄ respectivement, selon l'approximation PBEsol (TB-mBJ).

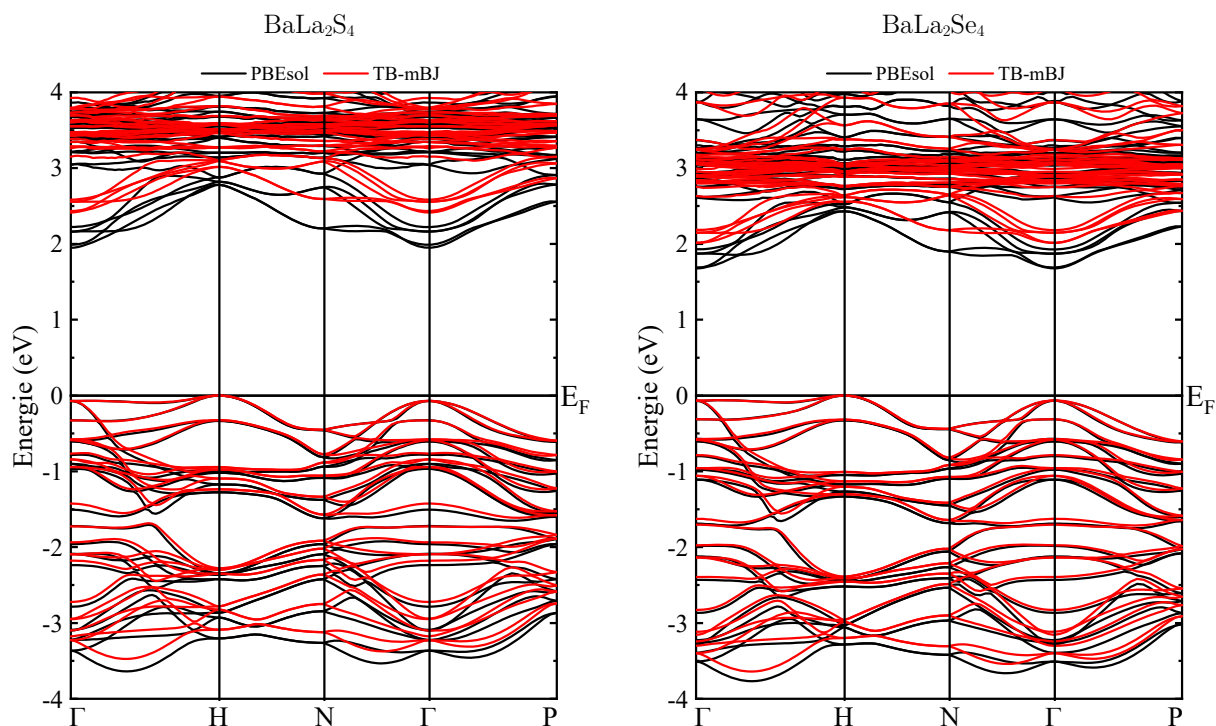


Figure III.4 : La structure de band électronique des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4

Notez que pour nos matériaux, l'approximation TB-mBJ augmente la valeur de gap d'environ 0.5 eV par rapport à l'approximation PBEsol. En addition, la substitution de l'atome de soufre (S) par l'atome de sélénium (Se) entraîne une diminution de la valeur du gap de 0.4 eV par l'approximation TB-mBJ. Le Tableau III.4 résume les valeurs de gap pour nos composés ainsi que les autres résultats théoriques.

Tableau III.4 : Les gaps fondamentaux calculées (en eV).

	Notre travail		Autre travail	
	PBEsol	TB-mBJ	WC	TB-mBJ
BaLa₂S₄	1.95	2.41	2.03 ^a	2.63 ^a
BaLa₂Se₄	1.68	2.01	-	-

^aRéf. [11]

III.5.b. Densité d'états

Pour fournir une compréhension qualitative et quantitative de la composition électronique entourant l'énergie de gap et ainsi discerner quels électrons sont les plus responsables des propriétés physiques et chimiques de nos matériaux, nous avons calculé les densités d'état totales (DOS) et partielles (PDOS) de BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 (voir la Figure III.5).

