

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° :...../2025



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique
Par: Ferhat Fayza

Intitulé

**Contribution à l'étude de la structure
électronique et des propriétés structurales d'un
matériau 2D**

Soutenu le .../.. /2025 devant le jury composé de:

Baaziz Hakim	Université de M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Université de M'sila	Rapporteur
Ghellab Torkia	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2024 /2025

Avant toute chose, je tiens à exprimer mes louanges et ma profonde gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, l Celui qui régit toute chose.

Tout au long de ma vie, Il m'a comblé de Ses innombrables bienfaits, et m'a accordé les forces nécessaires, la patience et la persévérance pour mener à bien ce travail.

Je Le remercie sincèrement pour Son soutien constant, en particulier durant les moments difficiles où même l'aide de mes proches se révélait insuffisante.

Sans Sa guidance et Sa miséricorde, ce travail n'aurait pu être accompli.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance profonde à ma directrice de mémoire, Professeure CHARIFI Zoulikha, pour sa précieuse guidance, sa disponibilité et ses conseils avisés tout au long de ce travail.

Je ne saurais également passer sous silence l'apport de Dr. Tayeb Saadi étudiant, dont les efforts constants pour m'assister dans l'achèvement de cette recherche, ainsi que son soutien moral, ont été pour moi une source d'inspiration et de motivation.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille, et tout particulièrement à ma mère, la confiance qu'elle m'a toujours accordée, confiance qui a nourri mon courage et renforcé ma motivation tout au long de ce parcours.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation et à la réussite de ce travail.

Dédicace

À ceux qui étaient une lumière dans mes ténèbres et un murmure chaleureux dans le froid de mes jours...

À ma mère, qui m'a appris que les grandes âmes ne se mesurent pas à leur voix, mais à l'amour qu'elles sèment en silence.

À mon père, qui, même s'il n'était pas physiquement présent, était présent par ses prières à chaque instant.

À tous ceux qui ont un jour caressé mon cœur et m'ont dit : « Tu peux y arriver »...

À ceux qui m'ont soutenu sans faire de bruit, à ceux qui m'ont compris sans explication, à ceux qui ont marché à mes côtés lorsque les chemins vacillaient.

À moi-même, qui ai résisté et suis resté debout malgré tout.

À mes frères Akram, karm, Karam et Karamou, qui ont toujours été plus que de la famille...

Tu étais mon épaule lorsque les jours changeaient, et mon sourire lorsque le soleil se couchait.

Dans ton silence, j'ai trouvé la sécurité, et en ta présence, je me suis retrouvée chaque fois que j'étais perdue au milieu des épreuves.

Nous avons grandi ensemble, mais ce qui a le plus grandi dans mon cœur... c'est la gratitude envers toi.

Et à ma chère amie, Abeer, sœur de cœur et d'âme,

Merci d'avoir été la lumière dans les moments gris,

d'avoir cru en moi quand je doutais de moi,

et d'avoir toujours été là, sans jamais me poser de questions, juste pour comprendre...

Ce mémoire est le fruit de mes pas, mais il porte tes traces dans ses pages...

Il est à moi, mais il ne serait pas complet sans toi.

Sommaire

Liste des tables

Liste des figures

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Références</i>	2

CHAPITRE I Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

<i>I.1. Introduction</i>	5
<i>I.2. Équation de Schrödinger</i> :.....	5
<i>I.3. Approximation de Born-Oppenheimer</i> :	6
<i>I.4. Approximation de Hartree-Fock</i> :	7
<i>I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i> :	8
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:.....	9
I.5.2. Les équations de Kohn et Sham:	10
I.5.3. Approximation de la densité locale (LDA):	11
I.5.4. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	11
I.5.5. Approximation de Breck-Johnson modifiée mBJ :.....	12
<i>Références</i> :.....	<i>Error! Bookmark not defined.</i>

CHAPITRE II La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

<i>II.1. Introduction</i> :.....	14
<i>II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> :.....	14
<i>II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i> :	17
<i>II.4. Les avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW</i> :.....	18
II.4.1. Les énergies de linéarisation E_i :	18
II.4.2. Détermination des fonctions de base :	19
<i>II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)</i> :.....	20
II.5.1. Les fenêtres d'énergies multiples :	20
II.5.2. Développement en orbital local:.....	21
II.5.3. La méthode LAPW+ LO :	21
II.5.4. La méthode APW+lo :.....	22
<i>II.6. Le code Wien2k</i> :	23
<i>Références</i> :.....	26

CHAPITRE III Composé bidimensionnels

<i>III.1. Introduction</i>	26
<i>III.2. Définitions</i>	27
<i>III.3. Les matériaux bidimensionnels</i> :.....	28
<i>III.3. Types and classification of nanomaterials</i> :.....	28
<i>III.4. Application of Nanomaterials in Physics</i> :.....	29
<i>III.5. Les réseau des matériaux bidimensionnels(2D)</i> :.....	30
<i>III.6. Exemples de nouveaux matériaux bidimensionnels2D</i> :.....	30
III.6.1 Le Nitrure de Bore hexagonal hBN :.....	30
III.6.2 Les dichalcogénures de métaux de transition :	31
III.6.3 Phosphore noir (BP)2D :	32
<i>III.7. Applications potentielles Al_2S_2</i> :	33
<i>Électronique nanoéchelle (transistors, circuits souples)</i>	33
<i>III.8. Le composé Al_2S_2 en tant que matériau 2D</i>	33
<i>III.9. Propriétés d'Al_2S_2 (2D)</i> :	33
<i>III.10. Comparaison des composés bidimensionnels</i>	34
<i>Références</i> :.....	34

CHAPITRE VI Résultats et discussion

<i>VI.1. Introduction</i> :.....	36
<i>VI.2. Détails de calcul</i> :	36
<i>VI.3. La structure cristalline des composés Al_2S_2 (2D)</i> :.....	37
<i>VI.4. Propriétés Structurales</i> :	38
<i>VI.5. Propriétés électroniques</i> :.....	39
IV.5.1. Structure de bandes :.....	40
IV.5.2. Densité d'états électroniques du Al_2S_2 :	42
<i>VI.6 : Propriétés élastiques des matériaux 2D</i>	44
<i>Références</i> :.....	45
<i>Conclusion générale</i>	46
<i>Résumé</i> :.....	47

Liste des tables

Tableau (III.1) Comparaison des composés bidimensionnels.....	32
<i>Tableau (IV.1) : Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés Al_2S_2 (2D) dans les deux approximations GGA et LDA.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau (IV.2) : Les configurations utilisées dans le calcul pour les Sulfure d'Aluminium (Al_2S_2).....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau (IV.3) : Les propriétés structurales de Al_2S_2 (2D).....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau (IV.4): Valeurs de l'écart énergétique du composé calculées à l'aide des approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau (IV.5): Les constantes élastiques (unités C_{11}, C_{12} et C_{66} N/m) sont calculées pour le composé Al_2S_2.....</i>	<i>44</i>

Liste des figures

<i>Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	<i>13</i>
<i>Figure (II.1) : partition de l'espace de la méthode APW.</i>	<i>15</i>
<i>Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure (II.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.</i>	<i>25</i>
<i>Figure (III.1): Nanomaterials size range. Reprinted from the reference.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure (III.2):Pr'ésentation des r'éseaux de Bravais a 2D.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure (III.3) : Schematic diagram showed the basic classification of nanomaterials</i>	<i>29</i>
<i>Figure (III.4) :Structure cristalline de h-BN.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure (III.5) : L'arrangement cristallin des composés MX₂ (où M = W, Mo et X = S, Se) se caractérise par un empilement de monocouches faiblement couplées entre elles par des interactions de van der Waals.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure (III.6) : Structure de phosphore noire.</i>	<i>33</i>
<i>Figure (IV.1) : Structure cristalline de Al₂S₂ : Bidimensionnelle (2D).....</i>	<i>38</i>
<i>Figures (IV.2) : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure (IV.3) : Représentation graphique de la première zone de Brillouin de Al₂S₂.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure (IV.4) : La structure de bandes de Al₂S₂ (2D) en utilisant les deux approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.....</i>	<i>41</i>
<i>Figures (IV.5) : La densité d'états électroniques de Al₂S₂ (2D) calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.....</i>	<i>43</i>

Introduction
générale

Il y a désormais près d'une décennie que les premières investigations sur les propriétés électriques du graphène ont vu le jour. Ce matériau bidimensionnel, constitué d'une unique couche atomique de carbone avec une hybridation sp^2 , adopte une structure cristalline hexagonale de type nid d'abeilles [1–2]. Longtemps considéré comme un objectif difficilement atteignable, l'isolement du graphène en 2004 a marqué une avancée scientifique majeure, déclenchant un engouement sans précédent dans la communauté scientifique. Cette découverte a stimulé de manière significative les travaux de recherche, tant du côté des physiciens que des chimistes, tout en ravivant l'intérêt des ingénieurs spécialisés en nanoélectronique et en conception de dispositifs à base de matériaux carbonés [3–4].

Au cours des dernières années, des progrès notables ont été enregistrés en vue de la transition du graphène vers des applications concrètes. Un grand nombre de concepts innovants ont été validés expérimentalement, certains d'entre eux révélant un potentiel réel pour une intégration industrielle à moyen ou long terme. Parmi les axes applicatifs émergents, on peut citer l'électronique à haute performance [5–8], les capteurs ultra-sensibles [9], les électrodes semi-transparentes [10], les interrupteurs à très faible consommation énergétique [11], les cellules photovoltaïques de nouvelle génération [12], les dispositifs de stockage électrochimique pour batteries [13], ainsi que les composants plasmoniques accordables, exploitables dans les gammes de fréquences térahertz et infrarouge moyen [14–15].

Au-delà de ses propriétés remarquables, le graphène constitue la pierre angulaire d'une nouvelle classe de matériaux bidimensionnels (2D) en pleine expansion. Parmi ces matériaux, le disulfure de molybdène (MoS_2) [16], ainsi que d'autres dichalcogénures de métaux de transition, incarnent l'ultime réduction dimensionnelle dans la direction perpendiculaire au plan du matériau. Les dispositifs nanoélectroniques réalisés à partir de matériaux 2D offrent de multiples avantages, notamment pour une miniaturisation avancée conforme à la loi de Moore [17-18]. Par ailleurs, ces matériaux représentent une alternative prometteuse à haute mobilité dans le contexte croissant de l'électronique sur grande surface et à faible coût, un domaine encore largement dominé par le silicium amorphe à faible mobilité [19] et les semi-conducteurs organiques [20-21]. Le MoS_2 , en tant que semi-conducteur bidimensionnel, se distingue comme un complément potentiel du graphène [5,6,22], en particulier pour la réalisation de circuits numériques sur des substrats souples et transparents. Sa bande interdite directe de 1,8 eV, déterminée par photoluminescence [23-24], ainsi que la possibilité d'une bande interdite

électronique plus large due à la forte liaison excitonique, offrent un avantage notable sur le silicium. En effet, cette caractéristique permet une réduction significative des courants de fuite par effet tunnel source-drain, phénomène critique à l'échelle nanométrique dans les transistors avancés [25].

Le sulfure d'aluminium (Al_2S_3) est un semi-conducteur à large bande interdite, dont la phase cristalline stable adopte une structure de type wurtzite hexagonale. Le tableau 1 présente les principales propriétés physiques et électroniques de l' Al_2S_3 , en les comparant à celles du silicium (Si) et du carbure de silicium dans sa polytype 4H (4H-SiC). Sa large bande interdite, estimée à 3,4 eV, se traduit par une concentration de porteurs intrinsèques n_{in_ini} considérablement plus faible — de plusieurs ordres de grandeur — par rapport à celle du silicium. En conséquence, les dispositifs à base de Al_2S_3 présentent un courant de fuite réduit et sont capables de fonctionner à des températures élevées. Parmi les caractéristiques déterminantes de ce matériau figurent également un champ électrique critique élevé ainsi qu'une tension de claquage intrinsèquement supérieure, ce qui positionne le Al_2S_3 comme un semi-conducteur de choix pour les applications en électronique de puissance à haute tension. Notamment, la possibilité d'atteindre des tensions de claquage spécifiques (V_B) avec des couches de dérive plus minces permet de diminuer significativement la résistance spécifique à l'état passant (R_{ON}) par rapport aux dispositifs conventionnels en silicium. Cette caractéristique ouvre la voie à la fabrication de composants plus compacts, tout en réduisant les

Pertes aussi bien statiques que dynamiques Par ailleurs, grâce à la vitesse de saturation élevée des électrons dans le Al_2S_3 , ces dispositifs sont également bien adaptés aux applications de commutation à haute fréquence. La puissance des méthodes de calcul ab initio repose essentiellement sur le formalisme rigoureux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory), laquelle constitue l'un des piliers de la modélisation quantique des matériaux. Cette approche s'appuie notamment sur deux approximations majeures pour le traitement des énergies d'échange et de corrélation : l'approximation de densité locale (*LDA*, Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*, Generalized Gradient Approximation)

La DFT tire ses fondements du théorème de Hohenberg et Kohn (1964), selon lequel l'énergie totale d'un système à N électrons est une fonction unique de la densité électronique du système, ce qui permet de remplacer la complexité du problème à N corps par une description plus accessible basée uniquement sur la densité.

La méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) est reconnue comme l'une des approches les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [26]. Dans ce travail, nous avons recours au logiciel WIEN2k, qui implémente la méthode FP-LAPW de manière robuste et fiable. Grâce à l'intégration progressive d'approximations quantiques avancées dans son architecture, ce code connaît un usage croissant au sein de la communauté scientifique à l'échelle internationale. La méthode FP-LAPW est particulièrement appréciée pour sa capacité à modéliser avec grande précision les propriétés structurales et électroniques des matériaux cristallins. Le présent travail est structuré en quatre chapitres, organisés de la manière suivante : Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue le fondement des méthodes contemporaines de calcul de structure électronique. Nous y introduisons les équations de Kohn-Sham, qui permettent de reformuler l'équation de Schrödinger dans un cadre applicable aux systèmes à plusieurs électrons. Par la suite, nous abordons les principales approximations utilisées dans le cadre de la DFT, à savoir : l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ). Le deuxième chapitre est consacré à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Nous y rappelons ses principes fondamentaux et décrivons sa mise en œuvre à travers le code informatique WIEN2k, utilisé dans nos travaux de simulation.

Le troisième chapitre présente une description détaillée du composé étudié, le sulfure d'aluminium (Al_2S_2), ainsi qu'un aperçu de ses principales applications connues dans le domaine des matériaux avancés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales et électroniques du composé Al_2S_2 dans sa forme bidimensionnelle (2D). Enfin, une conclusion générale vient clore ce travail en synthétisant les résultats majeurs obtenus et en suggérant des perspectives pour des études futures.

Références:

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* 438 (2005)197.
- [2] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* 438 (2005) 201.
- [3] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*81(2009)109.
- [4] T. Palacios, A. Hsu, and Han Wang, *IEEE Communications Magazine* 48 (2010)122.
- [5] H. Wang, D. Nezich, J. Kong, and T. Palacios, *IEEE Electron Device Letters* 30 (2009)547.
- [6] H. Wang, A. Hsu, J. Wu, J. Kong, and T. Palacios, *IEEE Electron Device Letters* 31 (2010)906.
- [7] M. Dragoman, D. Neculoiu, D. Dragoman, G. Deligeorgis, G. Konstantinidis, A. Cismaru, F.Cocchetti, and R. Plana, *IEEE Microwave Magazine* 11(2010)81.
- [8] H. Wang. A. L. Hsu, and T. Palacios, *IEEE Microwave Magazine* 13(2012)114.
- [9] P. K. Ang. W. Chen, A. T. S. Wee, and K. P. Loh, *Journal of the American Chemical Society*,130 (2008) 14392.
- [10] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat Nano* 3(2008)207.
- [11] K. M. Milaninia, M. A. Baldo, A. Reina, and J. Kong, *Applied Physics Letters* 95(2009)183105
- [12] X. Wang. L. Zhi, and K. Mullen, *Nano Letters* 8(2008)323.
- [13] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, *Nano Letters* 8(2008) 2277.
- [14] L. Ju, B. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H. A. Bechtel, X. Liang, A. Zettl, Y.R. Shen, and F. Wang, *Nature Nanotechnology* 6(2011) 630.
- [15] H. Yan, X. Li, B. Chandra, G. Tulevski, Y. Wu, M. Freitag, W. Zhu, P. Avouris, and F. Xia,*Nature Nanotechnology* 7(2012) 330.
- [16] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H.Topsøe, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.*, 84(2000) 951.
- [17] L. Liu. S. B. Kumar, Y. Ouyang, and J. Guo, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58 (2011) 3042.
- [18] Y. Yoon. K. Ganapathi, and S. Salahuddin, *Nano Lett.* 11(2011) 3768.
- [19] R. A. Street. *Advanced Materials*, 21(2009)2007.

- [20] S. R. Forrest. *Nature*, vol. 428 (2004)911.
- [21] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masecaro, *IBM Journal of Research and Development*, 45(2001)11.
- [22] Y .M . Lin. A. Valdes-Garcia. S. J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun. Y. Wu. C.Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, and K. A. Jenkins, *Science*, 332(2011)1294.

- [23] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett., 105(2010) 136805.
- [24] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, Nano Lett., 10(2010)1271.
- [25] J. Wang and M. Lundstrom, in Electron Devices Meeting, 2002. IEDM '02. International,(2002) 707.
- [26] Ambacher O. Smart J. Shealy J.R., Weimann N.G. Chu K. Murphy M. Schaff W.J. Eastman L.F., Dimitrov R. Wittmer L. et al. Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures. J. Appl. Phys.85 (1999)3222.

CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue l'une des approches fondamentales en physique des matériaux pour l'étude des systèmes multi particulaires. Elle permet de déterminer diverses propriétés essentielles telles que l'énergie totale du système, la densité électronique orbitale, ainsi que les coefficients optiques relatifs aux propriétés physiques et matérielles. En raison de sa capacité à modéliser une grande variété de systèmes avec un coût computationnel réduit et une rapidité d'exécution élevée, la DFT est devenue l'une des méthodes les plus répandues dans le domaine de la simulation quantique. Traditionnellement, la résolution de ces systèmes repose sur l'équation de Schrödinger appliquée aux assemblages atomiques complexes, à travers notamment la théorie de Hartree-Fock et la méthode associée des fonctions d'onde dépendant de $3N$ variables (N représentant le nombre total de particules). Toutefois, la complexité de ces équations les rend particulièrement difficiles à résoudre. La DFT propose une reformulation de ce problème quantique, en substituant l'étude d'un système multiparticulaire par l'analyse d'un problème à une seule particule, simplifiant ainsi considérablement les calculs tout en conservant une grande précision dans la description des propriétés du système.

I.2. Équation de Schrödinger :

En mécanique quantique, l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles qui gouverne l'évolution temporelle de l'état quantique d'un système physique. Elle décrit précisément la dynamique des systèmes quantiques dépendants du temps et constitue l'un des fondements théoriques majeurs de la mécanique quantique. Par son importance, elle est souvent considérée comme l'analogue, au niveau quantique, de la deuxième loi du mouvement de Newton en mécanique classique [1].

L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'exprime sous la forme

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \tag{I. 1}$$

E : L'énergie totale du système.

Ψ : Fonction d'onde.

H : Hamiltonien.

L'Hamiltonien exact d'un cristal découle de l'ensemble des forces électrostatiques d'interaction entre les particules, qu'il s'agisse de forces de répulsion ou d'attraction, selon la nature des charges impliquées (ions, électrons, noyaux, etc.) [2].

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (I.2)$$

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i : \text{L'énergie cinétique des électrons} \quad (I.3)$$

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i : \text{L'énergie cinétique des noyaux} \quad (I.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie d'interaction des électrons entre eux} \quad (I.5)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{énergie d'interaction noyau - noyau} \quad (I.6)$$

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} : \text{Interaction attractive noyaux électron} \quad (I.7)$$

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M : la masse de noyau.

r_i, r_j : Définissant les positions des électrons (i) et (j).

R_i, R_j : Définissant les positions des noyaux (i) et (j).

Donc :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.8)$$

L'équation de Schrödinger comporte $3(Z+1) N_\alpha$ variables pour une mole d'atomes. Dans 1 cm^3 de cristal, on trouve environ 10^{22} atomes. Ainsi, résoudre cette équation devient pratiquement impossible sans recourir à plusieurs approximations. La première approximation couramment utilisée est celle de Born-Oppenheimer, aussi appelée approximation adiabatique.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Approximation de Born-Oppenheimer permet de décomposer le problème quantique complexe en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette séparation est justifiée par la différence considérable de masse entre les deux, la masse d'un noyau étant environ 1836 fois plus grande que celle d'un électron. Dès lors, les noyaux peuvent être supposés quasi immobiles à l'échelle électronique, ce qui autorise l'étude du système électronique dans un champ nucléaire fixe [3]

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de découpler les mouvements nucléaires et électroniques, ce qui permet une séparation formelle des variables associées à ces deux types de particules. Ainsi, la fonction d'onde totale du système peut être exprimée comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire $\varphi(\mathbf{R})$, qui décrit la configuration des noyaux, et d'une fonction d'onde électronique $\varphi(\mathbf{r})$, qui dépend paramétriquement des positions nucléaires. Cette dernière signifie que la fonction électronique est calculée en supposant les noyaux fixes à une position donnée, sans tenir compte de leur dynamique. Par conséquent, la fonction d'onde moléculaire globale s'écrit sous la forme suivante :

$$\Psi_{\text{sys}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{I.9})$$

La fonction $\chi(\mathbf{R})$ représente l'onde associée aux noyaux, tandis que $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ désigne la fonction d'onde des électrons, calculée en supposant les noyaux figés. Dans ce cadre, les positions nucléaires sont traitées comme des paramètres fixes, et l'équation de Schrödinger est alors résolue pour chaque configuration statique des noyaux.

I.4. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [4] est couramment employée pour la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas des systèmes atomiques, moléculaires, des nanostructures ainsi que des solides. Dans ce cadre, l'interaction entre les noyaux est souvent négligée en raison de sa complexité computationnelle et de son influence relativement faible sur la solution globale. L'approximation de Hartree est alors appliquée au potentiel électronique, en prenant en compte uniquement l'interaction attractive entre les électrons et les noyaux fixes.

L'équation de Schrödinger pour un système à N électrons peut être reformulée, dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock, en un ensemble de N équations de Schrödinger

indépendantes à un seul électron, chacune étant soumise à un potentiel moyen créé par les autres électrons:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (I.10)$$

$V_{ext}(\vec{r}_i)$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r}_i)$: Le potentiel d'Hartree.

Cette méthode repose généralement sur l'hypothèse que la fonction d'onde d'un système à plusieurs corps peut être approximée par un déterminant de Slater dans le cas des fermions, ou par un permanent dans le cas des bosons.

Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli dans la description des systèmes électroniques, conduisant ainsi à une représentation de la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant de Slater [5].

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.11)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Facteur de normalisation.

On en déduit ainsi les équations de Hartree-Fock, qui permettent de décrire de manière approchée le comportement des particules dans un système multiélectronique à l'aide de fonctions d'onde monoélectroniques auto-cohérentes

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_X(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (I.12)$$

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [6] et Fermi [7] à la fin des années 1920. Toutefois, son application pratique n'est devenue réalisable qu'au milieu des années 1960. La DFT constitue aujourd'hui l'une des méthodes fondamentales en physique théorique pour l'étude des systèmes à plusieurs particules. Elle est également largement utilisée en calcul quantique en raison de son efficacité computationnelle et de sa capacité à traiter une grande variété de configurations électroniques à un coût relativement faible.

L'objectif fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de substituer la fonction d'onde, dépendant de $3N$ variables pour un système de N particules, par une fonction de densité électronique ne dépendant que de trois variables spatiales. Cette approche permet de reformuler le problème quantique complexe d'un système à plusieurs corps en un problème équivalent à une particule unique, simplifiant ainsi considérablement le traitement théorique et numérique du système

I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les deux théorèmes fondamentaux formulés par Hohenberg et Kohn [8]. Ces théorèmes constituent les bases théoriques qui permettent de relier la densité électronique d'un système à ses propriétés énergétiques, et de réduire ainsi le problème multi-particules complexe à un problème de particule unique:

1. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn affirme qu'à chaque densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Cette relation fondamentale établit que la densité électronique détermine entièrement l'état quantique du système, ce qui permet de réduire la complexité du problème à un seul paramètre : la densité

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (I.13)$$

Où

$$F_{H,K}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (I.14)$$

$F(\rho)$: Une fonction universelle de la densité électronique ρ

T_e : L'énergie cinétique

V_{e-e} : L'énergie d'interaction électron-électron

2. Le deuxième théorème stipule que l'énergie du système, considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique, satisfait au principe variationnel, selon lequel la densité électronique exacte minimise cette énergie

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (I.15)$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établissent que l'état complet d'un système électronique est entièrement déterminé par sa densité électronique, et que la densité électronique de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant l'énergie totale du système à travers une approche variationnelle.

I.5.2. Les équations de Kohn et Sham:

L'équation de Kohn–Sham [9] modélise le comportement d'une particule fictive généralement un électron, bien que cela puisse s'étendre à tout fermion évoluant dans un potentiel effectif local fictif, usuellement noté $v(r)$ ou v_{eff}

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.16)$$

La fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée sous la forme générale suivante, regroupant les différentes contributions énergétiques liées à la densité électronique du système

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (I.17)$$

T_0 : L'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : Désigne le terme de Hartree.

V_{XC} : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux

et celle des noyaux entre eux.

L'équation de Kohn–Sham constitue une reformulation de l'équation de Schrödinger, appliquée à un système fictif à un seul électron, conçu de manière à reproduire exactement la densité électronique d'un système réel d'électrons en interaction.

Les états des électrons libres sont décrits par l'approche de Hartree ainsi que par l'énergie cinétique correspondante. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non-interagissants, de même que la différence entre l'énergie d'interaction électronique réelle et l'énergie décrite par le modèle de Hartree, sont intégrées dans le terme d'énergie d'échange et de corrélation.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.18)$$

Alors:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.19)$$

I.5.3. Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (LDA) [10], fondée sur le modèle du gaz électronique uniforme, constitue l'une des méthodes les plus simples dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire l'énergie d'un système électronique. Dans cette approche, les énergies d'échange et de corrélation dépendent uniquement de la densité électronique locale au point r , en supposant que cette densité varie lentement dans l'espace.

