



FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Numéro de série :

Numéro d'inscription :

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} cycle :

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

THEME

**Etude ab initio des propriétés structurales,
électroniques, optiques et thermoélectriques
de quelques composés ternaires à base de fer.**

Présenté Par :

DILMI Hadjer

Soutenu le : 16 / 07 / 2025

Devant le jury composé de:

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
AZZEDDINE Hiba	Professeur	Uni. de M'sila	Présidente
FETAH Sabah	Professeur	Uni. de M'sila	Promotrice
BENTABET Abdelouahab	Professeur	Uni. de B.B.A	Co-Promoteur
ABDELHALIM Kahoul	Professeur	Uni. de B.B.A	Examineur
SÂAD ESSAOUD Saber	MCA	Uni. de M'sila	Examineur
AMARI Rabie	MCA	Uni. de M'sila	Examineur

Remerciement

Avant tout, je remercie Allah, qui m'a accordé son aide pour réaliser ce travail

Je remercie ma directrice de thèse **Pr. Sabah Fetah** de l'Université de M'sila,

pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement. Je tiens

également à exprimer ma gratitude à **Pr. BenTabet Abdelouhab** de l'Université

de Bordj Bou Arreridj, pour son aide et son soutien intellectuel.

Je tiens à remercier sincèrement **Pr. Hiba Azzeddine** de l'Université de M'sila,

pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury, pour avoir qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse de doctorat ; à **Pr.**

Abdeelhalim Kahoul de l'Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou

Arreridj ; **Dr. Sâad Essaoud Saber**, maitre de conférences à l'Université

Mohamed Boudiaf Msila ; et à **Dr. Amari Rabie**, maitre de conférences à

l'Université Mohamed Boudiaf Msila.

Un immense merci pour mes collègues et amis, pour leur soutien, leur

collaboration et les échanges fructueux qui ont nourri ma réflexion.

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes chers parents

À mon mari (Oussama nait Mohamed)

À mes enfants (Abderrahmen, mouadh)

À mes frères (Amin, Adel, Lotfi, Ali)

À mes amis

À toute ma famille

DILMI HADJER

Tables des matières

<i>Remerciement</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Tables des matières</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I :

Généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs

<i>I.1 Les propriétés structurales des semi-conducteurs</i>	4
I.2.1 Les bandes énergétiques.....	4
I.2.1.1 Type des deux dernières bandes d'énergie	6
I.2.1.2 Les semi-conducteurs à gap direct et à gap indirect.....	6
I.2.2 La densité d'états de l'orbitale électronique (DOS)	8
<i>I.3 Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs</i>	8
<i>I.4 Les propriétés optiques des semi-conducteurs</i>	9
I.4.1 Constante diélectrique des semi-conducteurs	10
I.4.2 Indice de réfraction des semi-conducteurs	10
I.4.3 Coefficient d'absorption des semi-conducteurs	10

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité et procédure de la simulation

<i>II.1 Introduction</i>	12
<i>II.2 L'équation de Schrödinger</i>	12
<i>II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer</i>	14
<i>II.4 Approximation de Hartree-Fock</i>	15
<i>II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de densité</i>	16
II.5.1 Introduction	16
II.5.2 La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi	17
II.5.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	18
II.5.4 Les équations de Kohn-Sham.....	19
II.5.5 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23

II.6 Différents types d'approximations de la Excp	25
II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	25
II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	26
I.6.3 Approximation DFT + U	27
II.6.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	29
II.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec potentiel total	30
II.7.1 Introduction	30
II.7.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) (Slater1964)	31
II.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	33
II.7.4 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	34
II.8 Code WIEN2K	35
II.9 Conclusion	37

Chapitre III

Etude des propriétés physiques du composé Fe_2SnSe_4

III.2 Détail de calcul	41
III.3 Propriétés structurales et stabilité magnétique	43
III.3.1 Stabilité magnétique	43
III.3.2 Propriétés structurales	45
III.4 Propriétés électroniques et magnétiques	47
III.4.1 Propriétés électroniques	47
III.4.1.1 Structure de bandes	48
III.4.1.2. Densité d'états électroniques	50
III.4.2 Propriétés magnétiques	52
III.5 Propriétés optiques	53
III.5.1 La fonction diélectrique complexe (ϵ)	53
III.5.2 Coefficient d'Absorption	55
III.5.3 Indice de Réfraction et Coefficient d'Extinction	56
III.5.4 Réflectivité	57
III.5.5 La conductivité optique $\sigma(\omega)$	58
III.5.6 Spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$	59
III.7 Propriétés thermoélectriques	60
III.7.1 Coefficient de Seebeck	60
III.7.2 Conductivité électrique	61

III.7.3 Conductivité thermique (k)	62
III.7.4 Facteur de mérite.....	63
III.8 Conclusion.....	65

Chapitre IV :

Etude des propriétés physiques des composés Fe_2SiX_4 ($X=S, Se$) et Fe_2GeS_4

IV.1 Introduction	68
IV.2 Propriétés structurales et stabilité magnétique.....	69
IV.2.1 Stabilité magnétiques.....	69
IV.2.2 Propriétés structurales	71
IV.3 Propriétés électroniques et magnétiques.....	73
IV.3.1 Propriétés électroniques	73
IV.3.1.1 Structure de bandes	73
IV.3.1.2 Densité d'états électroniques	75
IV.3.2 Propriétés magnétiques	77
IV. 4 Propriétés optiques.....	77
IV.4.1 La fonction diélectrique complexe (ϵ)	77
IV.4.2 Coefficient d'Absorption.....	80
IV.4.3 Indice de Réfraction et Coefficient d'Extinction.....	81
IV.4.4 Réflectivité	83
IV.4.5 La conductivité optique $\sigma(\omega)$	84
IV.4.6 Spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$	86
IV.5 Propriétés thermoélectriques.....	87
IV.5.1 Coefficient de Seebeck.....	87
IV.5.2 Conductivité électrique.....	88
IV.5.3 Conductivité thermique (k)	91
IV.5.4 Facteur de mérite	92
IV.6 Conclusion	95
Conclusion générale	96
Références	98

Liste des figures

Fig. (I.1): (a) la structure Chalcopyrite, (b) la structure olivine, (c) la structure adamantine	4
Fig. (I.2): les niveaux d'énergie des orbitales moléculaire de la molécule O ₂	5
Fig. (I.3): les bandes des états d du fer dans Fe ₂ GeCh ₄	6
Fig. (I.4): La structure des bandes d'énergie des chalcogénures Fe ₂ GeSe ₄ (à gap direct) et Fe ₂ GeTe ₄ (à gap indirect) [1].....	7
Fig. (I.5): La densité d'états du semi-conducteur Fe ₂ GeS ₄	8
Fig. (I.6): Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme.....	9
Fig. (II.1): Algorithme de résolution des équations de Kohn-Sham	24
Fig. (II.2): Division de la cellule unitaire, de la région interstitielle et des régions sphériques.....	31
Fig. (II.3): Fenêtres avec un état semi-cœur.....	35
Fig. (III.1): Schéma de la maille unitaire dans le plan ac du composé de type olivine Fe ₂ SnSe ₄ , (Pnma), montrant les octaèdres FeSe ₆ et les tétraèdres SnSe ₄ [59].....	41
Fig. (III.2): Schéma explicatif des différentes phases magnétiques au sein de la structure orthorhombique du Fe ₂ SnSe ₄ (a) : Non Magnétique (NM), (b) : Ferromagnétique (FM) et (c) : Antiferromagnétique (AFM) tracées par VESTA.....	43
Fig. (III.3): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l'approximations GGA-WC pour Fe ₂ SnSe ₄	44
Fig. (III.4): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe ₂ SnSe ₄ (a) : GGA-WC (b) : GGA-PBE (c) et GGA-PBEsol.....	46
Fig. (III.5): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe ₂ SnSe ₄ (a) :GGA-WC+U (b) :GGA-PBE+U (c) :GGA-PBEsol+U.....	46
Fig. (III.6): la zone de Brillouin (BZ) dans la structure orthorhombiques (Pnma).....	48
Fig. (III.7): La Structure de bandes électroniques calculée avec les approximations GGA-WC et GGA-WC+U pour Fe ₂ SnSe ₄ dans les directions (spin-up) et (spin- down).....	49
Fig. (III.8): La Structure de bandes électroniques calculée avec les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U pour Fe ₂ SnSe ₄ dans les directions (spin-up) et (spin- down).....	49
Fig. (III.9): La structure de bandes électroniques calculée avec les approximations GGA-PBEsol et GGA-PBEsol+U pour Fe ₂ SnSe ₄ dans les directions (spin-up) et (spin- down).	49
Fig. (III.10): Les densités d'états totales et partielles calculées par les approximations GGA(WC, PBE, PBEsol) pour Fe ₂ SnSe ₄	51
Fig. (III.11): Les densités d'états totales et partielles calculées avec les approximations GGA(WC, PBE, PBEsol) +U pour Fe ₂ SnSe ₄	51
Fig. (III.12): Variation de la partie Réelle en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe ₂ SnSe ₄	54
Fig. (III.13): Variation de la partie imaginaire en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe ₂ SnSe ₄	55

Fig. (III.14): Variation du Coefficient d’Absorption en fonction de l’énergie (eV) calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4	56
Fig. (III.15): Variation de d’indice de réfraction en fonction de l’énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4	57
Fig. (III.16): Variation de coefficient d’extinction en fonction de l’énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4	57
Fig. (III.17): Spectres de réflectivité en fonction de l’énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4	58
Fig. (III.18): Variation de la conductivité optique en fonction de l’énergie calculée la GGAPBEsol + U pour Fe_2SnSe_4	59
Fig. (III.19): Variation de la fonction de perte en fonction de l’énergie calculée avec la GGAPBEsol + U pour Fe_2SnSe_4	59
Fig. (III.20): Variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4	60
Fig. (III.21): Variation de la conductivité électrique ($\sigma\tau$) en fonction de la température Pour Fe_2SnSe_4	62
Fig. (III.22): Variation de la conductivité thermique électronique ($K\epsilon\tau$) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4	63
Fig. (III.23): Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4	64
Fig. (IV.1.a): L’évolution de l’énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l’approximations GGA-PBE pour Fe_2SiSe_4	70
Fig. (IV.1.b): L’évolution de l’énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l’approximations GGA-PBE pour Fe_2GeS_4	70
Fig. (IV.1.c): L’évolution de l’énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l’approximations GGA-PBE pour Fe_2SiS_4	70
Fig. (IV.2): L’évolution de l’énergie totale en fonction du volume pour Fe_2SiSe_4 en utilisant l’approximations GGA-PBEsol+U.....	72
Fig. (IV.3): L’évolution de l’énergie totale en fonction du volume pour Fe_2GeS_4 en utilisant l’approximations GGA-PBEsol+U.....	72
Fig. (IV.4): L’évolution de l’énergie totale en fonction du volume pour Fe_2SiS_4 en utilisant l’approximation GGA-PBEsol+U.....	72
Fig. (IV.5): La Structure de bandes calculées avec l’approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiSe_4 dans les directions (spin-up) et (spin- down).....	74
Fig. (IV.6): La Structure de bandes électroniques calculée avec l’approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2GeS_4 dans les directions (spin-up) et (spin- down).....	74
Fig. (IV.7): La Structure de bandes électroniques calculée avec l’approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiS_4 dans les directions (spin-up) et (spin- down).....	74
Fig. (IV.8): La densité d’état totale calculée avec l’approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiSe_4	76
Fig. (IV.9): La densité d’état totale calculée avec l’approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2GeS_4	76
Fig. (IV.10): La densité d’état totale calculée avec l’approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiS_4	76

Fig. (IV.11): Variation de la partie Réelle en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	78
Fig. (IV.12): Variation de la partie imaginaire en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	80
Fig. (IV.13): Variation du Coefficient d'Absorption en fonction de l'énergie (eV) calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	81
Fig. (IV.14): Variation de d'indice de réfraction en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	82
Fig. (IV.15): Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	83
Fig. (IV.16): Spectres de réflectivité en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	84
Fig. (IV.17): Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie calculée la GGAPBEsol + U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	85
Fig. (IV.18): Variation de la fonction de perte en fonction de l'énergie calculée avec la GGAPBEsol + U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	86
Fig. (IV.19): Variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	87
Fig. (IV.20): Variation du coefficient total de Seebeck (S_{tot}) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 , $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	88
Fig. (IV.21): Variation de la conductivité électrique ($\sigma\tau$) en fonction de la température pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	89
Fig. (IV.22): Variation de la conductivité électrique totale en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 , $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	90
Fig. (IV.23): Variation de la conductivité thermique électronique ($K\epsilon\tau$) en fonction de la température pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	91
Fig. (IV.24): Variation de de la conductivité thermique électronique totale en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 , $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	92
Fig. (IV.25): Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	93
Fig. (IV.26): Variation du facteur de mérite total en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 , $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 .	94