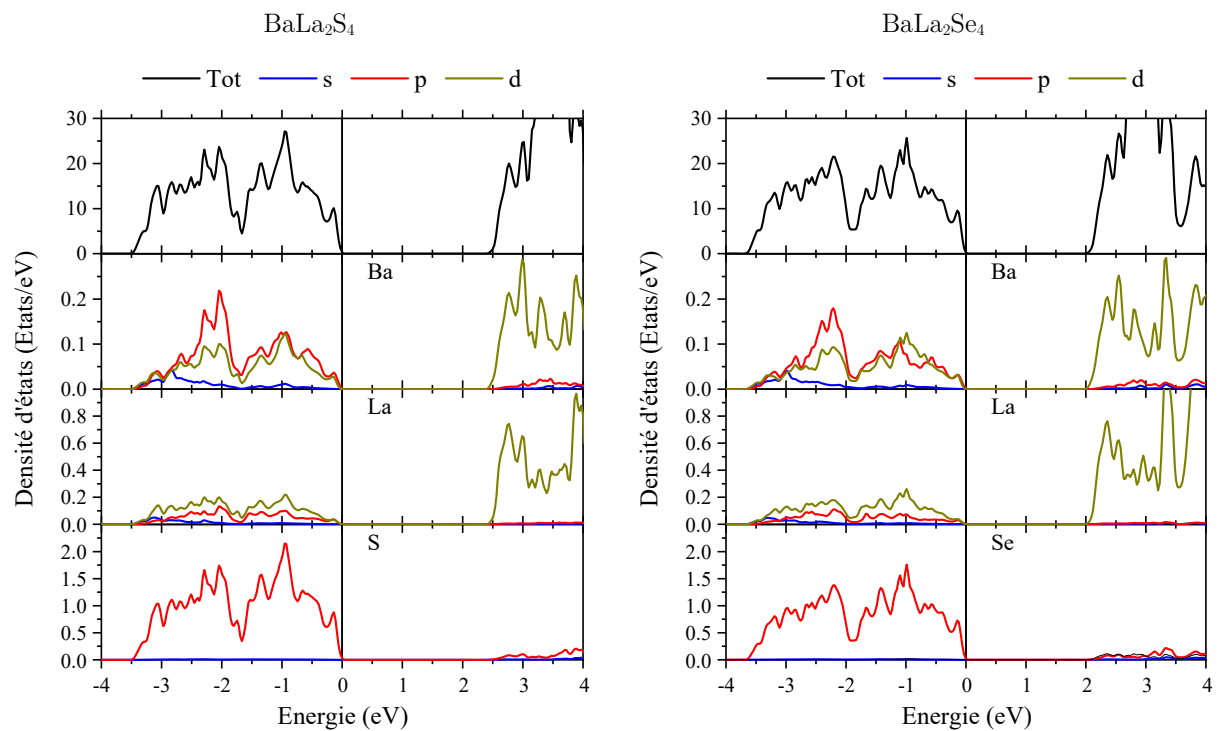


Figure III.5 : La densité d'états des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4

La bande de valence supérieure est principalement formée par les orbitales p-d du cation Ba et les orbitales p de l'anion S/Se, avec une faible contribution des orbitales p-d du cation La. En revanche, le minimum de la bande de conduction est principalement formé par les états d des cations Ba et La, avec une faible contribution des états p de l'anion S/Se.

III.6. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant pour comprendre la structure électronique et atomique de ces matériaux. L'absorption optique est souvent utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie du gap des semi-conducteurs. De plus, toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité sont déduits de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)$. Cette dernière est elle-même déterminée à partir de la densité d'états jointe. Les propriétés optiques linéaires sont déterminées par la fonction diélectrique complexe en tant que tenseur tridimensionnel [23-24] :

$$\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) + i\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) \quad (13)$$

où les indices α et β sont les composantes cartésiennes (x, y ou z) $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$. décrit la réponse optique (réponse de polarisation du système) à un champ électromagnétique externe. Le champ électromagnétique conduit à la transition entre les états occupés et inoccupés. Les spectres d'excitation peuvent être décrits comme une densité conjointe d'états entre les bandes de valence et de conduction La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ est donnée par l'équation suivant [25-27] :