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (I.20)$$

$\varepsilon_{XC}(\rho)$: Elle représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle, caractérisé par une densité électronique uniforme

L'approximation LDA considère ε_{XC} comme une énergie totale, qui est divisée en deux parties telles que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.21)$$

La contribution de l'énergie d'échange d'électrons à cette approximation est donnée par la relation pour Drake [11] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (I.22)$$

r_s Rayon de Wigner-Seitz [12] (rayon d'une sphere contenant un électron).

I.5.4. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été introduite afin d'accroître la précision des résultats obtenus par l'approximation locale de la densité (LDA). Cette approche

prend explicitement en compte les variations spatiales de la densité électronique, en exprimant les énergies d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité locale, mais également de son gradient (c'est-à-dire de sa dérivée première) [13]. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de la GGA s'écrit selon la forme suivante :

I.5.5. Approximation de Breck-Johnson modifiée mBJ :

En 2009, Tran-Blaha [14] a présenté une thèse sur une version modifiée de la fonction de Breck-Johnson, en utilisant les méthodes LDA [15] et GGA

pour calculer l'écart d'énergie avec un changement du potentiel de Breck-Johnson :

$$u_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cu_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (I.23)$$

Alors que

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \text{ Densité électronique.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \text{ Densité d'énergie cinétique.}$$

I.5.6. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (I.18) est résolue de manière itérative à l'aide d'une procédure en cycle auto-cohérent, représentée schématiquement par l'organigramme de la Figure (I.1). Cette procédure débute par l'introduction d'une densité électronique initiale supposée, qui servira de point de départ au processus de convergenc

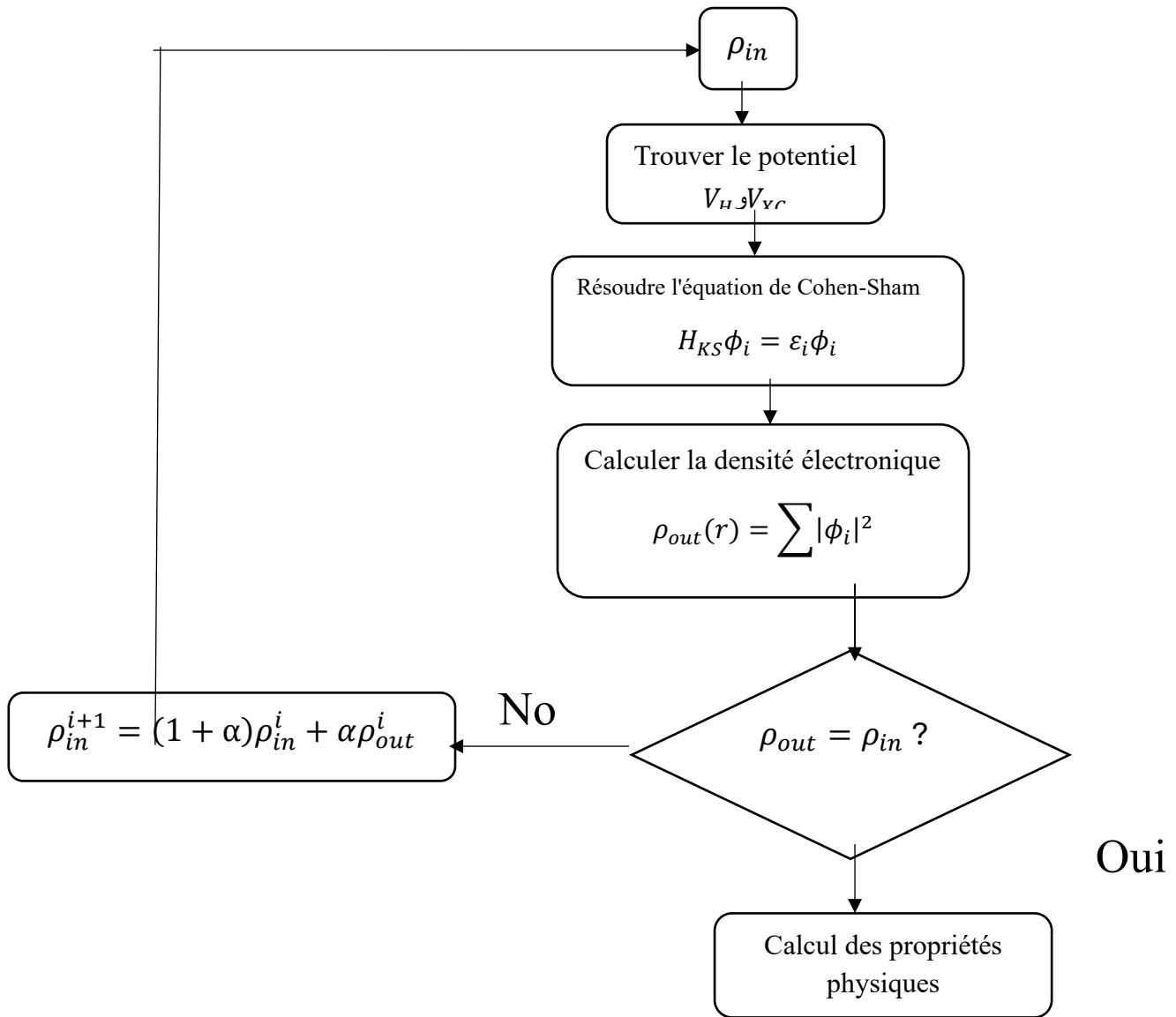


Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Références:

- [1] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [3] M. Born. J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927)457.
- [4] V. Fock. Z. Phys. 61(1930) 126; 62 (1930) 795.
- [5] W. Pauli Jr., Z. Physik, 1925, 31, 765.
- [6] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [7] E. Fermi. Z.Phys 48 (1928) 73.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864(1964)136.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 1133(1965)140.
- [10] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67(1996)139.
- [11] Wigner, Eugene. "On the interaction of electrons in metals." *Physical Review* 46.11 (1934): 1002.
- [12] E. Wingner, phys.rev.46,1002 (1934).
- [13] F. Tran et P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [14] JP Perdew, W. Wang, Phys. Rév. B 45 (13) (1992) 244 ; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Difficile, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [15] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.

CHAPITRE II

La méthode des ondes planes
augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue un outil théorique fondamental pour l'analyse des systèmes à plusieurs corps en physique de la matière condensée. La précision et l'efficacité de la résolution des équations de Kohn-Sham, qui forment le noyau de cette approche, dépendent de manière significative du choix de la base utilisée pour représenter les fonctions d'onde. Diverses méthodes, telles que LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital), PW/PP (Plane Waves / Pseudopotential) et FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves), offrent des approches distinctes pour modéliser le potentiel effectif et les orbitales monoélectroniques. Ces différences méthodologiques influencent directement la fidélité des prédictions issues des calculs *ab initio* ainsi que la complexité computationnelle associée à leur mise en œuvre.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), développée par Andersen [1], constitue une amélioration significative de la méthode des ondes planes augmentées (APW) initialement proposée par Slater. Avant d'aborder les fondements de la méthode LAPW, il convient tout d'abord de revisiter les principes de la méthode APW.

Slater [2] a introduit l'utilisation des ondes planes augmentées (APW) en tant que base pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas d'un électron unique. Cette méthode repose sur l'approximation dite "Muffin-Tin", qui permet une modélisation simplifiée mais efficace du potentiel cristallin. Dans ce formalisme, la cellule unitaire est divisée en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques, appelées sphères Muffin-Tin, où le potentiel est supposé sphériquement symétrique, et une région interstitielle où le potentiel est considéré constant ou variant lentement. Cette configuration est représentée schématiquement à la Figure (II.1).

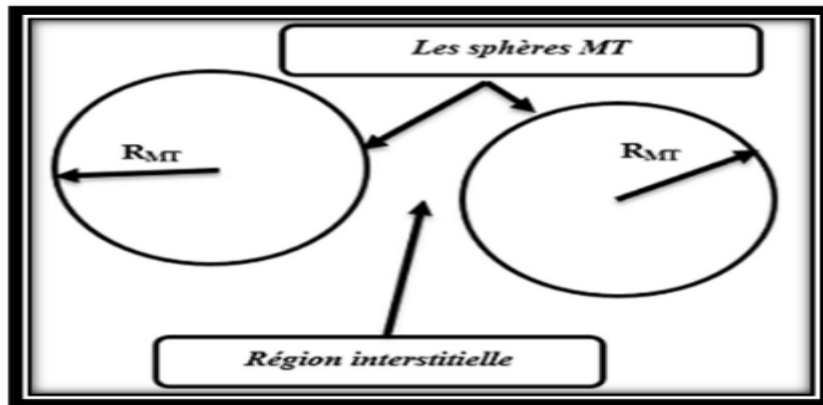


Figure (II.1) : partition de l'espace de la méthode APW.

Ainsi, la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ adopte la forme suivante:

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (II. 24)$$

R_{MT} : Le rayon de la sphère.

Ω : Le volume de la cellule unitaire.

C_G, A_{lm} : Les coefficients de développement.

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$: Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale est donnée

par:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (II. 25)$$

E_l : L'énergie de linéarisation.

$V(r)$: Le potentiel à l'intérieur de la balle représente

Les fonctions radiales, telles que définies par l'équation associée dans le domaine sphérique [3], présentent une propriété d'orthogonalité. Toutefois, cette orthogonalité s'estompe à la limite de la sphère, comme l'illustre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (II. 26)$$

Et U_1, U_2 : Il s'agit des solutions radiales associées aux états d'énergie E_1 et E_2 respectivement

Slater a proposé une forme particulière pour la fonction d'onde, démontrant qu'une onde plane constitue une solution de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant. En revanche, dans le cas d'un potentiel à symétrie sphérique, les solutions de l'équation prennent la forme de produits entre les fonctions radiales et les harmoniques sphériques. Ainsi, il démontre que cette valeur correspond à la valeur propre E . Afin d'assurer la continuité de la fonction d'onde à la surface de $\phi(\vec{r})$ s sphères muffin-tin (MT), il est nécessaire de raccorder les ondes planes définies dans la région interstitielle avec les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères MT. Les coefficients A_{lm} doivent alors être déterminés à partir des coefficients C_G des ondes planes existant dans la région interstitielle.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega_{U_L}(r)}} \sum_G C_G J_l(|k + g|r_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II. 27})$$

Alors:

j_l : La fonction de Bessel

R_{MT} : est le rayon de la sphère.

Les fonctions appelées **ondes planes augmentées (APW)** sont constituées d'ondes planes dans la région interstitielle et de fonctions radiales à l'intérieur des sphères atomiques, indexées par le vecteur G . Dans la méthode APW, les coefficients C_G associés à ces ondes planes ainsi que les paramètres d'énergie E_l sont considérés comme des variables variationnelles, déterminées dans le cadre du principe variationnel.

La méthode des ondes planes augmentées (APW), dans sa formulation initiale, présente certaines limitations, notamment en lien avec la fonction radiale $U_l(R\alpha)$ apparaissant au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, pour certaines valeurs du paramètre d'énergie E_l , cette fonction peut s'annuler à la surface de la sphère de Muffin-Tin (MT), ce qui provoque une discontinuité entre la fonction radiale et l'onde plane dans la région interstitielle. Afin de remédier à cette instabilité, plusieurs améliorations ont été proposées, notamment celles introduites par Koelling [4] et Andersen [5]. Ces auteurs ont suggéré une extension de la méthode APW consistant à exprimer la fonction d'onde à l'intérieur des sphères MT comme une combinaison linéaire de la fonction radiale $U_l(r)$ et de sa dérivée par rapport à l'énergie $U_l(r)$, conduisant ainsi à la formulation dite Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW).

II. 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [6] a été développée afin de surmonter les limitations inhérentes à la méthode APW, notamment en ce qui concerne la construction des fonctions de base. Dans ce cadre, Andersen [6] a proposé de remplacer les fonctions radiales utilisées à l'intérieur des sphères de Muffin-Tin par une combinaison linéaire de ces fonctions et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Cette approche permet une meilleure continuité de la fonction d'onde et améliore significativement la précision des calculs électroniques dans les solides.

Les fonctions U_l sont définies de manière analogue à celles utilisées dans la méthode APW. La fonction dérivée \dot{U}_l , quant à elle, doit satisfaire l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 28})$$

Les fonctions radiales U_l et leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l sont construites de manière à assurer la continuité des fonctions d'onde à la surface des sphères de Muffin-Tin (MT), garantissant ainsi une transition cohérente avec les ondes planes dans la région interstitielle. Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW), les fonctions d'onde sont exprimées selon la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 29})$$

Les coefficients B_{lm} , associés à la fonction dérivée $\dot{U}_l(r)$, sont de même nature que les coefficients A_{lm} : liés à la fonction radiale $U_l(r)$. Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions d'onde conservent la nature d'ondes planes dans la région interstitielle, comme c'est le cas dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères de Muffin-Tin, les fonctions radiales peuvent être développées autour d'une énergie de référence E_l [7], selon l'expression suivante :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II. 30})$$

$O(E - E_l)^2$: Erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW garantit la continuité de la fonction d'onde à la surface des sphères de Muffin-Tin (MT). Elle introduit néanmoins une erreur sur la fonction d'onde de

l'ordre de $0(E - E_1)^2$, ainsi qu'une erreur sur les énergies de bandes de l'ordre de $0(E - E_1)^2$ [8]. Cette approche permet de déterminer l'ensemble des bandes de valence sur une large plage d'énergie E_1 à partir d'un seul calcul. En cas de limitations dues à l'étendue de cette plage énergétique, il est possible de diviser la fenêtre d'énergie en plusieurs sous-domaines afin d'en assurer une couverture complète et précise.