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Passage des niveaux bien déterminés à des bandes d'énergie	5
Tableau (III.1) : Coordonnées atomiques, facteurs d'occupation et paramètres géométriques (Å) pour Fe_2SnSe_4	41
Tableau (III.2) : Les valeurs des R_{MT} en (u.a) pour les différents éléments du Fe_2SnSe_4 présents dans nos calculs.....	43
Tableau (III.3) : Paramètres structurales obtenus après l'optimisation pour les trois configurations magnétiques par l'utilisation l'approximation GGA-WC pour Fe_2SnSe_4	44
Tableau (III.4) : les paramètres d'équilibre de la structure orthorhombique (Pnma) : (a_0, b_0, c_0 en Å), le volume V en Å ³ , le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' obtenus après l'optimisation dans l'état magnétique FM pour le composé Fe_2SnSe_4	45
Tableau (III.5) : Gap énergétique E_g (spin↑ et spin↓) en (eV) calculées par différentes approximations pour Fe_2SnSe_4	50
Tableau (III.6) : Les moments magnétiques trouvés par nos calculs de l'atome Fe pour Fe_2SnSe_4	53
Tableau (III.7) : Les valeurs de l'indice de réfraction $n^{(xx)(yy)(zz)}$ et les valeurs des domaines d'énergie pour $n^{xx(yy)(zz)}=1$	57
Tableau (III.8) : Coefficient de Seebeck, conductivité électrique (σ/τ), conductivité thermique électronique (κ_e/τ) et facteur de mérite (ZT) à 300 K et 0 GPa pour Fe_2SnSe_4 dans les états spin-up, spin-down et spin total.	65
Tableau (IV.1) : Les valeurs des R_{MT} en (u.a) pour les différents éléments présents dans nos calculs.....	69
Tableau (IV.2) : Paramètres structurales obtenus après optimisation pour les trois configurations magnétiques par l'utilisation de l'approximation GGA-PBE pour les composés Fe_2SiX_4 ($X=\text{S, Se}$) et Fe_2GeS_4	71
Tableau (IV.3) : les paramètres d'équilibre de la structure orthorhombique (Pnma) : (a_0, b_0, c_0 en Å), le volume V en Å ³ , le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' obtenus après l'optimisation dans l'Etat magnétique AFM pour les composés Fe_2SiX_4 ($X=\text{S, Se}$) et Fe_2GeS_4	73
Tableau (IV.4) : Gap énergétique E_g (spin↑ et spin↓) en (eV) calculées par différentes approximations pour les composés Fe_2SiX_4 ($X=\text{S, Se}$) et Fe_2GeS_4	75
Tableau (IV.5) : Les moments magnétiques trouvés par nos calculs de l'atome Fe pour Fe_2SiX_4 ($X=\text{S, Se}$) et Fe_2GeS_4	77
Tableau (IV.6) : Les plages d'énergie correspondant $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_1 < 0$ et $\epsilon_1 > 0$	79
Tableau (IV.7) : Les valeurs de l'indice de réfraction $n^{(xx)(yy)(zz)}$ et les valeurs des domaines d'énergie pour $n^{xx(yy)(zz)}=1$	83
Tableau (IV.8) : Les valeurs maximums $\sigma^{xx(yy)(zz)}$ de la conductivité optique.....	85
Tableau (IV.9) : Valeurs (S) à $T=300$ K et $P=0$ GPa dans les configurations de spin-up, spin-down et spin-total.	88
Tableau (IV.10) : Valeurs de ($\sigma\tau$) à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour les trois configurations spin-up, spin-down et spin-total.....	90
Tableau (IV.11) : Valeurs de ($K\epsilon\tau$) à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour les trois configurations de spin-up, spin-down et spin-total.....	92
Tableau (IV.12) : Valeurs de (ZT) à $T=300$ K et $P=0$ GPa dans les trois configurations de spin-up, spin-down et spin-total.....	95

Introduction Générale

Introduction générale

Les sciences des matériaux jouent un rôle fondamental dans l'innovation technologique moderne. Elles visent à comprendre les relations entre la structure atomique, les propriétés physico-chimiques et les performances fonctionnelles des matériaux, afin d'en permettre une conception rationnelle et ciblée. Dans ce contexte, les outils de simulation numérique basés sur la mécanique quantique se sont imposés comme des méthodes incontournables pour interpréter des résultats expérimentaux complexes, mais aussi pour prédire les caractéristiques de composés encore jamais synthétisés. Grâce aux avancées récentes en puissance de calcul, il est désormais possible d'explorer avec précision les propriétés électroniques, magnétiques, thermoélectriques et optiques des matériaux à l'échelle atomique.

Cette thèse s'inscrit dans cette démarche et porte sur une famille particulière de matériaux semi-conducteurs : les chalcogénures ternaires à base de fer cristallisant dans une structure orthorhombique analogue à celle des minéraux naturels de type olivine (groupe spatial $Pnma$). Ces composés répondent à la formule générale Fe_2XQ_4 , où X est un élément du groupe IV (Si, Ge, Sn) et Q un chalcogène (S, Se) [1]. Leur structure compacte et anisotrope, associée à la présence d'ions métalliques de transition Fe^{2+} , leur confère des propriétés physiques variées, notamment des bandes interdites adaptées à l'absorption solaire (1.4-1.55 eV), des interactions magnétiques complexes et des potentiels thermoélectriques prometteurs.

Des études expérimentales antérieures ont mis en évidence des comportements originaux pour certains de ces composés. Par exemple, Fe_2GeS_4 présente un gap indirect de 1.40 eV, idéal pour les applications photovoltaïques, ainsi qu'un ordre magnétique complexe marqué par plusieurs transitions successives (paramagnétique \rightarrow antiferromagnétique \rightarrow ferrimagnétique) entre 108 K et 690 K [2]. De son côté, Fe_2SiS_4 se caractérise par un gap plus élevé (1.55 eV) et deux transitions magnétiques nettes aux environs de 30 K et 127 K [3]. Fe_2SnSe_4 a été décrit comme présentant un comportement ferromagnétique, bien que ces résultats soient encore isolés et nécessitent confirmation [4]. Enfin, Fe_2SiSe_4 montre un ordre antiferromagnétique complexe récemment confirmé par diffraction neutronique [5].

Cependant, malgré ces avancées expérimentales, peu de travaux théoriques approfondis ont été menés sur ces composés. Les propriétés électroniques, magnétiques, optique et thermoélectriques de certains d'entre eux n'ont jamais été explorées de manière systématique, tandis que celles des composés plus connus restent incomplètement compris. L'objectif principal de cette thèse est donc de combler ces lacunes en réalisant une étude *ab initio* complète

des propriétés physiques des composés Fe_2XQ_4 ($X = \text{Si, Ge, Sn}$; $Q = \text{S, Se}$). Pour cela, nous utiliserons la méthode (FP-LAPW), intégrée dans le code WIEN2k, combinée à différentes approximations de l'énergie d'échange-corrélation (GGA, GGA+U). Cette approche nous permettra d'étudier en détail la stabilité magnétique (configurations ferromagnétique, antiferromagnétique et non-magnétique), les propriétés structurales, propriétés électroniques (structure de bande, densité d'états), les propriétés optiques (constantes diélectriques, indices de réfraction), et enfin les propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique, facteur de mérite ZT). Ce travail représente alors une contribution originale dans les champs d'application des matériaux fonctionnels et il offre une analyse comparative rigoureuse des composés tout en posant les bases d'applications futures dans les domaines de l'énergie solaire et des matériaux thermoélectriques. Et par conséquent, le manuscrit de la thèse est présenté sous les quatre chapitres suivants :

- **Chapitre I** : Présente des généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs, en générale et en particulier sur les semi-conducteurs à savoir les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, optiques et thermoélectriques.
- **Chapitre II** : Présente le cadre théorique de l'approche ab initio. Il décrit les fondements de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), en mettant l'accent sur les termes d'échange et de corrélation. Il introduit également les principes du logiciel WIEN2k utilisé pour les calculs.
- **Chapitre III** : Détaille l'étude du composé ferromagnétique Fe_2SnSe_4 . Après la description des paramètres de calcul, il présente les résultats relatifs à la stabilité magnétique, aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques, ainsi qu'aux propriétés optiques, et les performances thermoélectriques sont évaluées à travers le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et le facteur de mérite.
- **Chapitre IV** : Concerne l'étude des composés antiferromagnétiques Fe_2SiX_4 ($X = \text{S, Se}$) et Fe_2GeS_4 . Il présente les résultats relatifs à la stabilité magnétique, aux paramètres structuraux, aux propriétés électroniques et magnétiques, optiques et thermoélectriques, de manière détaillée.

La thèse se conclut par une synthèse des résultats obtenus, mettant en lumière les apports théoriques et les perspectives d'application dans le domaine des matériaux fonctionnels.

Chapitre I :

Généralités sur les propriétés physiques des semi- conducteurs

I.1 Les propriétés structurales des semi-conducteurs

La structure cristalline est un facteur déterminant pour les propriétés physiques des matériaux. Les cristaux présentent diverses structures cristallines qui influencent leur comportement optoélectronique, magnétiques et thermoélectrique. Les semi-conducteurs adoptent différentes structures cristallographiques :

- La structure chalcopyrite : presque une variante de la structure de la blende de zinc (superposition de deux structures zinc blende : $a \approx b$, $c = 2a$). Cette structure est caractérisée par un doublement des paramètres de maille en raison de l'ordre des cations.
- Structure adamantine (type blende ou zinc-blende) : Structure cristalline dérivée de la structure diamant (ou zinc-blende pour les binaires).
- La structure olivine est un arrangement cristallin orthorhombique où des tétraèdres isolés de SiO_4 sont liés par des cations métalliques (comme Mg^{2+} ou Fe^{2+}) occupant des sites octaédriques

La Fig. (I.1) présente les trois principales structures cristallines couramment observées dans les semi-conducteurs.

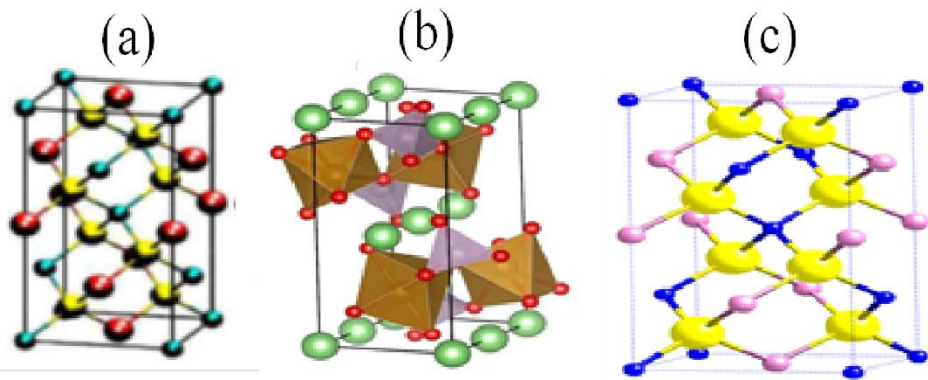


Fig. (I.1): (a) la structure Chalcopyrite, (b) la structure olivine, (c) la structure adamantine

I.2 Les propriétés électroniques des semi-conducteurs

I.2.1 Les bandes énergétiques

Les électrons dans un atome isolé, occupent des niveaux bien spécifiques, en d'autres termes : tous les niveaux sont interdits sauf des niveaux bien déterminés s'appellent (niveaux permis) pour une molécule, chaque niveau se double selon le nombre des atomes de la molécule (prenons pour simplifier une molécule monoatomique O_2). La Fig. (I.2) montre les niveaux d'énergie des orbitales atomiques de O_2 :