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{ij} \int \langle j|P_\alpha|i\rangle \langle j|P_\beta|i\rangle f_i(1 - f_j)\delta(E_j - E_i - \hbar\omega)d^3k \quad (14)$$

- e : la charge de l'électron.
- m : la masse de l'électron.
- i et j : sont les états initial et final respectivement.
- $\int \langle j|P_\alpha|i\rangle$ et $\langle j|P_\beta|i\rangle$: sont les éléments de la matrice dipolaire correspondant aux directions α et β du cristal (x, y ou z).
- f_n et E_n : sont la fonction de distribution de Fermi et l'énergie des électrons pour le $n^{\text{ième}}$ état respectivement.
- $\hbar\omega$: l'énergie du photon incident.

La partie réelle $\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe peut être calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig [24,28] :

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + 2P/\pi \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (15)$$

En utilisant les deux relations ci-dessus, on peut calculer le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction selon les formules suivantes [23,25,29] :

$$\alpha^{\alpha\beta}(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)^2 + \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)^2} - \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) \right]^{1/2} \quad (16)$$

$$n^{\alpha\beta}(\omega) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[\sqrt{\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)^2 + \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)^2} + \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) \right]^{1/2} \quad (17)$$

Notons qu'en raison de la symétrie cristalline, il y a deux composantes des tenseurs de paramètres optiques (xx et zz) pour les structures tétraogonales. Aussi, nous négligeons les transitions interbandes indirectes relatives à la diffusion des phonons en supposant qu'elles apportent une petite contribution aux fonctions diélectriques.

III.6.a. Fonction diélectrique

La Figure III.6 montre l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ pour les deux composés, dans la gamme d'énergie de [0-25] eV. Une vue globale de la courbe représentative des constantes diélectriques imaginaires de BaLa₂S₄ et BaLa₂Se₄ montre une faible anisotropie entre les différentes composantes. Notre analyse de $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ montre que le seuil d'absorption de la fonction diélectrique se produit à une énergie de 2.40 eV et 2.00 eV respectivement BaLa₂S₄ et BaLa₂Se₄. Ce point représentant la transition $\Gamma_v-\Gamma_c$ correspond au seuil des transitions optiques directes entre l'état le plus élevé de la bande de valence et l'état le plus bas de la bande de conduction, et il est en bon accord avec son gap électronique fondamental.