II.4. Les avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW:

1. Dans la méthode **LAPW** (Linearized Augmented Plane Wave), les énergies des bandes électroniques aux différents points \mathbf{k} de la zone de Brillouin sont obtenues par une seule diagonalisation de la matrice hamiltonienne. En revanche, dans la méthode **APW** (Augmented Plane Wave), l'énergie doit être calculée séparément pour chaque bande, ce qui rend le traitement numérique plus complexe et coûteux en temps.
2. La méthode **LAPW** permet une réduction significative du temps de calcul, dans la mesure où les énergies des bandes électroniques à un point \mathbf{k} donné sont obtenues à l'issue d'une seule diagonalisation de l'hamiltonien. Cette efficacité contraste avec la méthode **APW**, qui nécessite une procédure de calcul répétée pour chaque bande, augmentant ainsi le coût computationnel.
3. La méthode **APW** présente une convergence relativement lente, ce qui limite son efficacité pour certaines applications numériques. En revanche, la méthode **LAPW** offre une convergence nettement améliorée, grâce à sa linéarisation par rapport à l'énergie, ce qui la rend plus adaptée aux calculs de structure de bande de haute précision.
4. Le problème d'asymptote rencontré dans la méthode **APW** est corrigé dans la méthode **LAPW** par l'introduction de la dérivée des fonctions radiales par rapport à l'énergie. Cette amélioration permet d'assurer un meilleur couplage entre les ondes planes et les fonctions radiales, évitant ainsi leur découplage, ce qui constitue un avantage important de la méthode **LAPW** par rapport à l'approche classique **APW**.

II.4.1. Les énergies de linéarisation E_i :

Pour obtenir des résultats optimaux dans les calculs basés sur la méthode des ondes planes augmentées (**APW**), il est essentiel que le paramètre d'énergie E_0 soit choisi au centre de la bande du spectre d'énergie considéré. Dans ce cas, les erreurs associées à la fonction

d'onde sont de l'ordre de $(E - E_0)^2$, tandis que celles liées aux énergies de bande sont de l'ordre de $(E_1 - E_0)^4$, où E est l'énergie de l'électron et E_1 l'énergie de l'état associé à un moment angulaire L . En pratique, le paramètre E_i utilisé dans la méthode APW correspond à cette valeur E , ce qui rend son choix déterminant pour la précision du calcul.

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour différentes valeurs du paramètre d'énergie E_i , suivi de la sélection de la valeur correspondant à l'énergie minimale, constitue une méthode d'optimisation efficace pour le choix du paramètre considéré.

Les fonctions $U_l Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à tout état de cœur strictement confiné à l'intérieur de la sphère de Muffin-Tin (MT). Cette condition d'orthogonalité est toutefois remise en cause lorsqu'il existe des états de cœur possédant la même valeur du nombre quantique L . Une telle situation peut conduire à une confusion entre les états de semi-cœur et les états de valence. Dans la méthode FP-LAPW, la non-orthogonalité de certains états de cœur rend le choix de l'énergie E_i particulièrement critique. Dans ce contexte, il devient alors impossible de mener les calculs de manière fiable sans ajuster la valeur de E_i .

Dans de tels cas, la solution consiste à recourir à un développement en orbitales locales. Toutefois, cette option n'est pas disponible dans tous les codes de calcul. Il est également recommandé de choisir un rayon de sphère de Muffin-Tin aussi grand que possible, afin d'optimiser l'expansion des fonctions d'onde à l'intérieur de la sphère. Il est important de souligner que les paramètres liés aux orbitales doivent être définis de manière indépendante les uns des autres, étant donné que les bandes d'énergie peuvent correspondre à des orbitales distinctes. Pour obtenir une description précise de la structure électronique, les énergies de référence doivent être choisies aussi proches que possible des bandes d'énergie concernées, en particulier lorsque celles-ci sont associées au même nombre quantique l [9].

II.4.2. Détermination des fonctions de base :

La construction des fonctions de base dans le cadre de cette méthode s'effectue selon deux étapes fondamentales :

1. La première étape consiste en la détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$, essentielles pour la description précise du comportement électronique à l'intérieur des sphères de Muffin-Tin.

2. a seconde étape consiste en la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} , lesquels doivent satisfaire aux conditions aux limites imposées à l'interface entre les sphères de Muffin-Tin et l'espace interstitiel. Ces conditions aux limites permettent, par ailleurs, une estimation efficace du nombre quantique angulaire maximal l_{\max} , ainsi que du vecteur d'onde plan maximal G_{\max} à l'intérieur de la sphère MT, pour un rayon donné R_{MT} , selon la relation :

$$R_{MT} * G_{\max} = l_{\max}$$

Cette relation est largement utilisée dans la pratique pour assurer la convergence et la précision des calculs [10].

II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

Dans le cadre de la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), l'énergie de linéarisation constitue un paramètre fondamental, en ce qu'elle conditionne la précision des calculs des structures de bande, notamment lorsque les états électroniques se trouvent à proximité de cette énergie E_l . Néanmoins, cette approximation devient souvent insuffisante lorsqu'il s'agit des états de semi-cœur, dont le comportement nécessite une description plus fine. Pour remédier à cette limitation et améliorer la fidélité des résultats, deux stratégies sont généralement adoptées : l'introduction de fenêtres d'énergie multiples permettant une meilleure prise en compte des différents régimes électroniques, ou bien l'implémentation d'orbitales locales étendues, capables de modéliser plus efficacement les caractéristiques spécifiques des états concernés.

II.5. 1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus couramment employée pour traiter le problème des états de semi-cœur consiste à diviser le spectre énergétique en plusieurs fenêtres, chacune étant associée à une énergie de linéarisation spécifique E_l . Cette approche permet une meilleure adaptation des fonctions de base aux différentes régions spectrales. Le déroulement de cette procédure est illustré dans la Figure (II.2) .

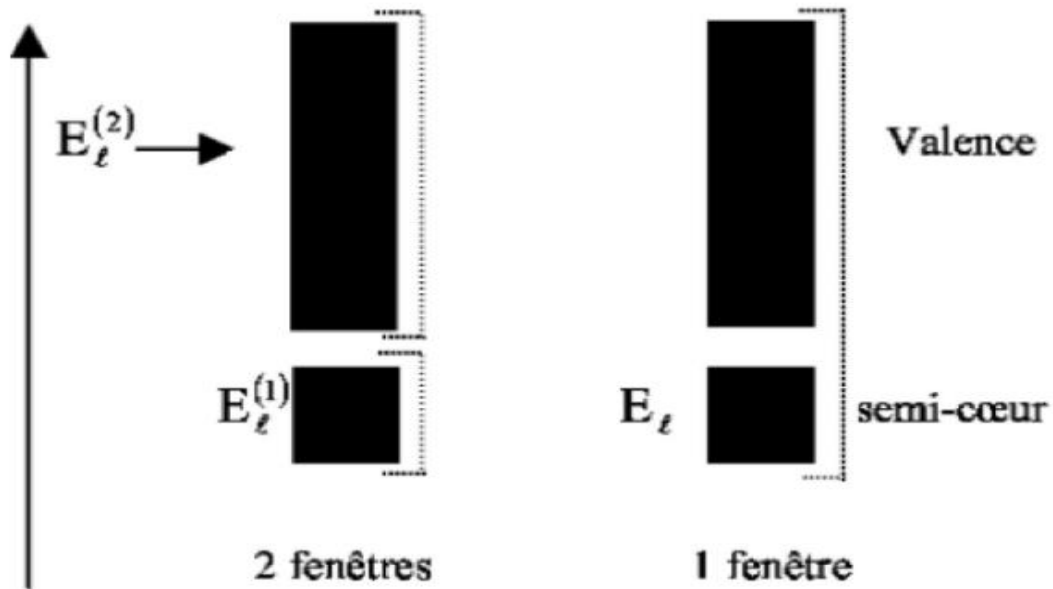


Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

II-5-2-Développement en orbital local:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [11], Perta [12], smrka [13], Shaughnessy [14] et Singh [15] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La Fonction propre à la forme suivante :

$$\phi(r) = [A_{lm}U_1(r, E_{1l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_{MT} \quad (\text{II.31})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.5.3. La méthode LAPW+ LO :

L'amélioration de la méthode LAPW par l'introduction des orbitales locales vise à modifier les fonctions de base afin d'éviter le recours à plusieurs fenêtres d'énergie. Pour cela, une troisième catégorie de fonctions de base est utilisée. Cette approche permet de traiter toutes les bandes électroniques à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [16] a proposé ces orbitales, appelées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales associées à deux énergies différentes, ainsi que de la dérivée, par rapport à l'énergie, de l'une de ces fonctions.

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \\ 0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 32})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour des valeurs données de l et m , ainsi que pour un atome spécifique — tous les atomes de la cellule unitaire étant pris en compte, et non seulement les atomes inéquivalents. Ces orbitales locales ne se limitent pas au traitement des états de semi-cœur ; elles peuvent également être utilisées pour améliorer la base dans la description des bandes de conduction. Cette amélioration constitue l'un des fondements du succès de la méthode LAPW linéarisée, car elle permet d'élargir le champ d'application de la méthode originale à une gamme beaucoup plus vaste de composés. azzeerr

II.5.4. La méthode APW+lo :

Le principal inconvénient de la méthode APW résidait dans la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être supprimée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix d'une augmentation significative de la taille de la base. Par conséquent, les méthodes APW et LAPW+LO présentent toutes deux une limitation majeure. Sjöstedt, Nordström et Singh ont proposé une amélioration en concevant une base qui combine les avantages de la méthode APW avec ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode, appelée « APW+lo », repose sur une base indépendante de l'énergie — à l'instar de la méthode LAPW+LO — tout en nécessitant une énergie de coupure des ondes planes à peine supérieure à celle utilisée dans la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard, en prenant $U_l(\vec{r})$ pour une énergie E_l fixée, de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation dans le calcul des valeurs propres. Toutefois, une base à énergie fixe ne permet pas de décrire de façon satisfaisante les fonctions propres ; c'est pourquoi on y ajoute des orbitales locales, qui apportent une flexibilité variationnelle aux fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies E_l fixée :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 33})$$

Des orbitales locales mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO):

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ 0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 34})$$

Pour trouver des résultats précis l'ensemble de la base (APW +1 o) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO), on utilise (APW+lo) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

II.6. Le code Wien2k :

Wien2k est un logiciel propriétaire dédié aux calculs de structure électronique des matériaux, fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce programme a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [17] .

Il se compose de plusieurs modules indépendants, interconnectés via des scripts en langage C-shell. La séquence d'exécution ainsi que l'utilisation des différents modules du programme Wien2k sont représentées dans le schéma suivant (Figure II.3).

NN : est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins, ce qui permet de déterminer la valeur du rayon atomique associé à une sphère.

LSTART : est un programme qui génère des densités atomiques et définit la gestion des différentes orbitales dans un calcul de structure de bandes, incluant les états fondamentaux avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : est un programme chargé de générer les opérations de symétrie du groupe d'espace, d'identifier les groupes ponctuels associés aux positions atomiques individuelles, de produire les expansions en harmoniques sphériques LM du réseau, ainsi que de déterminer la matrice régionale correspondante.

KGEN : est un programme qui génère un maillage de vecteurs k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère la densité initiale du cycle auto-cohérent (SCF) en superposant les densités atomiques produites par LSTART. Ce processus initie une boucle auto-cohérente, répétée jusqu'à la satisfaction des critères de convergence. Le cycle comprend les étapes suivantes :

LAPW0 :génère le potentiel effectif correspondant à la densité électronique.

LAPW1 : effectue le calcul des bandes de valence, des valeurs propres ainsi que des vecteurs propres associés.

LAPW2 : Calcul les densités de valence .

LCORE : calcule les états électroniques du cœur ainsi que leurs densités associées.

MIXER : réalise le mélange des densités électronique d'entrée et de sortie afin de favoriser la convergence du cycle SCF.