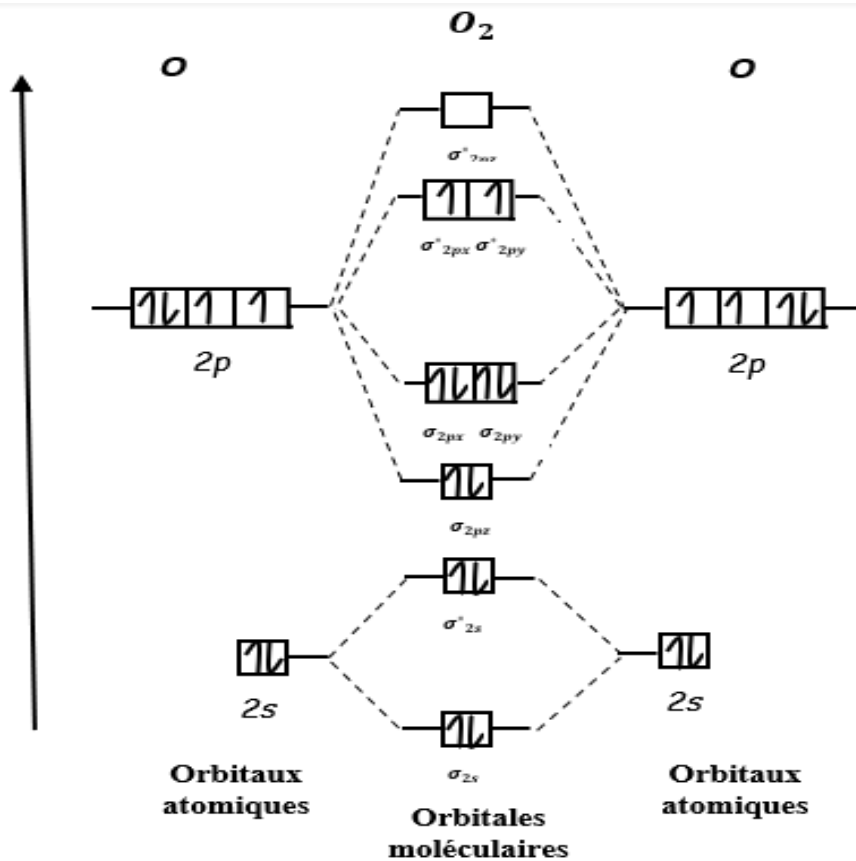


Fig. (I.2): les niveaux d'énergie des orbitales moléculaire de la molécule O₂

On peut remarquer que le nombre de niveaux permis est doublé en donnant deux types de liaisons : des liaisons liantes et des liaisons anti liantes. De la même manière on peut montrer le passage des niveaux discrets d'un atome isolé ou d'une molécule à un N atomes où N est de l'ordre de nombre d'Avogadro. On peut effectuer une simple comparaison indiquée par le **Tableau (I.1)**:

Tableau (I.1) : Passage des niveaux bien déterminés à des bandes d'énergie

Atome isolé ou molécules isolée	Solide
Atome : Les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets Exemple : orbitales 1s, 2s, 2p, etc.), définis par le potentiel électrostatique du noyau Molécule : les niveaux se divisent à des liaisons liantes et anti liantes	- les atomes sont proches ($\sim 1-3 \text{ \AA}$), et leurs nuages électroniques se recouvrent. - Un décalage des niveaux d'énergie à cause du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques -Un élargissement en bandes (car les états électroniques deviennent quasi-dégénérés)

I.2.1.1 Type des deux dernières bandes d'énergie

Comme nous avons dit aux précédents paragraphes, le recouvrement des fonctions d'ondes électronique a conduit à l'apparition des bandes d'énergie et ça repose essentiellement sur le principe de Pauli d'un côté, et sur le nombre important des électrons. Il y'a un cas particulier, lorsque les atomes du solide sont identiques, chaque niveau atomique (ex : 2s) se divise en N sous-niveaux très proches, formant une bande d'énergie. Les électrons du dernier niveau dans un atome libre s'appellent les électrons de valence, mais dans une molécule ces électrons se divisent en deux : ceux qui sont des liaisons liantes et les autres anti liantes.

Dans un solide, les derniers électrons se répartissent sur des bandes de valence (les électrons qui ont été des liaisons liantes dans la molécule) et sur des bandes de conduction (les électrons qui ont été des liaisons anti liantes non occupés à l'état fondamental dans la molécule). Dans un solide isolant ou un semi-conducteur, les deux bandes sont séparées par une bande vide d'électrons qui s'appelle bande interdite. Tandis que dans un conducteur, les deux bandes se chevauchent, en d'autres termes : pas de bande interdite. La **Fig. (I.3)** est une représentation schématique de la division du champ cristallin octaédrique des états d du fer dans Fe_2GeCh_4 où Ch est une abréviation d'un atome chalcogène (S, Se, Te).

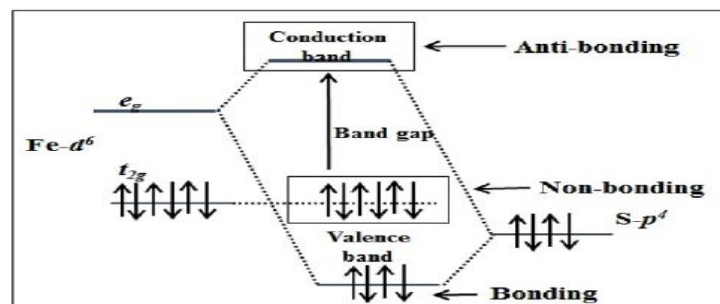


Fig. (I.3): les bandes des états d du fer dans Fe_2GeCh_4 [1]

I.2.1.2 Les semi-conducteurs à gap direct et à gap indirect

Comme tous les semi-conducteurs, les chalcogénures se divisent en deux catégories principales selon leur structure de bande : les matériaux à gap direct et ceux à gap indirect. Cette distinction a des implications majeures dans divers domaines technologiques, notamment en optoélectronique et en thermoélectrique. Prenons l'exemple de Fe_2GeSe_4 et Fe_2GeTe_4 , deux matériaux appartenant à la famille qu'on a étudiée dans cette thèse. La **Fig. (I.4)** compare leurs structures de bandes électroniques :

- Fe_2GeSe_4 présente un gap indirect, ce qui le rend particulièrement adapté aux applications optiques (absorption efficace de la lumière).

- Fe_2GeTe_4 , en revanche, possède un gap direct, favorisant son utilisation dans des dispositifs électroniques haute performance. Cette différence de nature de gap explique pourquoi ces matériaux, bien que structurellement similaires, trouvent des applications complémentaires dans les technologies émergentes.

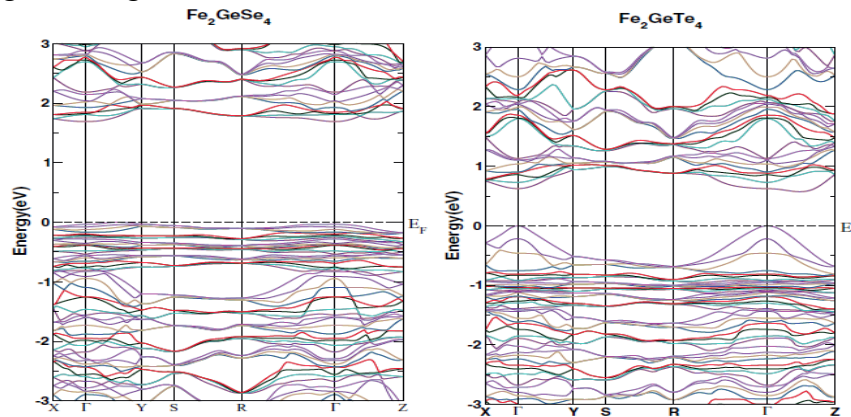


Fig. (I.4): La structure des bandes d'énergie des chalcogénures Fe_2GeSe_4 (à gap direct) et Fe_2GeTe_4 (à gap indirect) [1]

Les transitions électroniques de semi-conducteurs chalcogénures à gap direct, comme le cas du Fe_2GeSe_4 (voir **Fig. (I.4)**), se fait entre la bande de valence et la bande de conduction sans changement de quantité de mouvement (k). Il suffit que l'électron qui se trouve dans la bande de valence absorbe une énergie et saute à la bande de conduction si son énergie lui permet ça, sachant que ce phénomène est efficace pour l'émission de la lumière (recombinaison radiative efficace). Les applications de ce type de semi-conducteurs trouvent sa place dans la fabrication des diodes électroluminescentes (LED), les lasers à semi-conducteurs (Diode laser), les cellules photovoltaïques à haut rendement, les photodétecteurs rapides ...etc.

Les transitions électroniques des semi-conducteurs à gap indirect, comme le cas du Fe_2GeTe_4 (voir **Fig. (I.4)**) se fait entre la bande de valence et la bande de conduction avec un changement de quantité de mouvement ce qui nécessite l'interaction avec un phonon (soit il donne une partie de sa quantité de mouvement au phonon ou gagne une quantité du mouvement du phonon) sachant que ce type des matériaux est peu efficace pour l'émission lumineuse (recombinaison souvent non radiative). On trouve comme applications importantes de ce type de semi-conducteurs dans la fabrication des dispositifs électroniques (transistors, circuits intégré ...), des cellules solaires standards, des capteurs de température et puissance, et répond fréquemment dans le domaine de l'électronique de puissance (IGBT, thyristors).

I.2.2 La densité d'états de l'orbitale électronique (DOS)

Dans la théorie des bandes on étudie en quelque sorte la distribution de l'énergie par rapport aux points k , mais dans le cas du DOS on étudie la distribution des électrons par rapport à leurs énergies, soit ceux qui appartiennent à la bande de valence (énergie inférieure à celle du niveau de Fermi) ou ceux qui ont une énergie qui dépasse le niveau de Fermi (bande de conduction). En d'autres termes, la DOS représente le nombre d'électron par unité d'énergie qui se trouve dans la première zone de Brillouin c'est la raison pour laquelle son unité est exprimée en (eV^{-1}), La *Fig. (I.5)* montre la DOS du chalcogénure Fe_2GeS_4

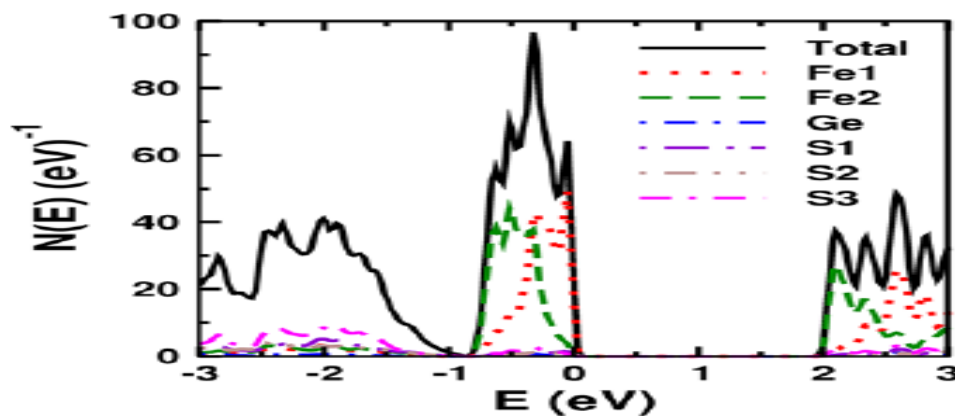


Fig. (I.5): La densité d'états du semi-conducteur Fe_2GeS_4 [1]

On remarque que la bande de valence a plus de nombre d'électron distribués sur plusieurs intervalles d'énergie par contre la bande de conduction représente une faible largeur et même une amplitude un peu faible, ce qui montre que le nombre des électrons de conduction est fortement moins faible par rapport à ceux qui se trouvent dans la bande de valence. Lorsque DOS a un pic très aigu (presque une ligne droite et verticale), ça veut dire qu'il y a un nombre important d'électrons qui ont la même énergie. Le nombre d'électron dans un intervalle d'énergie donné peut être obtenu en calculant la surface comprise entre l'intervalle d'énergie et sa courbe du DOS situé dans cet intervalle d'énergie. La compréhension du DOS aide à trouver des applications dans le domaine optoélectronique car la DOS détermine le taux de recombinaison électron-trou (LED, lasers).