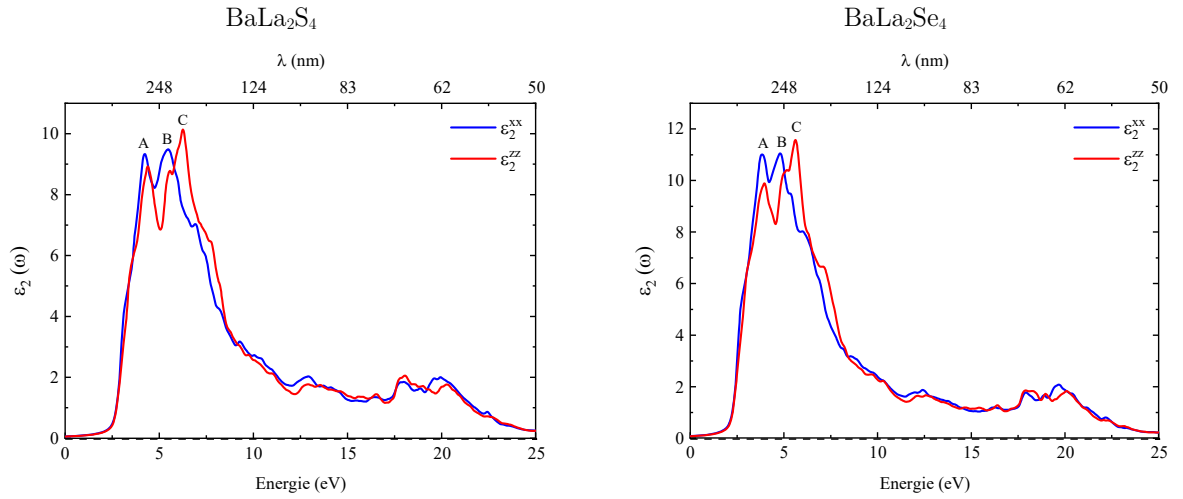


Figure III.6 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4

Le spectre optique $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 , présente trois pics principaux marqués A, B et C avec plusieurs petits pics (bosses) situés sur les côtés gauches et droit. Ces pics indiquent la présence d'un phénomène d'absorption considérable. Chaque pic correspond à de nombreuses transitions interbandes dans la structure de bande.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$ nous renseigne sur la dispersion de la lumière à travers le matériau. La Figure III.7 illustre les spectres calculés de $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ pour les deux composés.

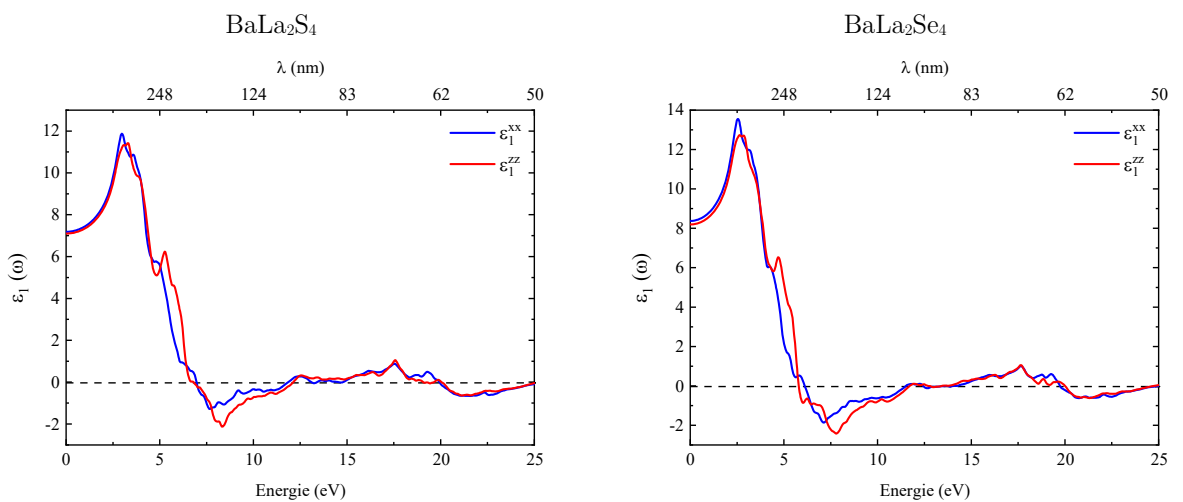


Figure III.7 : La partie réelle de la fonction diélectrique des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4

Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1^{xx}(0)$ [$\varepsilon_1^{zz}(0)$] sont de 7.19 [7.10] pour BaLa_2S_4 et de 8.37 [8.19] pour BaLa_2Se_4 qui, selon la relation : $\varepsilon_1(0) = \frac{1}{3}[2\varepsilon_1^{xx}(0) + \varepsilon_1^{zz}(0)]$, donnent des valeurs moyennes égales à 7.16 et 8.31 pour BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 respectivement. De plus, la première racine de $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ se produit à 6.97 eV et 6.11 eV pour BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 respectivement, tandis que la première racine de $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ se produit à 6.79 eV et 5.78 eV pour BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 respectivement. Notons que pour des valeurs négatives de $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$, les matériaux se comportent comme des métaux.

III.6.b. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique $\alpha^{\alpha\beta}(\omega)$ est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les propriétés optiques. La Figure III.8 présente le spectre d'absorption pour le BaLa_2X_4 (X=S, Se) dans chaque direction de polarisation jusqu'à 25 eV. Pour les deux directions de polarisation, le coefficient d'absorption commence à partir du seuil d'absorption 2.40 eV (2.00 eV) pour le composé BaLa_2S_4 (BaLa_2Se_4) et présente une absorption importante dans l'ultraviolet (UV) ; ce qui signifie que ces matériaux n'est pas transparent dans cette région. L'absorption maximale est trouvée à 20.72 eV (20.53 eV) pour le composé BaLa_2S_4 (BaLa_2Se_4) ce qui correspond à une diminution brutale de $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$.