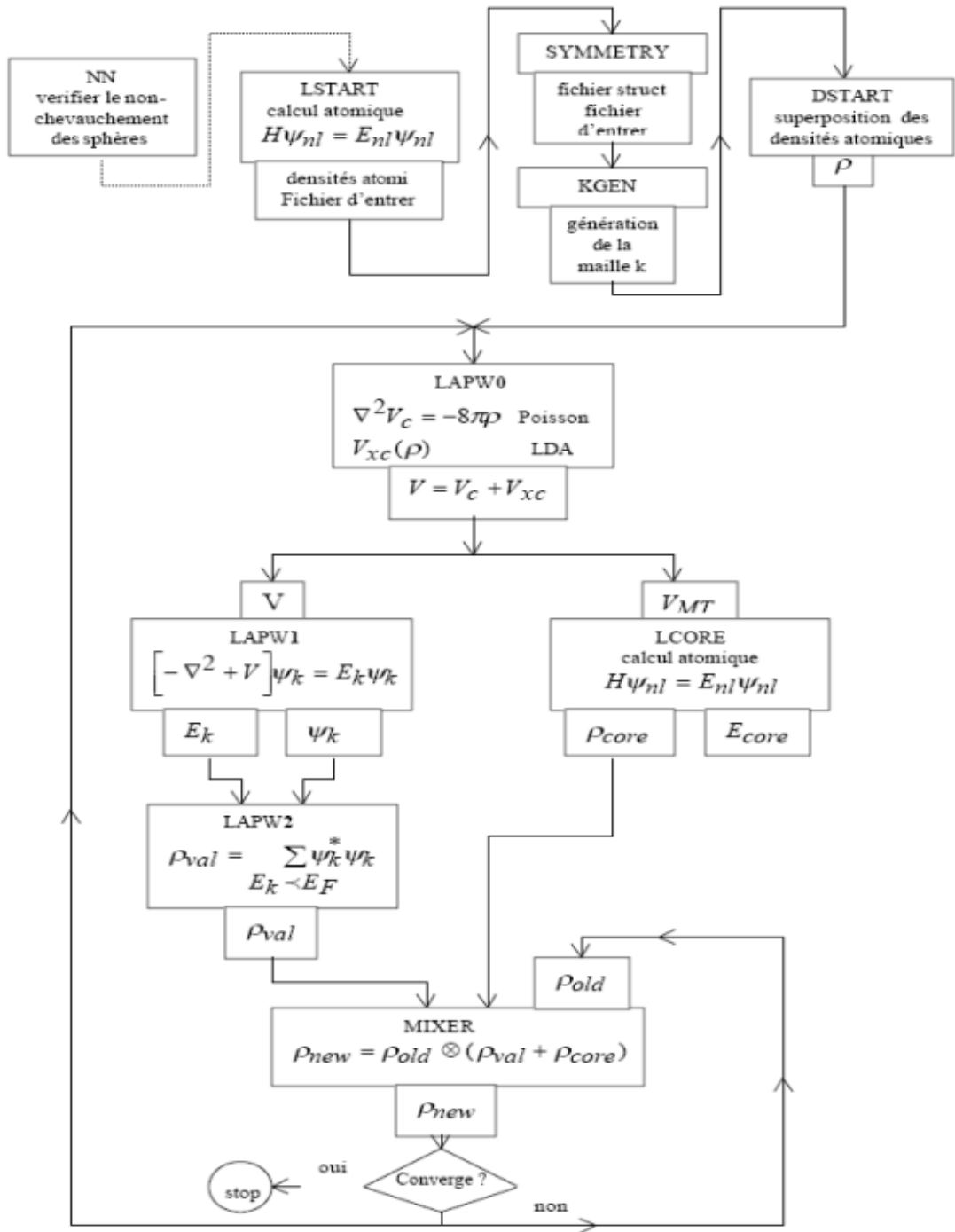


Figure (II .3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références:

- [1] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by- step introduction Belgium August 6, 2004.
- [2] O, K, Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [3] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5(1975) 2041.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [6] D.Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers1994).
- [7] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [9] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [10] J. Petru and L. Smrcka. Czech, J. Phys. B 35 (1985) 62.
- [11] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5,661 (1979).
- [12] J. Petru, L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [13] L. Smrcka, C. zech, J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [14] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [15] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [16] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties ((Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria) (2001).

CHAPITRE III

Composé bidimensionnels

III.1. Introduction

Au XX^e siècle, les travaux de Peierls et Landau ont démontré que les matériaux bidimensionnels sont thermodynamiquement instables et ne peuvent exister de manière intrinsèque [1, 2]. Les scientifiques ont prédit qu'un matériau bidimensionnel se désintégrerait probablement à température finie, en raison du déplacement des atomes du réseau cristallin provoqué par les fluctuations thermiques. Cette théorie a par la suite été confirmée par des expériences montrant que la température de fusion des matériaux en couches minces diminue avec la réduction de l'épaisseur du film [3], indiquant une instabilité croissante à mesure que la dimension verticale s'amenuise. Le théorème de Mermin-Wagner-Hohenberg vient renforcer cette idée, en affirmant que l'existence d'un ordre cristallin à longue portée est impossible dans des systèmes bidimensionnels à température non nulle [4]. En effet, selon ce théorème, les fluctuations thermiques empêchent l'apparition d'un ordre comparable à celui observé dans les structures tridimensionnelles. Ainsi, tout cristal en deux dimensions devrait théoriquement perdre son ordre à longue distance dès que la température est différente de 0 K [5].

III.2. Définitions

Le préfixe « nano » provient du mot grec nanos, signifiant « nain », ainsi que du mot latin nanus, ayant la même signification. Ce préfixe est utilisé pour désigner une échelle de mesure correspondant à un milliardième (10^{-9}) d'une unité [6]. Les nanomatériaux sont définis comme des matériaux possédant au moins une dimension externe comprise entre 1 et 100 nanomètres (nm), ou présentant des structures internes ou des caractéristiques de surface dans cette gamme de dimensions [7]. À titre de comparaison, cette échelle est environ 1 000 fois plus petite que le diamètre d'un cheveu humain, comme illustré dans la Figure (I.1). À ces dimensions nanométriques, les matériaux peuvent manifester des propriétés physiques, chimiques et biologiques fondamentalement différentes de celles observées à l'état massif. Ces différences résultent principalement de phénomènes tels que le confinement quantique, l'effet de surface accru, et l'interaction accrue avec l'environnement [8].

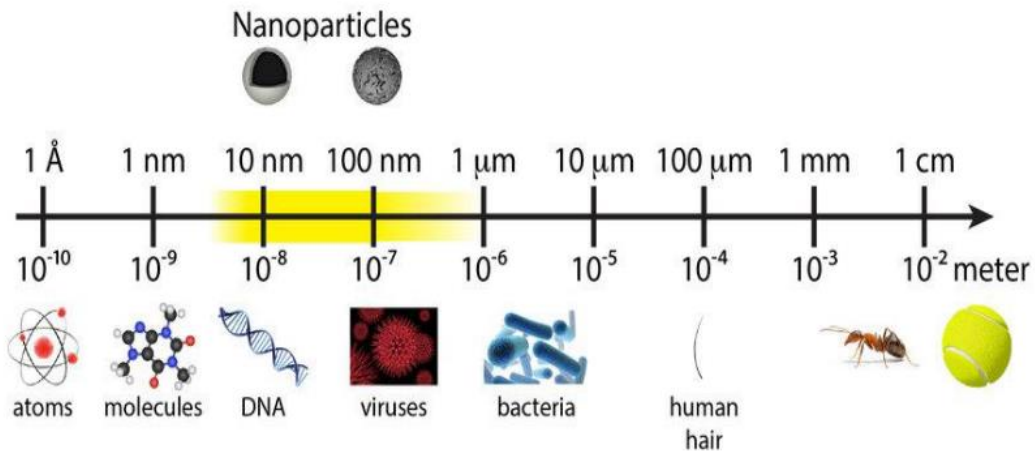


Figure (III.1): Nanomaterials size range. Reprinted from the reference [9].

III.3. Les matériaux bidimensionnels :

Les matériaux bidimensionnels (2D) sont des structures en forme de feuillets, constituées d’une ou de quelques couches atomiques d’épaisseur. Depuis la première isolation expérimentale du graphène en 2004, un intérêt scientifique croissant a été porté sur cette nouvelle classe de matériaux. Cela a conduit à l’identification et à l’étude de nombreux autres matériaux 2D, tels que le nitrure de bore hexagonal (h-BN), les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), le phosphore noir (ou phosphorène), entre autres [10].

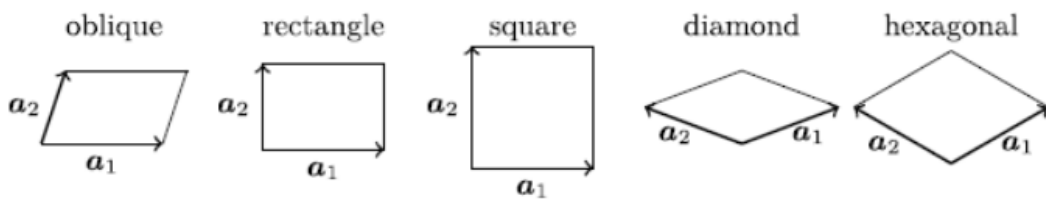


Figure (III.2):Présentation des réseaux de Bravais a 2D[11].

III.3. Types and classification of nanomaterials :

Les nanomatériaux peuvent être classés selon quatre catégories basées sur la nature des matériaux, ou en fonction de leurs niveaux de dimensionnalité [7], comme illustré dans la Figure (I.3).

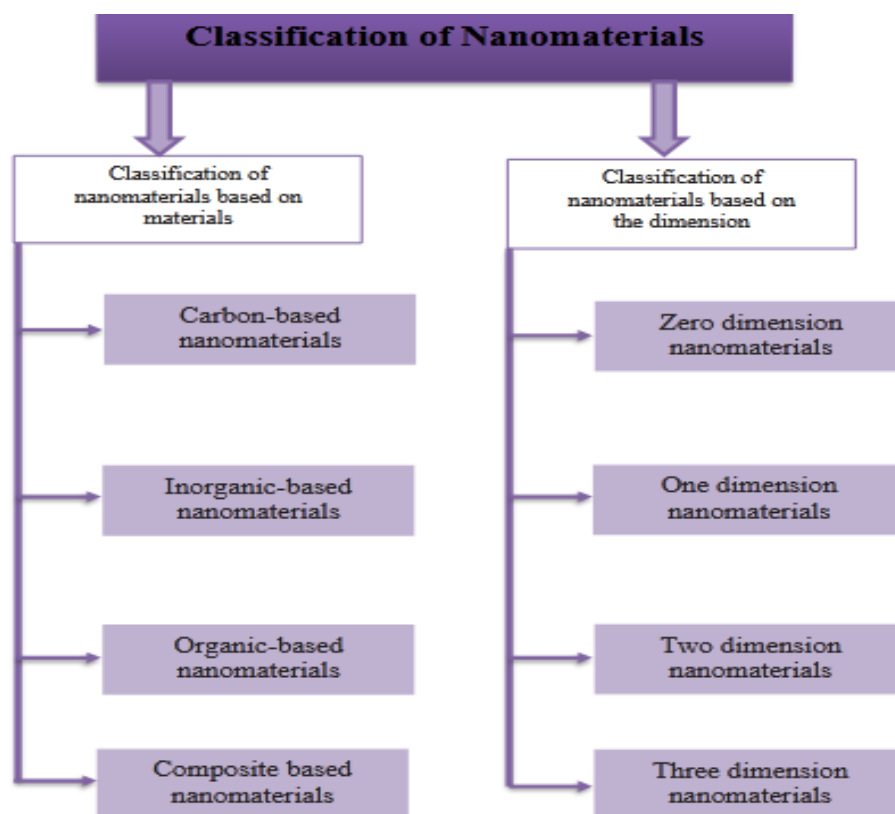


Figure (III.3) : Schematic diagram showed the basic classification of nanomaterials

III.4. Application of Nanomaterials in Physics :

Les nanomatériaux présentent un large éventail d'applications dans divers domaines, tels que la médecine, les applications militaires, les peintures, les produits alimentaires, ainsi que dans l'amélioration de la valeur nutritionnelle des aliments [13,14]. Dans ce paragraphe, nous allons évoquer certaines applications courantes dans le domaine de la physique : Les nanomatériaux sont utilisés dans la construction allégée, les revêtements (peintures), la protection contre l'usure des outils et des machines, ainsi que dans la fabrication de dispositifs électroniques. Le graphène et les nanotubes de carbone sont envisagés comme des matériaux de substitution potentiels au silicium, permettant la conception de microprocesseurs et dispositifs plus petits, plus rapides et plus efficaces, ainsi que de nanofils quantiques plus légers, plus conducteurs et plus résistants. Les nanomatériaux contribuent également à l'amélioration de la conversion et du stockage de l'énergie, et permettent le développement de produits et de procédés à l'échelle nanométrique [15,16]. Après avoir présenté la classification et les propriétés des nanomatériaux, nous allons à présent orienter notre étude vers les matériaux bidimensionnels (2D), en particulier le nitrure de bore hexagonal (h-BN), qui constitue le

matériau sélectionné et le sujet central de ce travail. Nous en analyserons en détail la morphologie et les propriétés fondamentales régissant ses utilisations et applications.

III.5. Les réseaux des matériaux bidimensionnels(2D) :

Concept de cellule élémentaire de surface À l'instar du cas tridimensionnel des cristaux, une surface cristalline idéale peut être entièrement reconstruite par la répétition périodique d'un motif atomique selon deux vecteurs de translation linéairement indépendants, notés \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Ces deux vecteurs définissent ce que l'on appelle une cellule élémentaire de surface (ou cellule unitaire), qui constitue l'unité structurale la plus simple permettant de décrire l'arrangement périodique des atomes à la surface d'un matériau ordonné. Dans un espace bidimensionnel, il existe cinq types de réseaux de Bravais pouvant décrire les arrangements atomiques de surface : hexagonal, quadratique (carré), rectangulaire, oblique et centré-rectangulaire (ou réseau diamanté), illustrés dans la figure suivante.

III.6. Exemples de nouveaux matériaux bidimensionnels 2D :

III.6.1 Le Nitrure de Bore hexagonal hBN :

Le nitrure de bore (BN), dans sa forme massive, est connu depuis plusieurs décennies et a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales dans ses différentes phases cristallines, notamment la phase hexagonale (h-BN), la phase wurtzite (w-BN), et la phase cubique (c-BN) [17]. La structure h-BN se compose de couches parallèles de monocouches atomiques, faiblement empilées hors du plan par des interactions de van der Waals [18,19]. Chaque monocouche présente une structure hexagonale, formée d'atomes de bore (B) et d'azote (N) liés par des liaisons covalentes dans le plan. Le h-BN est un matériau isolant possédant une conductivité thermique élevée, ce qui le rend particulièrement adapté à des applications dans les micro- et nano-dispositifs électroniques, notamment en tant qu'isolant thermiquement conducteur [19].