I.3 Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs

L'étude du magnétisme sur des bases scientifiques claires n'a réellement commencé qu'après la découverte de l'électron. Depuis lors, ce phénomène a connu de grands développements, le plaçant au cœur de nombreuses applications technologiques. L'importance des matériaux magnétiques réside dans leur large utilisation dans les domaines industriels tels

que l'électronique et l'électricité. Par ailleurs, le magnétisme trouve son origine dans le mouvement des charges électriques, ce qui lui confère un rôle fondamental dans l'explication des propriétés intrinsèques de la matière [6].

Le magnétisme est une propriété physique résultant de l'organisation des moments magnétiques (spins) des électrons dans un matériau. Selon l'arrangement de ces spins et leur réponse à un champ magnétique externe, on distingue plusieurs types de magnétisme :

a- Ferromagnétisme : dans les matériaux ferromagnétiques, les spins des électrons sont alignés dans la même direction à l'intérieur du réseau cristallin. Cela conduit à une aimantation nette et puissante, présente même sans champ magnétique appliqué. Ce phénomène est stable jusqu'à une certaine température critique, appelée température de Curie [7]. Parmi les matériaux typiques, on trouve le nickel et ses alliages comme NiFe.

b- Antiferromagnétisme : Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par un alignement opposé des moments magnétiques entre deux sous-réseaux. Les contributions magnétiques s'annulent mutuellement, ce qui donne lieu à une aimantation globale nulle. Parmi les exemples : l'alliage FeMn ou l'oxyde NiO.

c- Ferrimagnétisme : Dans les matériaux ferrimagnétiques, les spins sont également orientés de manière antiparallèle entre deux sous-réseaux, mais les moments magnétiques ne sont pas de même intensité. Ainsi, la compensation n'est pas totale, ce qui génère une aimantation résiduelle importante, surtout en dessous de la température de Néel [8]. On retrouve ce comportement dans des composés comme Fe_3O_4 ou $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

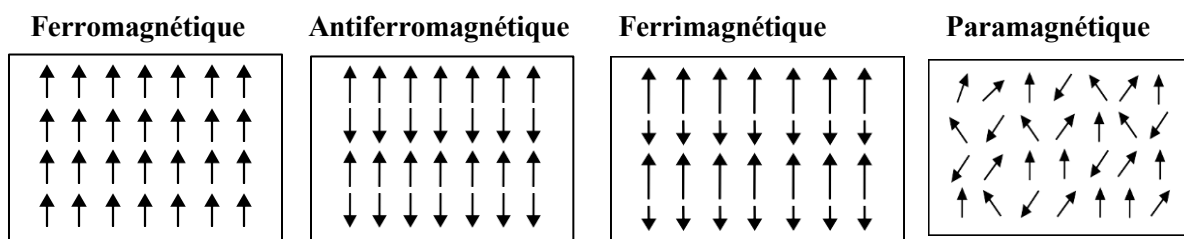


Fig. (I.6): Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme.

I.4 Les propriétés optiques des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs ternaires présentent des propriétés optiques remarquables, principalement dues à leur structure électronique modulable. En effet, nous avons étudié plusieurs paramètres optiques tels que :

I.4.1 Constante diélectrique des semi-conducteurs

La constante diélectrique d'un matériau, notée généralement ϵ_r , est une grandeur sans dimension qui caractérise la capacité d'un matériau à se polariser sous l'effet d'un champ électrique externe. Elle mesure également l'atténuation du champ électrique à l'intérieur du matériau par rapport au vide $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$. Pour le vide : $\epsilon_r = 1$.

- Généralement cette constante est un nombre complexe : $\epsilon_r = \epsilon_1 + i \epsilon_2$
- Pour les matériaux : $\epsilon_r > 1$ (sauf certains cas particuliers comme les métaux ou les plasmas).
- Plus ϵ_r est élevé, plus le matériau peut stocker de l'énergie électrostatique et réduire le champ électrique en son sein.

- si ϵ relativement élevée, réduit les interactions coulombiennes entre porteurs, améliorant la mobilité électronique.

- ϵ détermine l'indice de réfraction ($n \approx \epsilon^{1/2}$) et l'atténuation du champ électrique dans les dispositifs optoélectroniques.

I.4.2 Indice de réfraction des semi-conducteurs

L'indice de réfraction (noté souvent n) est une grandeur physique qui mesure la vitesse de la lumière dans un milieu donné par rapport à sa vitesse dans le vide.

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (\text{I. 1})$$

Pour les matériaux non magnétiques on prend la perméabilité relative μ_r généralement égale à 1. Donc on peut exprimer n par : $n = \sqrt{\epsilon_r}$

I.4.3 Coefficient d'absorption des semi-conducteurs

Le coefficient d'absorption d'un matériau, souvent noté α , décrit à quelle vitesse une onde électromagnétique (comme la lumière) est atténuée lorsqu'elle traverse un matériau. Plus α est grand, plus la lumière est absorbée rapidement.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{I. 2})$$

Avec I_0 : intensité initiale, x : distance parcourue dans le matériau et α : coefficient d'absorption (en m^{-1}).

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité et procédure de la simulation

II.1 Introduction

L'investigation des propriétés physiques des solides est l'un des principaux objectifs de la théorie quantique en se basant sur leurs constituants microscopiques, tels que les électrons et les noyaux. La description ou la prédiction de ces propriétés de ces particules en interactions, présents dans la matière solide, est possible grâce à la structure microscopique. Pour saisir les liens entre ces interactions, il a été démontré que la mécanique classique est insuffisante. La résolution de l'équation de Schrödinger est au cœur de la mécanique quantique, ce qui en fait un outil essentiel.

Un des principaux enjeux de la physique des matériaux solides, qui pose une difficulté spécifique aux physiciens des matériaux, réside dans la compréhension de l'interaction des molécules qui composent les cristaux, en d'autres termes, l'étude des interactions entre les électrons et les ions dans le système, ce qui constitue le fondement pour comprendre et utiliser les diverses propriétés physiques des matériaux. L'estimation des propriétés de l'état fondamental est très difficile pour un système composé de N particules dans un cristal, car dans ces matériaux, les noyaux et les électrons interagissant électriquement (interaction noyau-noyau, électron-noyau, électron-électron). Ainsi, la résolution numérique de l'équation de Schrödinger devient ardue, ce qui a conduit à la proposition de diverses approximations. La méthode DFT, développée par Hohenberg et Kohn, est l'une des méthodes les plus performantes pour étudier les propriétés des matériaux solides. Elle permet de transformer un problème quantique à N corps en une formulation basée exclusivement sur la densité électronique.

Ce chapitre est dédié à l'exploration des principes fondamentaux de la (DFT), qui découle de la théorie développée par Hohenberg et Kohn, présentée dans la section théorique. Nous introduirons ensuite les équations de Kohn-Sham, en détaillant les méthodes approximatives utilisées dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger et pour estimer les potentiels d'échange et de corrélation.

II.2 L'équation de Schrödinger

Les solides résultent de l'assemblage de particules fondamentales : des noyaux chargés positivement, appelés ions, et des électrons légers portant une charge négative. La tâche principale consiste à déterminer les propriétés de ces particules, à la fois les ions et les électrons, en se fondant sur les principes de la mécanique quantique, en recourant à l'équation de Schrödinger [7].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{II. 1}$$

Dans la quelles :

- E : l'énergie totale du système.
- Ψ : fonction d'onde totale du crystal.
- \hat{H} : l'opérateur Hamiltonien du système qui prend en compte toutes les formes d'énergies impliquées dans le système

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II. 2})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_a} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} \quad (\text{II. 3})$$

- L'énergie cinétique des N noyaux.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (\text{II. 4})$$

- L'énergie cinétique des M électrons.

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 5})$$

- L'interaction coulombienne attractive noyau-électron.

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 6})$$

- L'interaction coulombienne répulsive électron-électron.

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 7})$$

- L'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.

Donc, L'hamiltonien exact du cristal est défini comme ceci :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 8})$$

La solution exacte de l'équation de Schrödinger (II.1) associée à l'Hamiltonien (II.8) n'est trouvée que pour des systèmes simples, tels que les atomes hydrogénoïdes ou la molécule H_2^+ [8]

qui ne contiennent qu'un seul électron. Pour tous les autres systèmes, Il devient crucial de reformuler le problème en recourant à des théorèmes et des approximations appropriées.

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé en 1927 une approximation qui suggère une simplification de l'équation de Schrödinger [9]. Elle repose sur la séparation des mouvements des électrons et des noyaux en tenant compte de la différence significative entre leurs masses : la masse de l'électron étant beaucoup Inférieure à celle du noyau, tandis que la vitesse des électrons est bien plus élevée que celle des noyaux. Par conséquent, il est possible d'ignorer l'énergie cinétique des noyaux T_n et prendre en compte, comme un paramètre constant, Les interactions au sein des noyaux. Par conséquent, l'Hamiltonien total du système devient celui des électrons H_e

$$H_e = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{II. 9})$$

L'équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 10})$$

Le problème maintenant consiste à rechercher les valeurs et fonctions propres uniquement pour les électrons, c'est-à-dire résoudre l'équation suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II. 11})$$

Cette approximation, à elle seule, n'est pas suffisant pour résolution l'équation de Schrödinger en raison des interactions complexes entre électrons. Plusieurs approches existent pour trouver la solution de cette équation, y compris la méthode de Hartree et la méthode Hartree-Fock, qui reposent sur l'interaction des électrons libres avec les noyaux. Ces théories sont couramment employées en chimie quantique, mais elles offrent des résultats moins précis pour les matériaux solides. C'est pourquoi une méthode plus avancée et plus précise, la (DFT), a été développée.

II.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1928, les chercheurs Hartree et Fock ont introduit cette approximation [10]. L'astrophysicien Britannique Hartree a développé le premier modèle quantique pour décrire les atomes à électrons multiples, et quelques années plus tard, en 1930, Fock a amélioré ce modèle, créant ainsi le modèle de l'électron indépendant. Dans ce modèle, chaque électron se déplace indépendamment dans le champ moyen généré par les noyaux et les autres électrons. Ce qui permet de simplifier le problème complexe des nombreux électrons en un problème d'un seul électron. Ainsi, la fonction d'onde totale du système est donnée par le produit des fonctions d'onde de chaque électron, de la manière suivante :

$$\Psi_e(r_1, r_2 \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_e(r_i) \quad (\text{II. 12})$$

Pour chaque état électronique, l'énergie totale du système est écrite comme la somme des énergies correspondantes :

$$E = \sum E_i \quad ; \quad H = \sum_i H_i \quad (\text{II. 13})$$

Pour l'atome à un seul électron, l'équation de Schrödinger écrit de la manière suivante :

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II. 14})$$

H_i Représente l'Hamiltonien propre à l'atome à un seul électron

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{ext}}(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II. 15})$$

$$V_i(r_i) = \int \frac{\rho(\hat{r})}{|r - \hat{r}|} d^3\hat{r} \quad (\text{II. 16})$$

$$\rho(\hat{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} |\Psi_j(\hat{r})|^2 \quad (\text{II. 17})$$

Nous trouvons une équation appelée l'équation de Hartree, qui s'exprime comme suit

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_{\text{ex}}(r) \Psi_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{|\Psi_j(\hat{r})|^2}{|r - \hat{r}|} d^3\hat{r} \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II. 18})$$

La fonction d'onde devient la somme des termes sous forme de déterminant de Slater [11].

$$\Psi_e(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_{N_e}\sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1)\psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \psi_2(r_1\sigma_1)\psi_2(r_2\sigma_2) & & \psi_2(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{N_e}(r_1\sigma_1)\psi_{N_e}(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_{N_e}(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.19})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation.

L'approximation Hartree-Fock prend en compte les interactions entre les électrons et les noyaux de manière plus précise (en améliorant la fonction d'onde multi particulaire, connue sous le nom d'interaction de configuration (CI), qui exprime la fonction d'onde Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants). Hartree et Fock cherchent à résoudre l'équation de Schrödinger de manière numérique avec une grande précision. Cependant, dans cette approximation, le nombre de configurations croît de façon significative à mesure que le nombre d'électrons croît ce qui signifie qu'il est possible de calculer avec une grande précision les systèmes contenant un nombre relativement faible d'électrons [12]. C'est la principale motivation derrière le développement et l'utilisation de la théorie de la densité fonctionnelle, qui résout l'équation de Schrödinger en fonction de la densité électronique, plutôt que de la fonction d'onde.