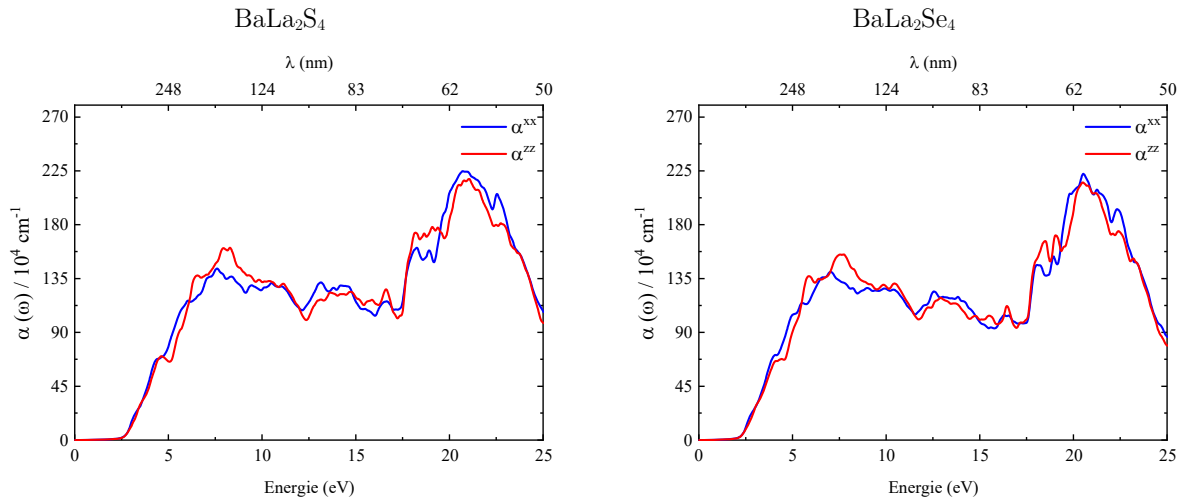


Figure III.8 : Le Coefficient d'absorption des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4

III.6.c. L'indice de réfraction

La Figure III.9 montre l'indice de réfraction dépendant de la fréquence $n^{\alpha\beta}(\omega)$ pour les deux directions de polarisation pour BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 dans l'intervalle spectral jusqu'à 25 eV. L'indice de réfraction pour les deux composantes n^{xx} et n^{zz} montrent une tendance similaire par rapport à la constante diélectrique réelle $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$, avec les mêmes positions des pics principaux. On voit que $n^{\alpha\alpha}(\omega)$ augmente avec l'énergie dans la région spectrale infrarouge et visible. L'indice de réfraction maximal d'environ 3.47 pour le composé BaLa_2S_4 et d'environ 3.72 pour le composé BaLa_2Se_4 correspondent respectivement à l'énergie du photon de 3.01 eV et 2.57 eV. Au-delà de ces pics, décroît considérablement. Le Tableau III.5 résume les résultats obtenus : les constantes de la fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction statique. Notons que les valeurs statiques $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(0)$ sont en accord avec la relation $n^{\alpha\alpha}(0) = \sqrt{\epsilon_1^{\alpha\alpha}(0)}$.