III.6.2 Les dichalcogénures de métaux de transition :

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC), de formule générale MX_2 [21], sont constitués de feuillets dans lesquels deux plans atomiques de chalcogène (X) encadrent un plan intermédiaire d'un métal De transition (M) Ces matériaux présentent une structure en multicouches, où les feuillets individuels sont empilés verticalement, souvent liés par des interactions de van der Waals, tout en conservant une forte cohésion intra-feuillet par liaisons covalentes.

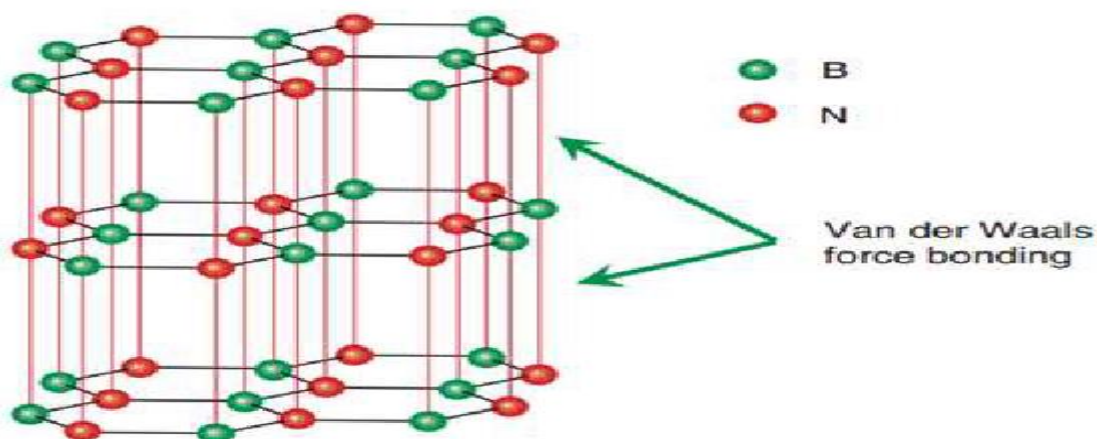


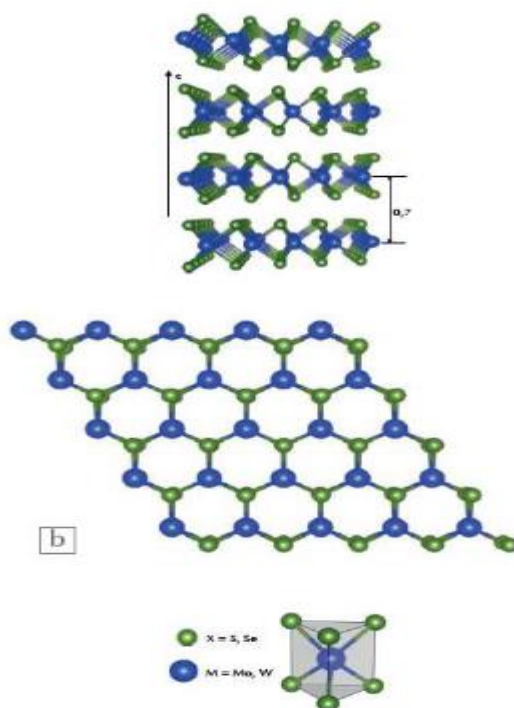
Figure (III.4) :Structure cristalline de h-BN[20].

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) présentent une structure en couches parallèles, où chaque feuillet est constitué d'une monocouche d'atomes d'un métal de transition (M) — tel que le molybdène (Mo), le tungstène (W), le titane (Ti), le niobium (Nb) ou le rhénium (Re) — encadrée par deux couches d'atomes de chalcogènes (X), généralement le soufre (S), le sélénium (Se) ou le tellure (Te). Les atomes au sein d'un feuillet sont liés par des liaisons covalentes fortes, tandis que les feuillets eux-mêmes sont faiblement liés entre eux par des interactions de van der Waals. Cette structure leur confère une rigidité mécanique supérieure à celle du graphène ou du nitrure de bore hexagonal (h-BN). Grâce à cet ensemble de propriétés, les TMDC sont considérés comme des candidats prometteurs dans des applications biomédicales telles que la vectorisation de médicaments ou de gènes, la thérapie photothermique (PPT), la thérapie photodynamique (PDT), ainsi que la bio-imagerie [22,23]. Un exemple représentatif est le disulfure de molybdène (MoS_2), un solide lamellaire composé d'un empilement de monocouches liées entre elles par des forces de van der Waals. Chaque monocouche est constituée d'un plan de molybdène pris en sandwich entre deux plans

de soufre, formant une structure stable et stratifiée particulièrement étudiée dans les nanotechnologies.

III.6.3 Phosphore noir (BP)2D :

Le phosphore noir est un autre matériau bidimensionnel constitué de couches parallèles d'atomes de phosphore. En 2014, des chercheurs de l'Université de Fudan à Shanghai sont parvenus à isoler quelques monocouches de phosphore noir, connues sous le nom de phosphorène 2D [25]. Dans cette structure, chaque **atome de phosphore (P)** est lié de manière covalente à trois autres atomes de phosphore, formant ainsi un réseau caractéristique. La monocouche adopte une géométrie ondulée, qui peut être décrite comme une structure en zigzag selon une direction, et une forme dite en "fauteuil" (chair-like) dans l'autre direction, traduisant une bicouche plissée à l'échelle atomique.



(b) La vue de dessus d'une monocouche révèle la disposition hexagonale régulière des atomes.

(c) Au niveau atomique, les atomes de soufre ou de sélénium entourent l'atome métallique selon une coordination trigonale prismatique, caractéristique de la structure cristalline des TMDC [24].

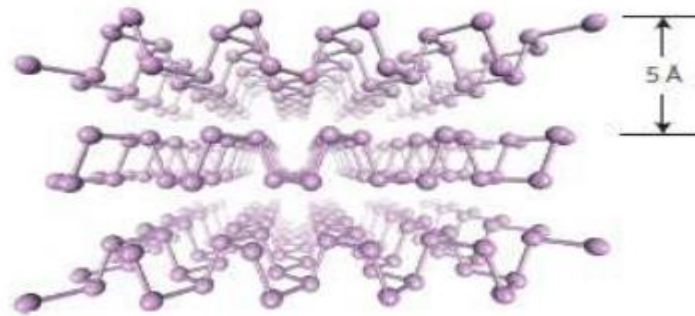


Figure (III.6) : Structure de phosphore noire. [26]

III.7. Applications potentielles Al_2S_2 :

- ✓ Électronique nanoéchelle (transistors, circuits souples).
- ✓ Stockage d'énergie (batteries, supercondensateurs)
- ✓ Catalyse, capteurs chimiques, et matériaux photovoltaïques.

III.8. Le composé Al_2S_2 en tant que matériau 2D

Le composé Al_2S_2 bidimensionnel est un matériau relativement nouveau dans la famille des matériaux 2D. Sa structure a été prédite par des méthodes de modélisation quantique (comme la DFT). Il est formé d'une couche unique d'atomes d'aluminium et de soufre organisés en réseau cristallin.

III.9. Propriétés d' Al_2S_2 (2D) :

1. Structure électronique: semi-conducteur ou semi-métallique selon la configuration
2. Stabilité dynamique: confirmée par les calculs de dispersion des phonons
3. Applications potentielles : électronique 2D, capteurs, stockage d'énergie.

Tableau (III.1): Comparaison des composés bidimensionnels

Propriété	Al_2S_2 (2D)	MoS_2	Graphène
Type de matériau	Semi-conducteur / métallique	Semi-conducteur	Conducteur (Dirac)
Gap énergétique	1.5–2 eV (théorique)	1.8 eV (indirect)	Aucun
Applications	Électronique, capteurs	Transistors, batteries	Électronique ultra-rapide

Références:

- [1] R.E. Peierls, Quelques Propriétés typiques des corps solides. *Ann.I.H.Poincare* 5 (1935)177-222.
- [2] L.D. Landau. Theorie der phase numwandlugen II. *Phys. Z. Sowjet* 11 (1937) 26-35.
- [3] Jiang Cao. Transistors à effet tunnel à base de matériaux bidimensionnels. Thèse de doctorat en Nanoélectronique et nanotechnologie, Université Grenoble Alpes (2017).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I.V.Grigorieva and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*.306 (2004) 666-669.
- [5] N. D. Mermin. Crystalline Order in Two Dimensions. In : *Phys. Rev.* 176 (1968) 250-254.
- [6] F. Trotta, A. Mele, *Nanomaterials: Cek, Nanosponges.* (2019) 1–26.
- [7] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 1050–1074.<https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- [8] OECD International Futures Programme, Small sizes that matter: Opportunities and risks of Nanotechnologies, Allianz. (2007) 46 .
- [9] M. Bloemen, Immunomagnetic separation of bacteria by iron oxide nanoparticles, *Ku Leuven.* (2015) 1–157.
- [10] S. Zhang, T. Ma, A. Erdemir, Q. Li. Tribology of two-dimensional materials : From mechanisms to modulating strategies. *Materials Today*, 26 (2019) 67-86.
- [11] T. Kariyado, A. Vishwanath. (2019). Flat band in twisted bilayer Bravais lattices. *Phys. Rev. Res.* 1 (2019) 33076
- [12] İ.M. Alkaç, B. Çerçi, C. Timuralp, F. Şen, 2 - Nanomaterials and their classification, in: F.B.T.-N. for D.A.F.C. Şen (Ed.), *Micro Nano Technol.*, Elsevier,2021: pp. 17–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00011-1>.
- [13] H.S. Hussein, The state of the art of nanomaterials and its applications in energy saving, *Bull. Natl. Res. Cent.* 47 (2023) 7. <https://doi.org/10.1186/s42269-023-00984-4>

- [14] M. Shafiq, S. Anjum, C. Hano, I. Anjum, B.H. Abbasi, An Overview of the Applications of Nanomaterials and Nanodevices in the Food Industry., *Foods* (Basel,Switzerland). 9 (2020). <https://doi.org/10.3390/foods9020148>.
- [15] H.P.S. Abdul Khalil, R. Dungani, M.S. Hossain, N.L.M. Suraya, S. Aprilia,A.A. Astimar, Z. Nahrul Hayawin, Y. Davoudpour, Mechanical properties of oil palm biocomposites enhanced with micro to nanobiofillers, *Biocomposites Des. Mech.Perform.* (2015) 401–435. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-373-7.00026-3>.
- [16] A.S. Ali, Application of Nanomaterials in Environmental Improvement, in: M.Sen (Ed.), IntechOpen, Rijeka, 2020: p. Ch. 2.<https://doi.org/10.5772/intechopen.91438>
- [17] S.Veprek, The search for novel superhard materials. *JVST A-Vacum, Surfaces and Films.* 17 (1999) 2401-2420.
- [18] A. Nag, K. Raidongia, K.P.S.S. Hembram, R. Datta, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao.Graphene Analogues of BN : Novel Synthesis and Properties, *ACS Nano* 4 (2010) 1539-1544.
- [19] L. Liu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Structural and electronic properties of h-BN, *Phys.Rev.B* 68, (2003) 104102.
- [20] M. Hiroki, K. Kumakura, H. Yamamoto. Substrate-transfer technique using h-BN for GaN-based high-power transistors. *NTT Tech. Rev.* 14 (2016) 8.
- BIBLIOGRAPHIE 14
- [21] S.S. Varghese, S.H. Varghese, S. Swaminathan, K.K. Singh, V. Mittal. Two-Dimensional Materials for Sensing : Graphene and Beyond. *Electronics.* 4 (2015) 651-687
- [22] M. Karimi , P. Sahandi Zangabad,A. Ghasemi , M. Amiri, M. Bahrami, H.Malekzad,H.Ghahramanzadeh Asl, Z. Mahdieh, M.Bozorgomid, A. Ghasemi, M. R.Rahmani Taji Boyuk, and M. R. Hamblin, Temperature-Responsive Smart Nanocarriers for Delivery Of Therapeutic Agents : Applications and Recent Advances. *ACS applied materials & interfaces,* 8 (2016) 21107-21133.
- [23] A. Zhang, Y. J. Yoshida, M. Suzuki, R. Iwasa, Y, 2D Crystals of Transition Metal Dichalcogenide and Their Iontronic Functionalities, *2D Materials,* 2, (2015) 044004.

- [24] M. Xavier, U. Bernhard, & A. Thierry. Les dichalcogénures de métaux de transition, nouveaux matériaux. *Reflète phys.* 50 (2016) 21-25.
- [25] Han Liu, Adam T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tománek, and Peide D. Ye, Phosphorene : An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, *ACS Nano* 8 (2014) 4033-4041.
- [26] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, and D. Feng, Black Phosphorus Field effect Transistors Black phosphorus field effect transistors, *Nature Nanotechnology* 9(2014) 1-17

CHAPITRE VI
Résultats et discussion

VI.1. Introduction :

L'objet de ce chapitre est d'étudier les propriétés structurales (les paramètres de réseau a et c) et les propriétés électroniques (structure de bande, densité d'états) des semi-conducteurs Al_2S_2 à deux dimension 2D. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K[1].basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé à l'aide de plusieurs approximations à savoir les approximations LDA, GGA et mBJ-GGA

VI.2. Détails de calcul :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique WIEN2K. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes :

1. L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [3].
2. L'approximatio du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzerhof [4].