II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de densité

II.5.1 Introduction

Suite à la formulation des lois de la mécanique quantique en 1927, Thomas et Fermi ont proposé une expression de l'énergie totale basée sur la densité [14,13]. Ce modèle, fondé sur une approche statistique pour approcher la distribution des électrons autour des noyaux atomiques, a permis d'initier l'idée de calculer l'énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Cependant, il a montré ses limites, car il ne prenait pas en compte les corrélations entre les électrons, ce qui a conduit à des résultats insatisfaisants. Grâce aux théories fondamentales de Hohenberg et Kohn en 1964 [15], après plusieurs décennies de travaux, la théorie de la densité fonctionnelle a vu le jour, qui ont démontré la possibilité d'employer la densité afin de déterminer les propriétés du système. Cependant, cette théorie n'a été pleinement réalisée qu'après que Kohn ait poursuivi ses recherches et proposé une application pratique dans les équations de Kohn et Sham en 1965 [14].

Le principal objectif de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde électronique multi particulaire (utilisée Au sein de la théorie de Fock-Hartree) par la densité électronique, qui devient ainsi la quantité centrale pour les calculs. Cette approche est plus

simple à traiter mathématiquement, car elle ne dépend que d'une 3 variable, contrairement à la fonction d'onde électronique multi particulaire qui nécessite (3N variables).

Dans la théorie de la densité fonctionnelle, la densité électronique permet l'interaction entre les différentes propriétés clés de l'état du système de particules.

II.5.2 La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi

Dans la DFT, La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la variable principale. Elle représente la probabilité de présence de N électrons dans un élément de volume d^3r pour un système composé de N particules, et elle dépend uniquement des coordonnées spatiales (x, y, z) dans l'espace tridimensionnel.

L'opérateur de densité électronique est défini par la relation suivante :

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N |\phi_i \rangle \langle \phi_i| \quad (\text{II. 20})$$

Elle peut être exprimée comme étant mesurable et ne peut être observée qu'en fonction des coordonnées spatiales.

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

Le nombre total d'électrons peut être obtenu en intégrant la densité électronique par rapport aux variables spatiales :

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N \quad (\text{II. 22})$$

La probabilité de densité électronique possède deux propriétés fondamentales :

$$\rho(\mathbf{r}) = 0; \rho(\mathbf{r}) \geq 0$$

C'est en 1927 que Thomas et Fermi ont établi une relation pour l'énergie totale d'un gaz d'électrons homogène, dépendant de la densité électronique connus pour un gaz homogène [16], en effectuant plusieurs divisions de la zone de Brillouin. Il s'agit d'une approximation locale qui ne tient pas compte la corrélation entre les électrons, en raison de lors de la dernière division, la densité électronique est considérée comme constante dans chaque région divisée de la zone de Brillouin.

La formule de l'énergie totale du système s'exprime comme suit :

$$T(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II. 23})$$

La théorie de Thomas-Fermi, basée sur une approximation locale de la densité électronique, ne considère pas les interactions entre les électrons. Ce modèle a toutefois été enrichi par des corrections tenant compte d'autres effets tels que :

- L'effet d'échange proposé par Dirac [17] :

$$E_{\text{TFD}}(\rho) = E_{\text{TF}}(\rho) - C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II. 24})$$

- L'effet de corrélation proposé par Wigner (Wigner)

$$E_c(\rho) = -a \int \frac{\rho^{4/3}(\vec{r})}{b + \rho^{1/3}(\vec{r})} d^3r \quad (\text{II. 25})$$

La densité électronique est considérée comme adéquate pour évaluer complètement les propriétés du système atomique. C'est pourquoi plusieurs tentatives ont été proposées pour créer des formulations quantiques basées sur cette quantité. Ainsi, Hohenberg et Kohn ont été les premiers à proposer des hypothèses précises (sans aucune approximation), énoncées sous forme de deux théorèmes.

II.5.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les formalismes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur les deux théories proposées par Hohenberg et Kohn [15] :

- ❖ Le premier théorème :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn repose sur la prise de l'énergie totale d'un système d'électrons interagissant en tant que fonction exclusive de la densité électronique, en présence d'un potentiel externe résultant des noyaux (potentiel nucléaire), de sorte que :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II. 26})$$

La fonctionnelle de l'énergie est décrite par :

$$E = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{II. 27})$$

Où H est l'Hamiltonien du système électronique en présence d'un potentiel externe V_{ext} .

L'énergie totale de l'état fondamental du système est décrite par :

$$E = E(\rho) = \langle \Psi[\rho] | T_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{II. 28})$$

$$E(\rho) = F_{H,K}[\rho] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 29})$$

$$F_{H,K}[\rho] = T_e + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{II. 30})$$

Où $F_{H,K}$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

❖ Le deuxième théorème :

Dans cette théorème, Hohenberg et Kohn ont montré que la densité réelle de l'état fondamental correspond au minimum de l'énergie totale du système, c'est-à-dire la densité de l'état fondamental des particules uniquement. Toutes les propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles de la densité électronique comme suit :

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$$

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, si nous pouvons former la fonctionnelle, il devient facile de déterminer l'état fondamental du système sous un potentiel extérieur donné. Cependant, en réalité, il n'est pas possible de trouver une expression analytique pour la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique pour un système composé de N électrons interagissant.

II.5.4 Les équations de Kohn-Sham

Les théories de Hohenberg et Kohn ont également proposé une approche théorique qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique en tant que variable principale dans un système multi-électrons, à travers une fonctionnelle $F_{H,K}$. Il est ainsi envisageable d'obtenir la valeur de l'énergie fondamentale qui correspond à la densité électronique en utilisant le principe de variation. Cependant, en réalité, il n'est pas possible de trouver une expression analytique pour cette fonctionnelle dans un système composé de N électrons en interaction.

Kohn et Sham ont abordé ce problème sous un autre angle [14] (suivant une approche similaire à celle de Hartree), en proposant en 1965 une méthode permettant de surmonter cette

difficulté en utilisant un système effectif d'électrons non interactifs soumis à des potentiels externes effectifs V_{eff} de manière à ce qu'ils aient une densité électronique identique à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 31})$$

Selon la première théorie, la fonctionnelle de l'énergie est exprimée par :

$$E = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{II. 32})$$

Selon la deuxième théorie, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est :

$$E = \underbrace{\langle \Psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho] \rangle}_{F_{H,K}[\rho] + \int \hat{V}_{ext} \rho(r) dr} + \langle \Psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{II. 33})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E_e des électrons et l'énergie de Hartree-Fock $E_{H,F}$ est donnée par :

$$E_e = T + V \quad (\text{II. 34})$$

$$E_{H,F} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (\text{II. 35})$$

Où

- T : l'énergie cinétique des particules en interaction.
- V : le potentiel d'interaction électron-électron.
- T_0 : l'énergie cinétique des électrons sans effets externes.
- V_H : le potentiel de Hartree.
- V_x : le potentiel d'échange des électrons.

En soustrayant l'équation (II. 35) de l'équation (II. 34) , on obtient la fonctionnelle du potentiel de corrélation.

$$V_c = T - T_0$$

Il est évident que la fonctionnelle de Hartree est définie par :

$$E_H = T_0 + V_H$$

Le potentiel d'échange des électrons peut être défini par :

$$V_x = V - V_H$$

En utilisant ces résultats, il est possible de reformuler la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{H,K}$ comme suit :

$$\begin{aligned}
 F_{H,K} &= T + V + T_0 - T_0 \\
 &= V + T_0 + \underbrace{T - T_0}_{V_C} \\
 &= V + T_0 + V_C + V_H - V_H \\
 &= T_0 + V_H + V_C + \underbrace{V - V_H}_{V_x} \\
 &= T_0 + V_H + \underbrace{V_C + V_x}_{V_{xc}}
 \end{aligned}$$

L'équation de Kohn-Sham est :

$$H_{KS}|\Psi_i(r)\rangle = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)}{V_{eff}(r)} \right) |\Psi_i(r)\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i(r)\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (II.36)$$

Où :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|}$$

- Le potentiel de Hartree

$$V_{ext} = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_i^{N_a} \frac{Z_i}{|r-R_j|}$$

- Le potentiel externe

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$$

- Le potentiel d'échange-corrélation

Où la somme $V_H(r) + V_{ext} + V_{xc}(r)$ représente le potentiel effectif $V_{eff}(r)$.

Représente ε_i dans l'équation (II.36) la valeur propre de l'énergie associée à l'orbitale correspondant à la fonction propre, et la densité $\rho(r)$ qui est la somme des orbitales exprimée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2 \quad (II.37)$$

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 38})$$

La densité dans ce cas s'écrit comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N \uparrow_e} |\Psi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N \downarrow_e} |\Psi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 39})$$

Où $\rho \uparrow, \rho \downarrow$ représente la densité de spin vers le bas et la densité de spin vers le haut respectivement.

L'idée de Kohn-Sham réside dans la transformation d'un système d'électrons interactifs sous le potentiel réel en un système hypothétique non réactif où les électrons se déplacent sous un potentiel de Kohn-Sham généré par une seule particule. Cela nous conduit à l'écrire en trois équations indépendantes :

L'équation de départ définit le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$$

L'équation deuxième utilise le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger à un électron afin de trouver Ψ_i .

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rightarrow \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r})$$

La troisième équation détaille la méthode permettant d'extraire la densité électronique à partir de la fonction d'onde de l'électron.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Il est impératif d'évaluer la densité électronique qui nous donne le minimum de l'énergie totale. Pour ce faire, on procède de manière itérative sur une fonction d'onde unitaire expérimentale jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie totale minimale. Cela suggère que nous sommes confrontés à un problème d'auto-cohérence.

II.5.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Un certain nombre de méthodes sont disponibles afin de résoudre les équations de Kohn et Sham. Très souvent, la méthode de variation est choisie, à travers laquelle on cherche une fonction d'onde fondamentale qui repose sur des orbitales de Kohn-Sham, comme suit :

$$\Psi_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \Psi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{II. 40})$$

Où C_p^m Ce sont les opérateurs de diffusion de la fonction d'onde est $\Psi_p^b(\vec{r})$ Ce sont les fonctions de base.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham nécessite la définition du coefficient C_p^m pour chaque orbitale occupée, de manière à ce que l'énergie totale soit minimisée. Ce procédé est appliqué aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour faciliter les calculs et, afin d'obtenir l'approximation requise, une densité initiale $\rho(r)_{in}$ est introduite dans l'équation.

$$(H - \varepsilon_i S) = C_i 0 \quad (\text{II. 41})$$

Où H est l'Hamiltonien de Kohn-Sham et S est la matrice de couverture.

Ensuite, une nouvelle densité ρ_{out} est obtenue en composant les vecteurs propres de cette équation à l'aide de la densité totale qui peut être obtenue à partir de l'équation (II. 37).

En cas de non-obtention de l'approximation appropriée, nous effectuons un mélange ρ_{in} et ρ_{out} entre les méthodes de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i$$

Où i est le degré d'itération et α est le facteur de mélange. Nous continuons la boucle itérative de cette manière jusqu'à atteindre la valeur qui satisfait la convergence requise. La **Fig (II.1)** illustre la boucle itérative SCF pour le calcul.