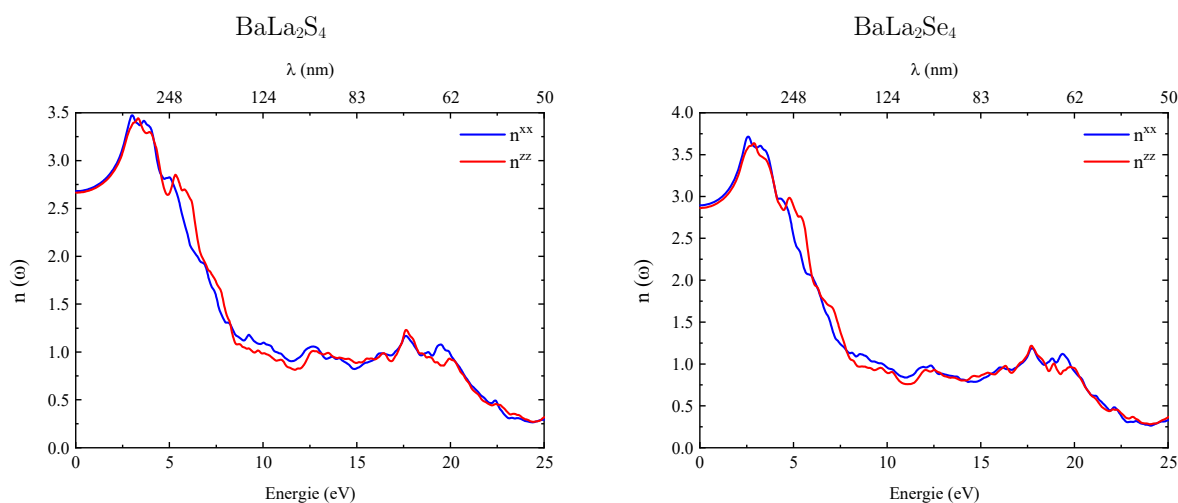


Figure III.9 : L'indice de réfraction des composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4

Tableau III.5 : Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction.

	ϵ_0^{xx}	ϵ_0^{zz}	n_0^{xx}	n_0^{zz}
BaLa₂S₄	7.19	7.10	2.68	2.66
BaLa₂Se₄	8.37	8.19	2.89	2.86

III.7. Conclusion

Dans cette partie, nous avons utilisé la méthode FP-APW dans le cadre de la DFT en utilisant les approximations PBEsol et TB-mBJ, pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques ainsi que les propriétés optiques pour les deux composés BaLa_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Les paramètres de réseau d'équilibre optimisés sont en accord raisonnable avec les valeurs théoriques disponibles. Les constantes élastiques calculées confirment la stabilité mécanique de ces composés qui pourraient être classés comme matériaux ductiles selon leurs valeurs de rapport B/G . De plus, les composés BaLa_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) présentent une faible anisotropie élastique. Ce résultat préliminaire nous a permis d'explorer leurs propriétés électroniques et optiques par la suite. Les deux composés ont une bande interdite indirecte évaluée à 2.41 eV et 2.01 eV pour BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 respectivement en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les résultats des propriétés optiques ont permis de confirmer les valeurs des gaps électroniques. En addition, les deux composés présentent une absorption importante dans le domaine spectral ultraviolet.

Références bibliographies

- [1] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S B 1990 Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems *Comput Phys Commun* 59 399–415
- [2] Blaha P, Schwarz K, Tran F, Laskowski R, Madsen G K H and Marks L D 2020 WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids *J Chem Phys* 152 74101
- [3] Wu Z and Cohen R E 2006 More accurate generalized gradient approximation for solids *Phys Rev B* 73 235116
- [4] Tran F, Laskowski R, Blaha P and Schwarz K 2007 Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional *Phys Rev B* 75 115131
- [5] Khan H A A, Ullah S, Rehman G, Khan S and Ahmad I 2021 First principle study of band gap nature, spontaneous polarization, hyperfine field and electric field gradient of desirable multiferroic bismuth ferrite (BiFeO₃) *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 148 109737
- [6] Khandy S A and Chai J-D 2020 Thermoelectric properties, phonon, and mechanical stability of new half-metallic quaternary Heusler alloys: FeRhCrZ (Z= Si and Ge) *J Appl Phys* 127 165102
- [7] Khandy S A and Chai J-D 2021 Origin of pseudo gap and thermoelectric signatures of semimetallic Ru₂TaGa: structural stability from phonon dynamics, mechanical, and thermodynamic predictions *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 154 110098
- [8] Tran F and Blaha P 2009 Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential *Phys Rev Lett* 102 226401
- [9] Birch F 1947 Finite Elastic Strain of Cubic Crystals *physical review* 71 809–24
- [10] Murnaghan F D 1944 The compressibility of media under extreme pressures