Afin d'obtenir de bons résultats sur les propriétés électroniques et d'améliorer la barrière énergétique, nous utilisons l'approximation du taux de Beck-Johnson (mBJ) [5].

Pour les compos Al_2S_2 (2D).

Dans la structure à trois dimensions Al_2S_2 (2D) :

- Les rayons des sphères Muffin-Tin (RMT), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en Angstrom (Å).
- Le paramètre de coupure $R_{\text{mat}} = R_{\text{MTmin}} \times K_{\text{max}} = 8.5$, avec R_{MTmin} est le rayon

Moyen des sphères Muffin-Tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été

Augmentées dans les ondes planes avec une coupure $R_{K_{\text{max}}} = R_{\text{MTmin}} \times K_{\text{max}} = 8.5$.

- Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin : Nous avons choisi k=500 points

Tableau (IV.1) : Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les compos Al_2S_2 (2D) dans les deux approximations GGA et LDA.

Le composé	L'approximation	RMT min *Kmax	K Points	R MT (Al)	R MT (S)
Al_2S_2	GGA	8.5	500	2.00	2.00
	LDA	8.5	500	2.00	2.00

IV.3. La structure cristalline des composés Al_2S_2 (2D) :

Les composés Al_2S_2 cristallisent en phase du groupe d'espace Sulfure d'aluminium P-6m2 (n=187). Les positions atomiques sont :

1) Les positions des atomes : Al_2S_2 (2D) :

Atome 1 : Al

Position 1 : x= 0.00000 y= 0.00000 z= 0.434178

Position 2 : x= 0.00000 y= 0.00000 z= 0.565821

Atome 1 : S

Position 1 : x= 0.66666 y= 0.33333 z= 0.380006

Position 2 : x= 0.66666 y= 0.33333 z= 0.6199993

La configuration électronique des atomes sont présentés dans le Tableau :

Tableau (IV.2) : Les configurations utilisées dans le calcul pour les Sulfure d'Aluminium

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Al	13	[Ne] 3s ² 3p ¹
S	16	[Ne] 3s ² 3p ⁴

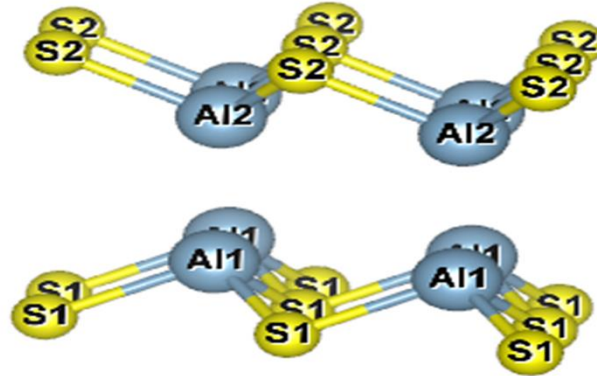


Figure (IV.1) : Structure cristalline de Al_2S_2 : Bidimensionnelle (2D).

Al_2S_2 is a typical III-VI compound, belonging to the family of metal sulfides. Figure (IV.1) presents the top and side views of the geometric structure of a monolayer of Al_2S_2 .

VI .4. Propriétés Structurales :

Pour déterminer les paramètres structuraux du composé Al_2S_2 a deux dimensions 2D. De l'état d'équilibre fondamental, tels que les paramètres du réseau théorique, le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') sont

Évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue E min les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [6].

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{VI. 35})$$

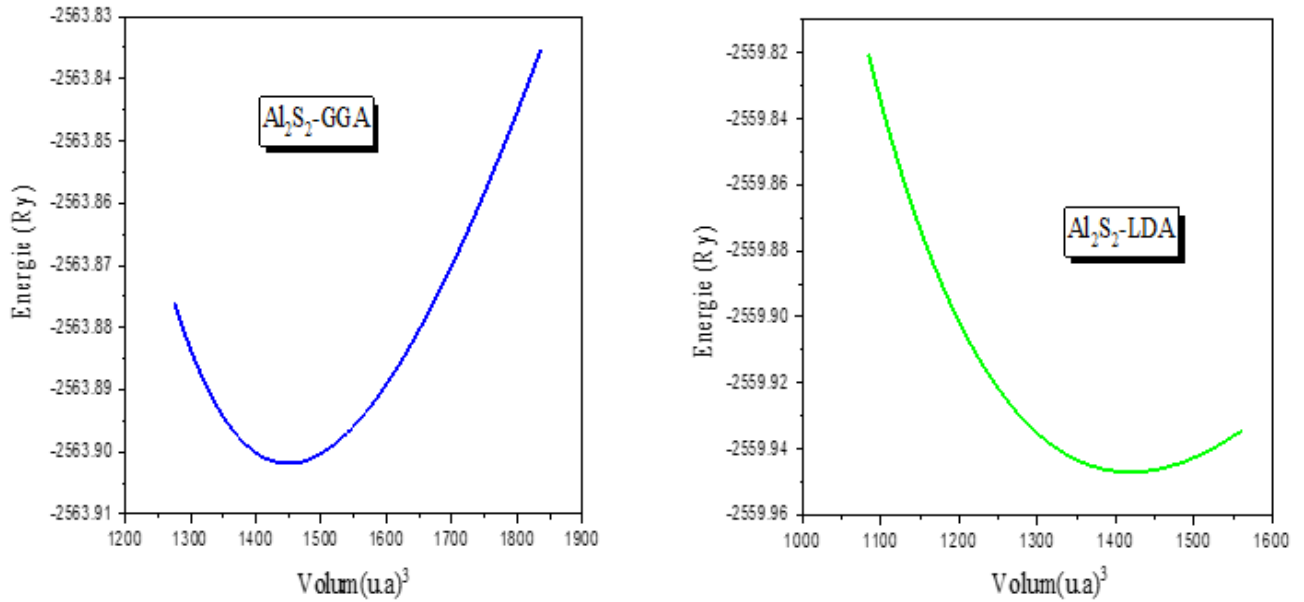
Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement ; l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$\beta = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{VI. 36})$$

B' : La dérivée du module de compressibilité :

$$\beta' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{VI. 37})$$

Les positions atomiques de chaque composé sont calculées avec les approximations LDA et GGA. Des positions atomiques avec les données expérimentales disponibles.



Figures (IV.2) : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé

Al_2S_2 (2D) calculée par GGA et LDA

Tableau (IV.3) : Les propriétés structurales de Al_2S_2 (2D).

Composés	Paramètres	GGA	LDA	Théorique ^[7]
Al_2S_2	a (Å)	3.558	3.532	3.55
	c (Å)	19.866	19.652	
	B(Gpa)	28.6833	29.9490	
	B'	4.1248	4.2296	
	c/a	5.582848	5.564146	
	E min	-2563.901852	-2559.947002	

IV.5. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états

IV.5.1. Structure de bandes :

Les bandes d'énergie représentent une modélisation des niveaux énergétiques accessibles aux électrons à l'intérieur d'un solide. Ces électrons ne peuvent occuper que des plages spécifiques d'énergie, séparées par des zones appelées "bandes interdites", où aucune valeur d'énergie n'est permise. Ces bandes traduisent la relation entre l'énergie des électrons et leur vecteur d'onde, ce qui justifie leur représentation dans l'espace réciproque. Dans le cas des semi-conducteurs, le spectre électronique se distingue par la présence de bandes de valence et de conduction, séparées par une bande interdite appelée "gap", entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction

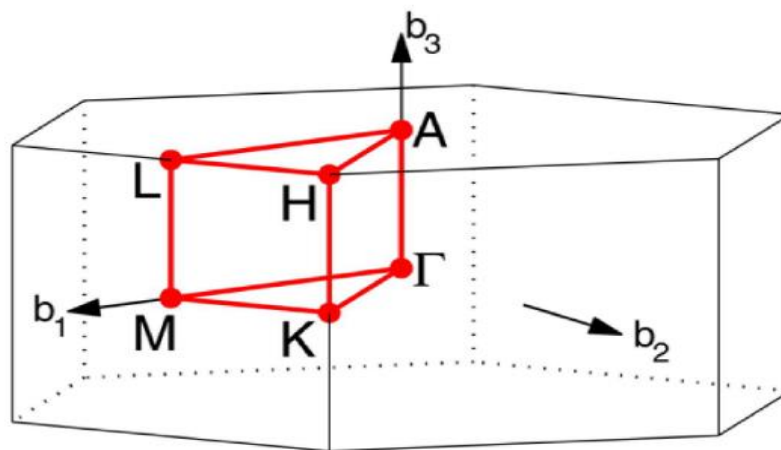


Figure (IV.3) : Représentation graphique de la première zone de Brillouin de Al_2S_2

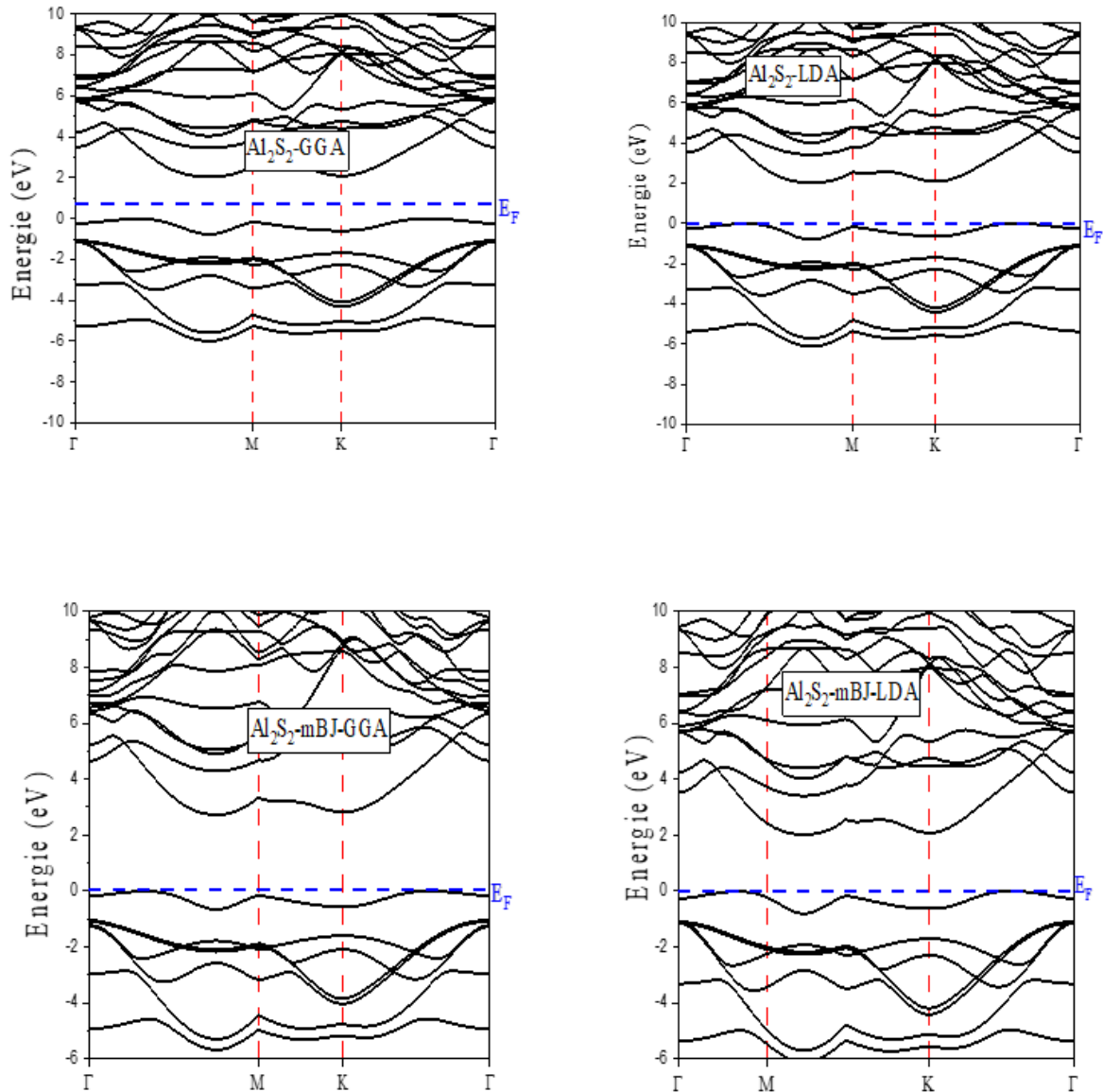


Figure (IV.4) : La structure de bandes de Al_2S_2 (2D) en utilisant les deux approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Les Figure (IV.4) illustrent les structures de bandes électroniques selon la zone de Brillouin à haute symétrie associée à l'état fondamental. Nous remarquons que $\text{Al}_2\text{S}_2(2\text{D})$ forme un pic de bande au point M et un minimum de bande de conduction au point K, c'est-à-dire que $\text{M} \rightarrow \text{K}$ est indirect. Nous avons des observations de la structure $\text{Al}_2\text{S}_2(2\text{D})$ comme semi-conducteur de nature différente. Nous notons que les valeurs de gap pour les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA sont respectivement de