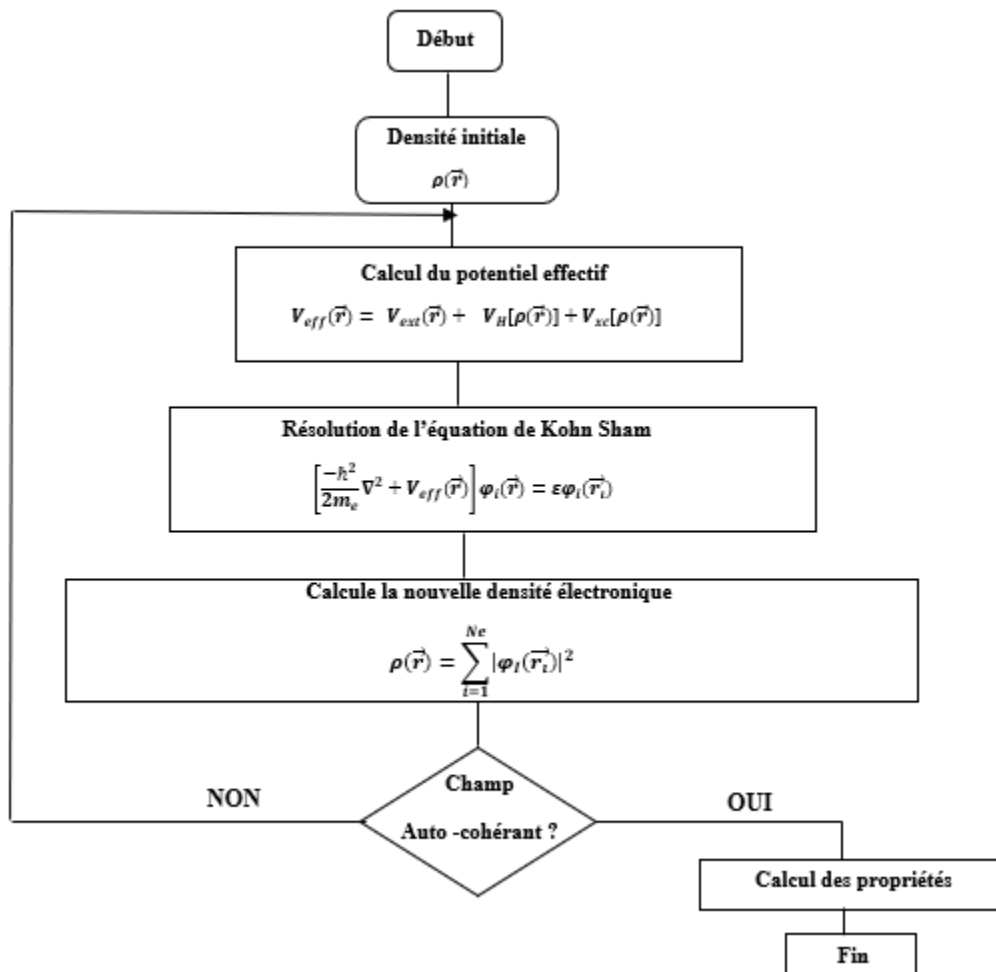


Fig. (II.1): Algorithme de résolution des équations de Kohn-Sham [18].

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est l'unique inconnue dans l'Hamiltonien de Kohn-Sham H_{KS} . Il devient donc indispensable de déterminer une formule pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui soit aussi proche que possible de l'expression exacte. Pour ce faire, diverses approximations sont proposées, La formule la plus facile est celle de l'approximation de densité locale (LDA), qui suppose que la densité d'électrons est celle d'un gaz d'électrons homogène, c'est-à-dire que la densité change graduellement en fonction de la position. Par la suite, l'approximation (LSDA) est introduite, laquelle étend le modèle LDA en intégrant l'effet du spin des électrons. Dans l'approximation (GGA), l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique et de ses dérivées, et non plus uniquement de la densité

Enfin, des approches comme le meta-GGA et d'autres approximations diverses existent pour affiner ces modèles [19].

II.6 Différents types d'approximations de la $E_{xc}[\rho]$

II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont formulé l'approximation la plus simple [14], à savoir l'approximation (LDA). Dans ce cadre, le système électronique est modélisé comme un gaz d'électrons homogènes se déplaçant sur une distribution de charges positives, de manière à ce que le système dans son ensemble reste électriquement neutre. La densité électronique dans ce système est constante à travers tout l'espace. Ce modèle est donc souvent désigné sous le nom de gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation est alors exprimée de la manière suivante [20] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II. 42})$$

Ainsi, $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, c'est-à-dire un gaz d'électrons interagissant uniformément et ayant une densité constante $\rho(r)$.

Où l'on obtient le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r\}}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II. 43})$$

De plus, le $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ se décompose en deux termes

- Un terme associé à l'échange ϵ_x
- Un terme associé à la corrélation ϵ_c comme suit :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{II. 44})$$

D'après la fonction d'échange de Dirac [26], le terme d'échange prend la forme suivante :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 45})$$

Aucune expression explicite pour la partie de corrélation ϵ_c , n'est actuellement connue. Cependant, des formulations peuvent être obtenues grâce aux simulations numériques quantiques de Monte-Carlo réalisées par Ceperley et Alder [21].

Afin d'analyser les systèmes polarisés en spin (spin haut ρ_{\uparrow} , bas ρ_{\downarrow}), la LDA peut être ajustée en divisant $\rho(\mathbf{r})$ en $\alpha\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $\beta\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ les densités de spin, de sorte que :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$$

Dans ce cas, la LDA doit être étendu à la LSDA (Approximation de Densité de Spin Locale), où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par la formule suivante [22, 23] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int [\rho(\mathbf{r})] E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II. 46})$$

Bien que la LDA soit efficace pour les systèmes où la densité électronique est relativement uniforme, comme les métaux, elle présente des limitations dans certains autres systèmes, dans lesquels :

- Les semi-conducteurs et les isolants sont souvent sous-estimés en raison des bandes interdites, qui peuvent être excitées.
- Dans les systèmes présentant une liaison excédentaire, les énergies cohésives seraient considérablement surestimées et les paramètres du réseau sous-estimés
- Les systèmes à fortes corrélations et Les systèmes magnétiques.
- Les interactions de Van der Waals ne sont pas correctement prises en compte dans le cadre de la LDA.

Perdew et al. [24-26] ont proposé l'approximation du gradient généralisé (GGA) en raison de ces limitations, et nous l'étudierons immédiatement après.

II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Selon la LDA, Comme indique dans la section précédente, E_{xc} dépend uniquement de la densité de charge locale en chaque point de l'espace. Toutefois, dans des systèmes inhomogènes, tels que les métaux de transition ou les surfaces cristallines, où la densité de charge varie fortement, cette approximation échoue fréquemment C'est ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été introduite, prenant en compte non seulement la densité locale, mais aussi le gradient de la densité de charge $\nabla\rho(\mathbf{r})$. L'expression de l'énergie d'échange-corrélation devient alors :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II. 47})$$

Où ϵ_{xc}^{GGA} Il s'agit de l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons interagissant mutuellement, caractérisé par une densité inhomogène. En tenant compte de la polarisation du spin, l'énergie d'échange et de corrélation se formule à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla_{\rho_{\uparrow}}(r), \nabla_{\rho_{\downarrow}}(r)] d^3r \quad (II. 48)$$

Les fonctionnelles d'échange-corrélation les plus couramment utilisées incluent celles proposées par Perdew-Wang (PW91) [24] et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [25]. Dans le cas de PW91, l'énergie de corrélation d'un gaz électronique uniforme dépend à la fois de la densité et de la polarisation du spin. Cependant, en 1996 Perdew, Burke et Ernzerhof ont révisé ces fonctionnelles pour les rendre plus simples, en traitant certains paramètres comme des constantes fondamentales.

I.6.3 Approximation DFT + U

Il est largement reconnu que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qu'elle soit formulée dans le cadre de la LDA ou du GGA, échoue à décrire avec précision les propriétés des systèmes fortement corrélés. Ces systèmes incluent généralement des métaux de transition ou des éléments des terres rares possédant des orbitales d ou f partiellement occupées. Prenons le cas de la GGA, qui prédit à tort que les oxydes métalliques renfermant des métaux de transition sont métalliques, avec des électrons d mobiles, à cause des orbitales d partiellement remplies. Cependant, en réalité, ces oxydes sont des isolants, et les électrons d sont fortement localisés. Pour bien modéliser ces systèmes fortement corrélés, il est nécessaire d'introduire des potentiels prenant en compte les orbitales des électrons d et f. Pour ce faire, on ajoute un terme d'interaction coulombienne de type Hubbard, qui corrige l'Hamiltonien de la DFT en tenant compte des électrons localisés autour des noyaux [27].

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (II. 49)$$

Où :

$\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui permet de déterminer le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site donné. U il s'agit du paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, représentant l'énergie nécessaire pour ajouter un électron supplémentaire à un site donné. Il est défini par la relation :

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$$

J correspond à l'énergie d'échange écrantée. Le paramètre U est influencé par l'étendue spatiale des fonctions d'onde et leur délocalisation, tandis que J représente une estimation du paramètre d'échange selon le modèle de Stoner.

La répulsion coulombienne intra-site est caractérisée par les paramètres U et J.

Au sein de la GGA+U, les électrons sont classés en deux groupes : ceux des orbitales s et p, qui sont délocalisés et bien décrits par la fonctionnelle GGA (ou LDA), et ceux des orbitales d ou f, qui sont localisés. Pour ces derniers, un terme correctif est ajouté à l'énergie totale pour modéliser l'interaction Coulombienne entre ces électrons, telle que l'interaction *d-d* ou *f-f*. Ce terme prend la forme $\frac{1}{2}U \sum \sum_{i \neq j} n_i n_j$ où n_i représente l'occupation des orbitales d ou f. Par conséquent, l'énergie totale $E^{\text{DFT+U}}$ corrigée au sein de la méthode DFT+U peut être exprimée par une formule qui intègre cet ajustement.

$$E^{\text{DFT+U}} = E^{\text{DFT}} + E_{\text{HUB}} - E_{\text{dc}} \quad (\text{II. 50})$$

Où :

- E^{DFT} Correspond au terme d'énergie de la DFT (qu'elle soit LDA ou GGA).
- E_{HUB} Est destiné à exprimer l'énergie de répulsion coulombienne des électrons corrélés à travers les paramètres de Coulomb, ainsi que les paramètres d'échange U et J.
- E_{dc} Représente le terme de double comptage utilisé pour corriger les corrélations entre les électrons d et f telles qu'elles sont également prises en compte par les approximations LDA ou GGA.
- L'énergie de la fonctionnelle DFT+U avec polarisation de spin, proposée par Dudarev et al est exprimée comme suit [28] :

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (\text{II. 51})$$

m, σ représentent les occupations atomiques des orbitales de Kohn-Sham, tel que, de manière à ce que le nombre total d'électrons soit défini pour un moment magnétique et un spin spécifiques.

Deux formulations équivalentes sont disponibles concernant le terme U en appliquant la DFT+U : L'approche de Liechtenstein [29] recourt aux paramètres U et J simultanément, alors que celle de Dudarev [28] emploie U_{eff} , qui correspond à la différence (U - J). Les paramètres

de U et J sont susceptibles d'être extraits des informations spectroscopiques expérimentales [30] ou déterminées de manière harmonieuse via une approche de réponse linéaire [31].

II.6.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

En raison des difficultés rencontrées avec les approximations qui introduisent diverses corrections sans réussir à prédire correctement le gap des semi-conducteurs et des isolants, Une version actualisée du potentiel d'échange (BJ) a été proposée en 2006 par Becke et Johnson [32], et a récemment été ajustée par Tran et Blaha [33].

Le potentiel mBJ, ou « Modified Becke-Johnson Potential » (également appelé potentiel TB pour Tran-Blaha), a été mis au point dans l'objectif de reproduire précisément la forme du potentiel d'échange, c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé. Il a été observé que l'utilisation du potentiel BJ, associé au potentiel de corrélation GGA (LDA), permettait de prédire des valeurs de gap énergétique plus précises. Le potentiel mBJ se donne alors sous cette forme

$$V_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}}(r) = cV_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 52})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad \text{est la densité des électrons.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r) \quad \text{est la densité de l'énergie cinétique.}$$

Le paramètre c est donné par l'expression suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 53})$$

Où : V_{cell} représente le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux derniers sont obtenus à partir d'un ajustement aux résultats expérimentaux.

Dans l'équation (I. 52), $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}$ représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [34], proposé pour modéliser le potentiel coulombien généré par le trou d'échange. Ce dernier est exprimé par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(R) = -\frac{1}{b_\sigma(r)}(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)}) \quad (\text{II. 54})$$

Le terme x_σ est défini à partir d'une équation non linéaire qui inclut $\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$ tandis que le terme $b_\sigma(r)$ est déterminé selon la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 55})$$

II.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec potentiel total

II.7.1 Introduction

La DFT est une méthode puissante pour aborder les problèmes à plusieurs corps. Cependant, la sélection d'une base de fonctions d'onde appropriée dans le but de résoudre les équations de Kohn-Sham Sham est crucial. Il y a différentes méthodes pour déterminer la solution de l'équation de Schrödinger, qui se différencient en fonction de la forme de potentiel appliqué et des fonctions d'onde choisies en tant que référence. Parmi ces méthodes, on peut mentionner :

- **Méthodes LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) [35]** : Ces méthodes modélisent les orbitales atomiques comme étant des produits de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales. Elles sont particulièrement adaptées pour étudier les métaux de transition.
- **Méthodes (OPW) (ondes planes orthogonalisées)** et leurs variantes, développées par Herring [36] : Ces méthodes reposent sur un principe d'orthogonalisation dérivé du théorème d'annulation de Philips [37]. Permettant de séparer les potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà de ce cœur. Elles sont particulièrement efficaces pour traiter les bandes de conduction de type " s-p " des métaux simples.
- **Méthodes APW (ondes planes augmentées) [38]** : Ces méthodes sont basées sur le principe du potentiel "Muffin-tin" qui présente une symétrie sphérique et permet de décrire le potentiel de manière efficace.
- **Méthodes linéarisées** développées par Andersen [39], telles que les LAPW (ondes planes augmentées linéarisées), les LMTO (orbitales Muffin-tin linéarisées) et la méthode FB-LAPW (Full potentiel linearized Augmented Plane Wave) [40] : Ces méthodes visent à optimiser le temps de calcul en linéarisant les fonctions d'onde, ce qui permet des gains significatifs en termes d'efficacité numérique.