- Proc Natl Acad Sci U S A 30 244
- [11] Batouche, M., T. Seddik, Tuan V. Vu, Dat D. Vo, Hien D. Tong, D. M. Hoat, and O. Y. Khyzhun. "Ternary sulfides BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ as promising photocatalytic water splitting and thermoelectric materials: first-principles DFT calculations." *International Journal of Hydrogen Energy* 45, no. 43 (2020): 22600-22612.
- [12] Born M 1940 On the stability of crystal lattices. I *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* vol 36 (Cambridge University Press) pp 160–72
- [13] Nye J F 1985 *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford university press)
- [14] Mouhat F and Coudert F-X 2014 Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems *Phys Rev B* 90 224104
- [15] Voight W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner)
- [16] Reuss A 1929 Calculation of the yield stress of solid solutions based on the plasticity condition for single crystals *Z. Angew. Math. Mech.* 9 49
- [17] Hill R 1952 The elastic behaviour of a crystalline aggregate *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65 349
- [18] Pugh S F 1954 XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 823–43
- [19] Salma M U and Rahman Md A 2018 Physical properties of ThCr₂Si₂-type Rh-based compounds A Rh₂Ge₂(A = Ca, Sr, Y and Ba): DFT based first-principles investigation *Int J Mod Phys B* 32 1850357
- [20] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂ *J Appl Phys* 84 4891–904
- [21] Ledbetter H M 1973 Poisson's ratio for polycrystals *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34 721–3
- [22] Ranganathan S I and Ostoja-Starzewski M 2008 Universal Elastic

- Anisotropy Index Phys Rev Lett 101 055504
- [23] Wooten F 2013 Optical properties of solids (California: Academic press)
- [24] Ambrosch-Draxl C and Sofo J O 2006 Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method Comput Phys Commun 175 1–14
- [25] Saha S, Sinha T P and Mookerjee A 2000 Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃ Phys Rev B 62 8828
- [26] Saniz R, Ye L-H, Shishidou T and Freeman A J 2006 Structural, electronic, and optical properties of NiAl₃: First-principles calculations Phys Rev B 74 014209
- [27] Liu Q-J, Liu Z-T, Feng L-P and Tian H 2010 First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of rutile GeO₂ and α -quartz GeO₂ Solid State Sci 12 1748–55
- [28] Holm B, Ahuja R, Yourdshahyan Y, Johansson B and Lundqvist B I 1999 Elastic and optical properties of α - and κ - Al₂O₃ Phys Rev B 59 12777–87
- [29] Issam Z M, Meftah T, Imene H and Amar K 2017 Optical study of quaternary chalcogenides materials: solar cell applications Proceedings of the 5th International Renewable Energies Conference

Conclusion générale

Dans cette étude, notre objectif principal était d'examiner les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques des composés chalcogénure ternaires BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 . Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en employant les approximations GGA-PBEsol et TB-mBJ. Nous avons commencé cette étude en examinant les propriétés structurales pour déterminer les paramètres structurels à l'état d'équilibre, ce qui nous a permis de poursuivre l'analyse des autres propriétés. Cette étape fondamentale nous a fourni une base solide pour explorer les caractéristiques mécaniques, électroniques et optiques des composés chalcogénures étudiés. Ces deux composés se révèlent mécaniquement stables, ductiles et présentent une faible anisotropie élastique. Leur comportement mécanique favorable ouvre la voie à des applications prometteuses dans différents domaines. De plus, nous avons trouvé que nos composés sont des semi-conducteurs à gap indirect H- Γ d'environ 2.41 eV et 2.01 eV pour BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 respectivement. Ces résultats ouvrent la voie à des applications dans le domaine de la production d'Hydrogène par le processus de fractionnement de l'eau. Nous avons également calculé et analysé les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique complexe, la réflectivité, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus ont corroboré les valeurs des bandes interdites électroniques. En addition, les deux composés démontrent une absorption significative dans la plage spectrale ultraviolette.