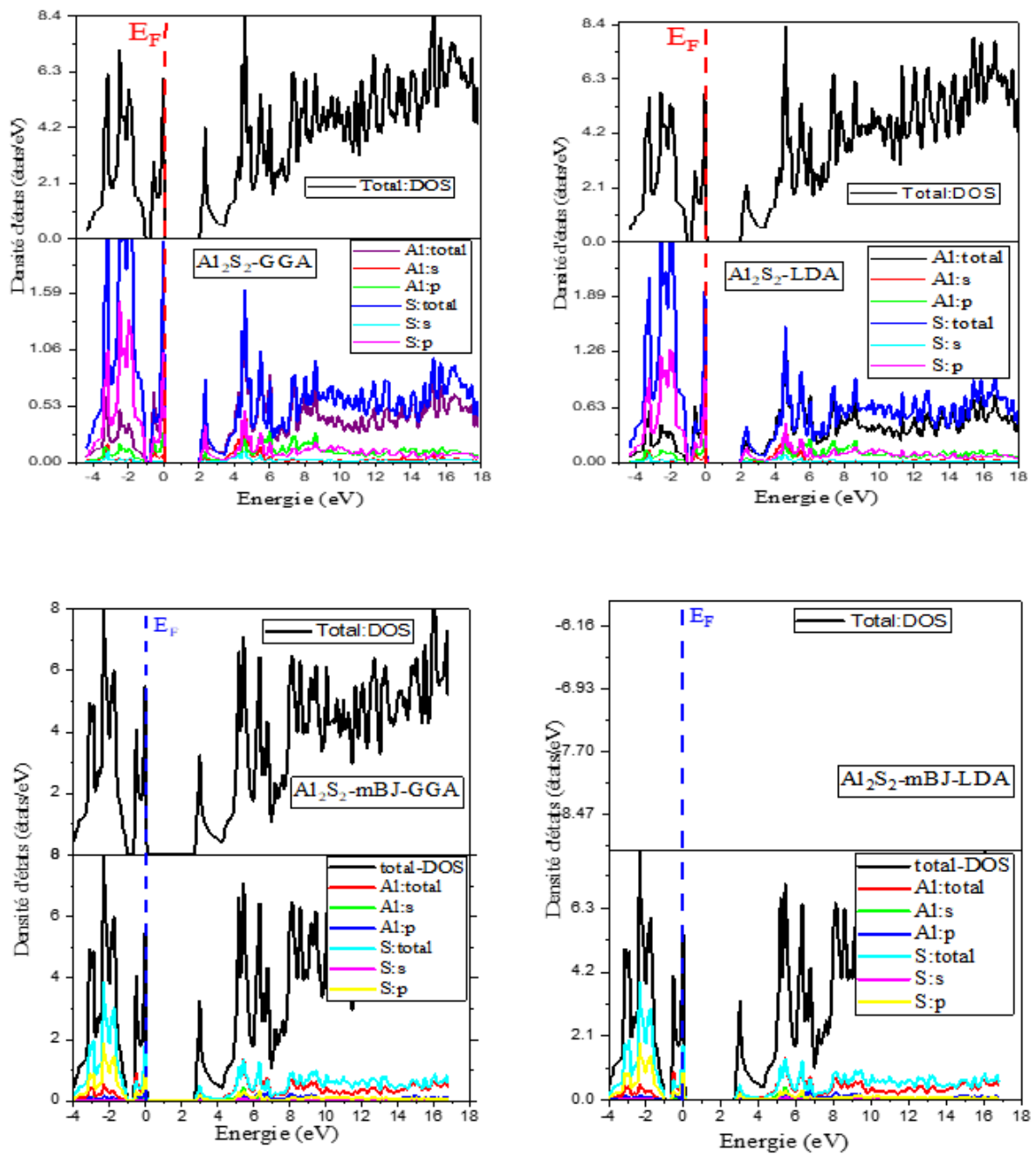
2,036 eV, 2,019 eV, 2,731eV et 2.724 eV. En comparaison, la structure de bande de Al_2S_2 , comme indiqué, révèle une bande interdite indirecte de 2,08 eV/3,06 eV (PBE/HSE06)[7] . La valeur experimental de Al_2S_2 est de 2,95 eV [8]. et la différence entre la valeur de bande interdite de Al_2S_2 et la valeur expérimentale est de 0,219 eV, l'erreur est de 1,95 %.

Tableau (IV.4): Valeurs de l'écart énergétique du composé calculées à l'aide des approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Composé	Eg (eV)				Théorique [8]		experimental [9]
	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA	PBE	HSE06	
Al_2S_2	2.036	2.019	2.731	2.724	2,08	3,06	2,95

IV.5.2. Densité d'états électroniques du Al_2S_2 :

La densité d'états (DOS) constitue une grandeur physique essentielle pour appréhender la structure de bandes électroniques. Elle joue un rôle déterminant dans la compréhension de nombreuses propriétés de transport. À partir de la densité d'états, on peut extraire les densités d'états partielles, qui permettent d'analyser la nature des liaisons chimiques entre les atomes au sein d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent toutefois des rayons des sphères utilisées pour effectuer ces projections, ce qui limite leur portée à une interprétation essentiellement qualitative.



Figures (IV.5) : La densité d'états électroniques de Al_2S_2 (2D) calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

Les Figures (IV.5) représentent la densité d'états totales et partielles de Al_2S_2 (2D) calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

Pour la première région (-4 eV et 0 eV)

- ✓ La partie entre (-4 eV et -1 eV), largement contrôlée par l'orbitale p du S et l'orbitale p du Al.

- ✓ La partie entre (-1 eV et 0 eV), est principalement contrôlée par l'orbitale p du Al et l'orbitale s et d du Al.

Pour la deuxième région (2 eV et 18 eV)

- ✓ La partie entre (2 eV et 18 eV), largement contrôlée par l'orbitale p du S, l'orbitale p du Al avec une faible contribution de l'orbitale s du S .

Il s'agit là d'approximations.

VI.6 : Propriétés élastiques des matériaux 2D

Français Selon le groupe de symétrie de nos composés bidimensionnels, seules quatre constantes élastiques sont non nulles, à savoir C_{11} , C_{22} , C_{12} et C_{66} . En raison de la symétrie des structures, nous avons $C_{11} = C_{22}$ et $C_{66} = 1/2 (C_{11} - C_{12})$. Les constantes élastiques calculées C_{ij} sont répertoriées dans le tableau 2. En vérifiant les critères de stabilité de Born-Huang [9] : $C_{11} > C_{12}$, $C_{22} > 0$, $C_{66} > 0$ et $C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0$. Les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{66} sont répertoriées dans le tableau. Ces données répondent pleinement aux critères de stabilité mécanique. La stabilité mécanique de Al_2S_2 .

Tableau (IV.5): Les constantes élastiques (unités C_{11} , C_{12} et C_{66} N/m) sont calculées pour le composé Al_2S_2 .

Système	GGA	LDA	Théorique ^[10]
C11	115.4481	123.8070	149.746
C66	41.5420	44.6809	55.999
C12	32.3641	34.4453	37.747

Références:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. sorantin et S. B. TRICKEY ? *Calculer. Phys. Commun.* 59 399 (1990).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [3] DM Ceperley, BJ Alder, *phys. Le révérend Lett.* 45, 566, (1980).
- [4] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [5] F. Tran et P. Blaha, *Phys Rev.lett* 102.226401 (2009).
- [6] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. États-Unis* 30 (1944) 244.
- [6] Xu, Liang, et al. "Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution in novel type-II SnS₂/Al₂S₃ van der Waals heterostructures." *Materials Today Communications* 40 (2024): 109667.
- [7] Xu, Liang, et al. "Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution in novel type-II SnS₂/Al₂S₃ van der Waals heterostructures." *Materials Today Communications* 40 (2024): 109667.
- [8] Haastrup, Sten, et al. "The Computational 2D Materials Database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals." *2D Materials* 5.4 (2018): 042002.
- [9] Liu, Ming-Yang, et al. "Intraband Lifshitz transition and Stoner ferromagnetism in Janus PA₂As (A= Si, Ge, Sn, and Pb) monolayers." *Physical Review B* 104.3 (2021): 035409.
- [10] Xu, Liang, et al. "Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution in novel type-II SnS₂/Al₂S₃ van der Waals heterostructures." *Materials Today Communications* 40 (2024): 109667.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés sulfure d'aluminium (Al_2S_2) dans sa configuration bidimensionnelle (2D), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k, et fondée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les interactions d'échange et de corrélation ont été prises en compte à l'aide de différentes approximations : l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que l'approximation GGA (Engel-Vosko GGA), afin d'évaluer avec précision l'influence du choix fonctionnel sur les propriétés électroniques calculées.

- Les résultats obtenus pour les propriétés structurales, notamment le paramètre de réseau, le module de compressibilité et la stabilité des structures, à l'aide des approximations GGA et LDA, montrent un excellent accord avec les données rapportées dans la littérature.
- Nous avons effectué une analyse de la plage électronique qui a été mise en œuvre en utilisant le GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA peuvent conclure que le composé bidimensionnel contient un comportement semi-conducteur.
- Le composé bidimensionnel Al_2S_2 (2D) présente une bande interdite indirecte, comme le révèlent les calculs effectués à l'aide des approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA. La structure optimale du matériau a été déterminée par extrapolation à partir de l'énergie totale minimale E_{min} , ce qui permet d'évaluer avec précision les paramètres structuraux d'équilibre.
- L'analyse de la densité d'états (DOS) fournit une description détaillée de la contribution des atomes d'aluminium (Al) et de soufre (S) aux différentes orbitales électroniques (s, p, d) au sein de la structure. L'ensemble des résultats obtenus met en évidence le potentiel prometteur du composé bidimensionnel Al_2S_2 pour des applications futures dans le domaine de la nanotechnologie.
- En ce qui concerne les constantes élastiques, qui sont également liées aux porteurs de charge, et afin de satisfaire aux critères de stabilité mécanique, il a été constaté que les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{66} pour ce système sont respectivement de 115,4481 GPa ; 32,3641 GPa ; et 41,5420 GPa. Ces données répondent pleinement aux normes de stabilité mécanique, ce qui indique que la structure de l' Al_2S_2 est mécaniquement stable.

Résumé :

Ce travail présente des résultats basés sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées complètes (FP-LAPW) telle qu'implémentée dans le programme Wien2k, dans le but d'étudier les propriétés physiques du disulfure d'aluminium bidimensionnel (Al_2S_2), considéré comme un matériau prometteur dans le domaine des nanotechnologies.

Pour analyser les interactions d'échange-corrélation et les propriétés électroniques du composé, plusieurs approximations ont été adoptées, notamment l'approximation de la densité locale (LDA), le gradient généralisé (GGA), ainsi que les approximations améliorées mBJ-GGA et mBJ-LDA. En raison de l'absence d'études théoriques et expérimentales antérieures sur ce composé, il n'a pas été possible de comparer directement les résultats calculés.

Une étude des propriétés mécaniques (élasticité) a également été réalisée à l'aide des approximations GGA et LDA afin d'évaluer la stabilité structurelle du composé. Les résultats ont montré une bonne concordance lorsqu'ils sont comparés aux données théoriques disponibles pour des composés similaires.

Mots-clés : Propriétés structurales, Gap d'énergie, Densité d'états, Propriétés élastiques, Wien2k, FP-LAPW, DFT.

Abstract :

This work presents results based on density functional theory (DFT) calculations, using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the Wien2k program, with the aim of studying the physical properties of the two-dimensional aluminum sulfide compound (Al_2S_2), which is considered a promising material in the field of nanotechnology.

To analyze the exchange–correlation interactions and the electronic properties of the compound, several approximations were adopted, including the Local Density Approximation (LDA), the Generalized Gradient Approximation (GGA), as well as the improved mBJ-GGA and mBJ-LDA approximations. Due to the lack of previous theoretical and experimental studies on this compound, a direct comparison of the calculated results was not possible.

A study of the mechanical (elastic) properties was also conducted using the GGA and LDA approximations in order to assess the structural stability of the compound. The results showed good agreement when compared to the available theoretical data for similar compounds.

Keywords: Structural properties, Band gap, Density of states, Elastic properties, Wien2k, FP-LAPW, DFT.

ملخص:

يقدم هذا العمل نتائج مستندة إلى حسابات نظرية دالة الكثافة (DFT)، وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة بالكامل (FP-LAPW) كما هي مطبقة في برنامج **Wien2k**، بهدف دراسة الخصائص الفيزيائية لمركب كبريتيد الألومنيوم ثنائي الأبعاد (Al_2S_2)، الذي يُعد من المواد الواعدة في مجال تقنيات النانو.

ولتحليل الترابط التبادلي والخصائص الإلكترونية للمركب، تم اعتماد عدة تقريبات تشمل تقريب الكثافة المحلية (LDA)، والتدرج المعمم (GGA)، بالإضافة إلى التقريبات المحسنة mBJ-GGA و mBJ-LDA. ونظرًا لغياب الدراسات النظرية والتجريبية السابقة حول هذا المركب، لم يكن من الممكن إجراء مقارنة مباشرة للنتائج المحسوبة.

كما أُجريت دراسة للخصائص الميكانيكية (المرونة) باستخدام تقريبي GGA و LDA بهدف تقييم الاستقرار البنيوي للمركب، وقد أظهرت النتائج توافقًا جيدًا عند مقارنتها بالبيانات النظرية المتوفرة لمركبات مماثلة.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الهيكلية، فجوة الطاقة، كثافة الحالات، خصائص المرونية، Wien2k, FP-LAPW, .DFT