II.7.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) (Slater1964)

En 1937, Slater a introduit la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) [38]. Le principe fondamental de cette approximation repose sur l'idée que les électrons les plus éloignés du noyau peuvent être traités comme des particules libres, ce qui permet de les décrire efficacement à l'aide d'ondes planes. En revanche, près du noyau atomique, les électrons agissent comme s'ils étaient dans un atome isolé. La méthode APW divise l'espace en deux types de régions, comme montré dans la **Fig (II.2)** :

- La région interne, appelée Muffin-tin (MT), est constituée de sphères atomiques de rayon R_α , qui entourent les noyaux sans se chevaucher, le potentiel présente une symétrie sphérique, et les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont appliquées.
- La région située à l'extérieur de ces sphères est désignée sous le nom de région interstitielle (I).

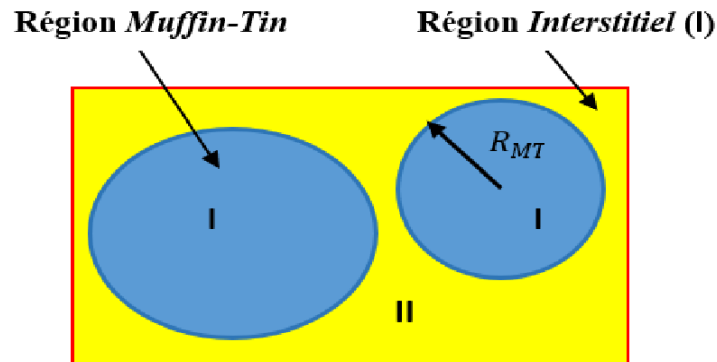


Fig. (II.2): Division de la cellule unitaire, de la région interstitielle et des régions sphériques.

Les deux régions, sphériques et interstitielles, les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_I(r)$ respectivement sont définies comme suit :

$$\varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad \text{où } r < R_\alpha \quad (\text{II. 56})$$

$$\varphi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad \text{où } r > R_\alpha \quad (\text{II. 57})$$

Où : Les coefficients A_{lm} correspondent au développement en harmoniques sphériques, C_G représente un coefficient du développement en ondes planes, défini selon le principe variationnel de Rayleigh-Ritz [41], Ω représente le volume de la sphère Muffin-tin, tandis que Y_{lm} indique la position en coordonnées polaires à l'intérieur de cette sphère. Le vecteur

d'onde K se trouve dans la première zone de Brillouin irréductible, tandis que G désigne le vecteur du réseau réciproque. La fonction $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger associée à l'énergie E_l qui peut être exprimée comme suit :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l = 0 \quad (\text{II. 58})$$

Le potentiel Muffin-tin est désigné par $V(r)$ tandis que E_l représente l'énergie de linéarisation.

L'équation (II. 58), sont automatiquement orthogonales à tous les états propres du cœur, bien que cette orthogonalité disparaisse aux limites de la sphère [42] Comme l'indique l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 59})$$

Où :

Les fonctions radiales U_1 et U_2 correspondent respectivement aux solutions pour les énergies E_1 et E_2 . Le chevauchement est défini à partir de l'équation (I.59) et est obtenu en l'intégrant par parties. Dans cette approche, Slater a proposé l'approximation Muffin-tin (MT) pour modéliser le potentiel cristallin. Il a justifié le choix de ces fonctions [42-45] en montrant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsqu'un potentiel constant est présent, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation est particulièrement efficace pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais devient de moins en moins précise à mesure que la symétrie du matériau diminue.

Afin de garantir la continuité à la surface de la sphère MT dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} doivent être réécrits en fonction des coefficients C_G des ondes planes présentes dans les régions interstitielles. Après avoir réalisé certains calculs algébriques, ces coefficients s'écrivent comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_{Gj_l} (|k + G| R_\alpha) Y_{lm}(k + G) \quad (\text{II. 60})$$

Où : R correspond au rayon de la sphère, tandis que MT le centre de la sphère est pris comme origine. j_l Désigne la fonction de Bessel.

La méthode APW repose sur l'utilisation d'ondes planes C_G et des paramètres d'énergie E_l qui agissent comme coefficients variationnels. Les coefficients A_{lm} Sont dérivés de ces

derniers. Les fonctions individuelles, indexées par G , correspondent à des ondes planes dans la région interstitielle et à des fonctions radiales dans les sphères, ce qui permet de générer des ondes planes augmentées. Cette méthode est particulièrement efficace pour les systèmes simples avec peu de valeurs propres. Cependant, elle présente des limitations, notamment le problème de l'asymptote, où l'absence de liberté variationnelle liée à la fixation de E_l empêche l'obtention des bandes d'énergie via une diagonalisation unique. Pour faire face ces défis, diverses améliorations ont été proposées, telles que celles d'Andersen [39] et de Koelling [46].

II.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW, introduite par Andersen en 1975 [39, 47], Cette méthode est parmi les plus précises dans le but de résoudre les équations de Kohn-Sham. Il s'agit d'une amélioration majeure de la méthode (APW), où les fonctions de base dans la région de la sphère Muffin-Tin (MT) sont exprimées comme une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces fonctions doivent respecter une condition particulière pour assurer la cohérence de la méthode.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 61})$$

Où :

Les fonctions $U_l(r)$ Ont la même définition que celle de la méthode APW, selon l'équation (II. 59), Les coefficients B_{lm} ont les mêmes caractéristiques que les coefficients A_{lm} et correspondent à la fonction $U_l(r)$, où $\dot{U}_l(r)$ et Y_{lm} doivent satisfaire au critère suivant :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 62})$$

Dans le cadre de la méthode LAPW, les fonctions sont des ondes planes dans les régions interstitielles, comme c'est le cas dans la méthode APW. Toutefois, à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont plus appropriées que les fonctions APW. En effet, l'intégration de la dérivée de la fonction radiale améliore la flexibilité de la base, permettant ainsi de décrire plus précisément les bandes de valence sur une large gamme d'énergies. Cela offre une plus grande liberté variationnelle en comparaison avec la méthode APW.

II.7.4 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Dans le cadre de la méthode FP-LAPW [40,48], aucune approximation n'est utilisée pour décrire le potentiel ou la densité de charge. Ceux-ci sont développés en harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Grâce à cette méthode, la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT est assurée et développé selon l'expression suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \\ \sum_{K} V_K e^{iKr} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 63})$$

De la même façon, la densité de charge prend la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{K} \rho_K e^{iKr} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 64})$$

Cette procédure entraîne une perte de précision comparativement à la méthode APW, qui représente les fonctions d'onde avec une grande exactitude. En revanche, la méthode FP-LAPW introduit une erreur dans ces fonctions. L'un des principaux défis de la méthode FP-LAPW réside dans le traitement des états intermédiaires, qui se trouvent entre les états de valence et les états de cœur. Pour surmonter cette difficulté, deux solutions peuvent être envisagées :

- a. L'emploi de fenêtres d'énergie multiples.
- b. L'adoption d'une expansion orbitale locale.

a) Les fenêtres d'énergie multiple

Afin de résoudre la problématique des états semi-cœur, la méthode la plus couramment employée consiste à segmenter le spectre d'énergie en fenêtres, chaque fenêtre correspondant à une énergie E_l [49]. Cette méthode permet de séparer l'état de valence de l'état semi-cœur, où un ensemble E_l est sélectionné. Pour chaque fenêtre, en vue de gérer les états qui y correspondent, Cela rend possible la réalisation de deux calculs LAPW séparés en utilisant le même potentiel, comme illustré dans la *Fig II.3*.

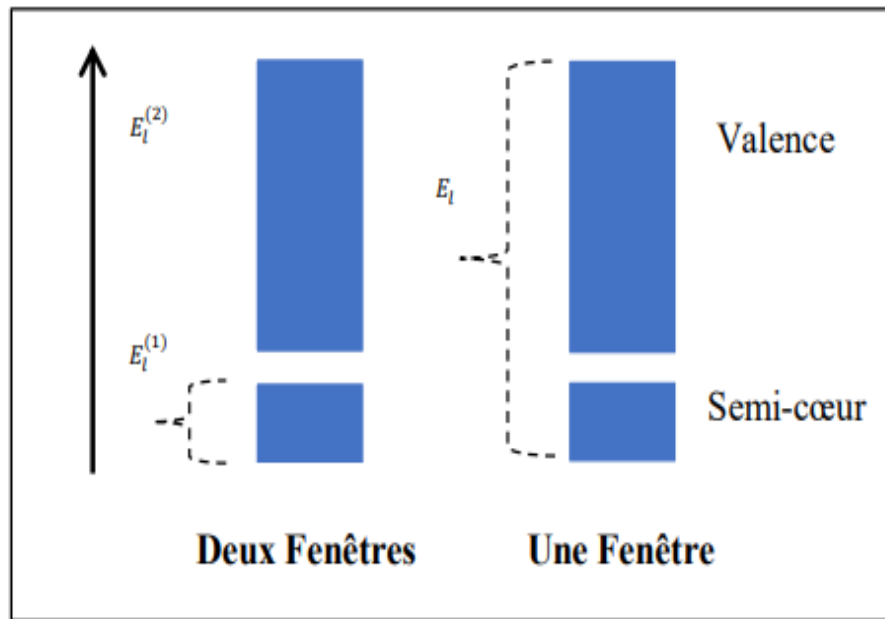


Fig. (II.3): Fenêtres avec un état semi-cœur

b) Développement en orbitales locale (La méthode LAPW+LO)

Cette approche alternative a été proposée pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh en 1991 [50]. Il a apporté une modification à cette méthode en incorporant des orbitales locales, notées « LO » à la base, sans accroître l'énergie de cutoff des ondes planes. Des orbitales locales (LO) exprimées par l'équation (II. 65).

$$\varphi = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 65})$$

Les coefficients C_{lm} ont une caractéristique similaire à celle des coefficients A_{lm} et B_{lm} . Des démonstrations ont montré que cette modification contribue à réduire l'erreur dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.8 Code WIEN2K

WIEN2K [51, 52] représente un logiciel de la (DFT), exploitant la méthode FP-LAPW, créé en 1990 au sein du groupe Blaha, Schwartz et Luitz à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le logiciel est proposé avec une licence disponible à l'achat, utilisable aussi bien à des fins académiques qu'industrielles [53]. Programmé en FORTRAN, WIEN2K fonctionne sur des systèmes d'exploitation de type Unix et utilise un script C-shell pour l'intégration. Bien que d'autres logiciels DFT comme VASP,

Quantum Espresso ou Abinit existent, Il permet de traiter efficacement divers systèmes, tels que les supraconducteurs à haute température [52], les minéraux [54], les surfaces des métaux de transition [55], les oxydes non ferromagnétiques, et le gradient du champ électrique [56, 57].

Il convient de décrire brièvement la structure fondamentale de WIEN2K, bien que nous nous efforcions de ne pas trop nous écarter du sujet principal de ce travail. Le calcul dans WIEN2K se déroule en quatre étapes principales.

Insertion de paramètre atomiques : Dans cette première étape, il est nécessaire de remplir un fichier d'entrée intitulé case.struct (le nom du matériau. Struct) avec les données atomiques suivantes :

- Le type de réseau cristallin.
- Les paramètres de la maille du réseaux (a, b et c en unités Bohr ou Å).
- Les angles cristallins (α , β et γ).
- Le groupe d'espace.
- Les positions atomiques à dans de la cellule (x, y et z).
- Les rayons de muffin-tin (RMT), exprimés en unités atomiques (rayon de Bohr).