Résumé

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la DFT intégrée dans le code Wien2k. Il a été constaté que ces composés ternaires sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte, avec des gaps d'énergie de 2.41 eV et 2.01 eV respectivement pour BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 . De plus, les propriétés élastiques révèlent que les deux composés sont des matériaux ductiles et présentent une légère anisotropie élastique. En addition, les énergies des bandes de conduction et de valence, E_{CB} et E_{VB} , sont positionnées de manière appropriée, ce qui permet la séparation de paires électron/trou photogénérées pour la décomposition de l'eau. Le maximum de la bande de valence de BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 est formé par une hybridation des états Ba-p/d, La-d et S/Se-p. De plus, la bande de conduction présente un pic élevé à 3 eV, principalement dû à l'hybridation des états d de Ba et La. Les spectres optiques calculés suggèrent que les composés BaLa_2S_4 et BaLa_2Se_4 présentent une absorption élevée dans la région du visible et de l'ultraviolet. Par conséquent, ces propriétés optoélectroniques font de ces matériaux de bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques.

Mots-clés : Propriétés structurales, Propriétés élastiques, FP-LAPW, Opto-électroniques.

Abstract

This work represents a contribution to the study of the structural, elastic, electronic, and optical properties of BaLa_2S_4 and BaLa_2Se_4 using the FP-LAPW method within the framework of density functional theory (DFT) integrated in the Wien2k code. It has been observed that these ternary compounds are indirect bandgap semiconductors, with energy gaps of 2.41 eV and 2.01 eV for BaLa_2S_4 and BaLa_2Se_4 , respectively. Additionally, the elastic properties reveal that both compounds are ductile materials with slight elastic anisotropy. Furthermore, the energies of the conduction and valence bands (E_{CB} and E_{VB}) are appropriately positioned, enabling the separation of photo-generated electron-hole pairs for water splitting. The maximum of the valence band in BaLa_2S_4 and BaLa_2Se_4 is formed through hybridization of Ba-p/d, La-d, and S/Se-p states. Moreover, the conduction band exhibits a prominent peak at 3 eV, primarily attributed to the hybridization of Ba and La d states. The calculated optical spectra suggest that BaLa_2S_4 and BaLa_2Se_4 compounds exhibit high absorption in the visible and ultraviolet regions. Consequently, these optoelectronic properties make them promising candidates for optoelectronic devices.

Keywords : Structural properties, Elastic properties, FP-LAPW, Optoelectronic properties.

المخلص

يمثل هذا العمل إسهامًا في دراسة الخواص الهيكلية، المرنة، الإلكترونية والبصرية لمركبات $BaLa_2S_4$ و $BaLa_2Se_4$ باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا في الكمون الكامل FP-LAPW تحت إطار نظرية دالية الكثافة DFT، المدموجة في برنامج Wien2k. لوحظ أن هذه المركبات المركبة ثلاثية العناصر هي مواد شبه موصلة ذات فجوة طاقة غير مباشرة، بفجوات طاقة تبلغ 2.41 إلكترون فولت و 2.01 إلكترون فولت على التوالي لـ $BaLa_2S_4$ و $BaLa_2Se_4$. بالإضافة إلى ذلك، تكشف الخواص المرنة أن المركبين عبارة عن مواد مطاطية وتظهر تباين طفيف في الخواص المطاطية. علاوة على ذلك، تتواجد الطاقات E_{CB} و E_{VB} بشكل مناسب، مما يسمح بفصل أزواج الإلكترونات والثقوب المولدة بالضوء لتحليل الماء. يتم تكوين الحد الأقصى للـ VB في كلا المركبين عن طريق تداخل حالات Ba-p/d و S/Se-p و La-d. علاوة على ذلك، تظهر قمة حادة في 3 إلكترون فولت، ويرجع ذلك بشكل أساسي إلى تداخل الحالات d للعناصر La و Ba. تشير الخصائص البصرية المحسوبة إلى أن مركبات $BaLa_2S_4$ و $BaLa_2Se_4$ تظهر امتصاصًا عاليًا في منطقة الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية. وبناءً على ذلك، فإن هذه الخصائص البصرية الكهروضوئية تجعل هذه المواد مرشحات جيدة للأجهزة الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الهيكلية؛ الخصائص المرنة؛ FP-LAPW؛ الكهروضوئية.