L'initialisation : Cette étape consiste à utiliser la commande `init_lapw`, afin de définir la géométrie du matériau, les symétries, les densités initiales et le nombre de points spéciaux pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. Toutes ces opérations sont effectuées à travers une série de programmes [58].

- **NN :** Ce programme calcule les distances entre les voisins les plus proches, permettant ainsi de déterminer le rayon atomique de la sphere et de virifier l'absence de chauvauchement entre les spheres muffin-tin. Le fichier généré par ce programme porte cas.output nn.
- **SGROUP :** Ce programme calcule le groupe d'espace de la structure presente dans le fichier cas.struct, ainsi que les groupes ponctuels des sites non équivalents. Un fichier structurel est ensuite généré, contenant le type de réseau correspondant, et est nommé cas.struct-sgroup.
- **SYMMETRY :** Ce programme effectue plusieurs opérations, il génère les opérations de symétrie du groupe spatial et les sauvegarde dans case.struct_st, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques, individuels et extrait les nombres quantiques (l, m) des harmoniques sphériques. Ces derniers sont ensuite sauvegardés dans case.in2_st.
- **LSTART :** Ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour chaque élément présent et génère les densités atomiques utilisées par DSTART,

définissant ainsi la prise en compte des orbitales dans les calculs de la structure de bande.

- **KGEN** : Ce programme permet de créer une k-mesh dans la région irréductible de la 1ère Z.B. Le nombre des points K dans l'ensemble de la première zone de Brillouin. Dans le fichier case.klist, on peut trouver cette mesh.
- **DSTART** : Ce programme crée une densité initiale pour le cycle SCF (Self-Consistent Field) en superposant les densités atomiques générées dans LSTART. Les informations correspondantes sont enregistrées dans le fichier case.clmsum. Cependant, pour les systèmes polarisés en spin, il est nécessaire de spécifier DSTART avec les commandes -up (-dn) pour générer respectivement les fichiers case.clmup (dn) .

Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : Une fois l'initialisation effectuée, le cycle SCF est activé en utilisant la commande run_lapw, ou runsp_lapw pour les systèmes polarisés en spin. Au cours de ce calcul, en respectant un critère de convergence fondé sur l'énergie, la densité de charge et la force. Les sous-programmes utilisés pour ce calcul sont les suivants :

- **LAPW0** : ce programme calcule le potentiel totale, le potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} , en se basant sur la densité d'électrons totale.
- **ORB** : exécuter uniquement dans le cadre de la méthode DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), ce programme permet de déterminer un potentiel dépendant des orbitales atomiques.
- **LAPW1** : Ce programme réalise, via diagonalisation, le calcul des bandes de valence, ainsi que la détermination des valeurs propres et des vecteurs propres correspondants.
- **LAPW2** : Il évalue, à partir des vecteurs propres obtenus, le niveau de Fermi et les densités de valence dans chaque sphère, représentées par des harmoniques sphériques, ainsi que dans la région interstitielle, représentée par une série de Fourier
- **LCORE** : Il détermine les états du cœur ainsi que les densités à l'intérieur des sphères MT.
- **MIXER** : Il détermine la nouvelle densité électronique en combinant les densités d'entrée et de sortie. Après avoir terminé le calcul auto-cohérent

II.9 Conclusion

Ce chapitre fournit une vue d'ensemble des concepts clés de la simulation moléculaire ab initio, essentiels à la compréhension des calculs réalisés dans cette étude. Nous avons débuté en offrant une vue d'ensemble des deux modèles fondamentaux en chimie quantique : celui de

Chapitre II La théorie de la fonctionnelle de la densité et procédure de la simulation

Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer et celui de Kohn-Sham dans la théorie fonctionnelle de la densité, Nous avons aussi discuté des approximations LDA et GGA, ainsi que leurs variantes, utilisées pour évaluer l'énergie d'échange-corrélation. Ensuite, nous avons détaillé les bases nécessaires pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Le but de cette section est de familiariser le lecteur avec les défis du domaine et les approches pour les résoudre. Enfin, la dernière partie est dédiée à la présentation du code WIEN2K.

Chapitre III

Etude des propriétés physiques du composé



III.1 Introduction

Les composés de type olivine contenant du fer et des chalcogénures tels que Se et Te présentent de bonnes performances thermoélectriques. Les propriétés physiques du composé Fe_2SnSe_4 ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre [59]. Par ailleurs, Quintero et ses collaborateurs [4] ont documenté le comportement ferromagnétique du Fe_2SnSe_4 , ce qui constitue l'une des rares publications disponibles sur ce sujet.

Cependant, aucune étude complète n'a encore été réalisée, et les informations cristallographiques disponibles restent limitées. La structure cristalline du composé magnétique ternaire Fe_2SnSe_4 a été raffinée à l'aide de la méthode de Rietveld appliquée aux données de diffraction des rayons X. Le matériau a été synthétisé par la technique de fusion et de recuit, aboutissant à une cristallisation selon la structure de type olivine, appartenant au groupe d'espace orthorhombique $Pnma$ [59]. Ce composé fait partie de la famille des semi-conducteurs $\text{II}_2\text{-IV-VI}_4$ et présente une structure de type olivine.

L'analyse structurale de l'échantillon a révélé que Fe_2SnSe_4 possède les paramètres de maille suivants : $a = 13,2019 \text{ \AA}$, $b = 7,6746 \text{ \AA}$, $c = 6,3572 \text{ \AA}$, volume de la cellule : $V = 644,11 \text{ \AA}^3$.

La maille unitaire de Fe_2SnSe_4 contient 56 atomes, ce qui équivaut à huit formules unitaires ($8 \text{ Fe}_2\text{SnSe}_4$). La cellule conventionnelle est composée de 32 anions Se, 16 cations Fe et 8 cations Sn, positionnés sur les positions de Wyckoff.

La *Fig. (III. 1)* illustre le schéma de la maille unitaire de Fe_2SnSe_4 , en mettant en évidence la coordination octaédrique et tétraédrique autour des cations. La structure présente un empilement compact hexagonal des anions Se^{2-} , avec les cations Fe^{2+} occupant la moitié des sites octaédriques, tandis que les cations Sn^{4+} occupent un huitième des sites tétraédriques.

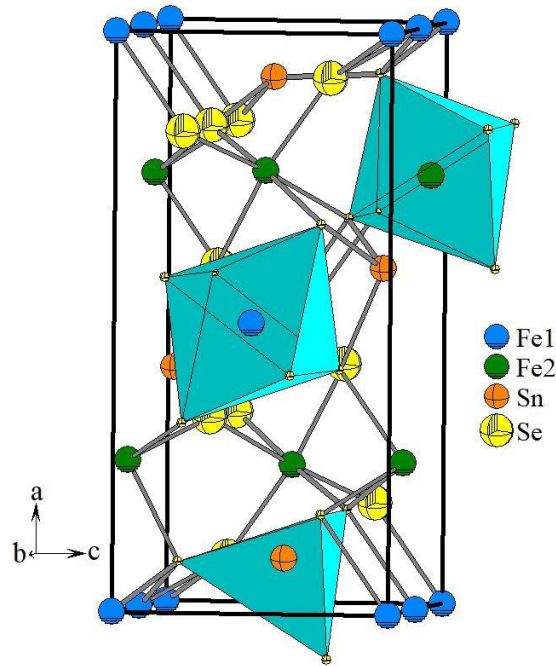


Fig. (III.1): Schéma de la maille unitaire dans le plan ac du composé de type olivine Fe_2SnSe_4 , ($Pnma$), montrant les octaèdres FeSe_6 et les tétraèdres SnSe_4 [59].

Tableau (III.1): Coordonnées atomiques, facteurs d'occupation et paramètres géométriques (\AA) pour Fe_2SnSe_4 .

Atom	Ox.	Site	X	Y	Z
Fe1	+2	$4a$	0	0	0
Fe2	+2	$4c$	0.242(1)	$\frac{1}{4}$	0.503(1)
Sn	+4	$4c$	0.407(1)	$\frac{1}{4}$	0.073(1)
Se1	-2	$8d$	0.328(1)	0.008(1)	0.253(1)
Se2	-2	$4c$	0.416(2)	$\frac{1}{4}$	0.688(2)
Se3	-2	$4c$	0.583(2)	$\frac{1}{4}$	0.247(1)

Cette étude vise à élucider les caractéristiques fondamentales du Fe_2SnSe_4 en examinant ses propriétés multiples. Jusqu'à présent, aucune étude *ab initio* n'a été menée sur les propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques de ce composé.

III.2 Détail de calcul

Les calculs présentés dans ce travail ont été réalisés avec le code WIEN2K [60], qui est fondé sur la (DFT) et repose sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisant un potentiel total [61], dans le cadre de la méthode FP-LAPW, la description précise des propriétés physiques de nos composés repose sur la détermination de l'état

fondamental de l'énergie, autrement dit l'énergie minimale du système. Les équations de Kohn et Sham ont été résolues grâce à des calculs auto-cohérents, permettant ainsi de déterminer l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire du cristal. Les paramètres structurels, tels que le paramètre de réseau α , la compressibilité B et sa dérivée B_p , sont extraits de la courbe déduite à partir de l'équation d'état de Murnaghan [62], qui est exprimée comme suit :

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

Dans cette relation, E_0 et V_0 désignent respectivement à l'énergie et au volume du système à l'état fondamental, B étant le module de compressibilité (bulk modulus), et B_p présente sa dérivée par rapport à la pression. Les valeurs d'énergie E_0 et de volume V_0 sont extraits du point où la courbe d'énergie $E(V)$ atteint un minimum. Tandis que la valeur du module de compressibilité B est déduite par l'analyse de la courbure de cette courbe en V_0 .

Le calcul du module de compressibilité repose sur l'application de l'équation suivante :

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

Le volume à l'état d'équilibre correspond au minimum de la courbe $E(V)$.

La méthode FP-LAPW repose sur la division de l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle qui se trouve entre celles-ci. Pour prévenir tout chevauchement, le rayon de chaque sphère (RMT) est défini pour le matériau Fe₂SnSe₄ dans le **Tableau (III.2)**. Dans la sphère Muffin-tin, l'expansion des fonctions d'onde est limitée par un moment angulaire maximal de $l_{\max} = 10$ alors que dans la région interstitielle, l'expansion se fait via des séries de Fourier. Les fonctions d'onde planes sont restreintes à $R_{\text{mt}} K_{\max} = 8$ où R_{mt} représente le rayon de la sphère atomique la plus petite et K_{\max} désigne la valeur maximale du vecteur K ce qui assure la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue, calculée par Fourier, a été ajustée à une valeur $G_{\max} = 12$. Pour ce qui est du nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) il est fixé à 126 k-points, correspondant à une maille de $6 \times 11 \times 13$, pour un total d'environ 1000 k-points dans la BZ. Les calculs sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal atteint une précision de 10^{-4} Ry.

Tableau (III.2): Les valeurs des R_{MT} en (u.a) pour les différents éléments du Fe_2SnSe_4 présents dans nos calculs.

Composé / Élément	Fe	Sn	Se
Fe_2SnSe_4	2.44	2.44	2.32

III.3 Propriétés structurales et stabilité magnétique

III.3.1 Stabilité magnétique

La GGA-WC a été adoptée comme potentiel d'échange et de corrélation pour le composé Fe_2SnSe_4 dans la structure orthorhombique. Une optimisation de l'énergie en fonction du volume a été réalisée pour différentes configurations magnétiques, à savoir : la phase Non Magnétique (NM), Ferromagnétique (FM), Antiferromagnétique (AFM). Les moments magnétiques des spins des atomes sont ignorés dans la phase Non Magnétique (NM) ce qui entraîne un moment magnétique total du matériau est également nul Voir la **Fig. (III.2.a)**, lors de la configuration Ferromagnétique (FM), les spins des atomes Fe1 et Fe2 sont en parallèle et orientés dans la même direction ($\text{Fe1}\uparrow$, $\text{Fe2}\uparrow$), mais avec des amplitudes différentes, Voir la **Fig. (III.2.b)**. En revanche, pour la phase Antiferromagnétique (AFM), les spins sont parallèles mais orientés dans des directions opposées ($\text{Fe1}\uparrow$, $\text{Fe2}\downarrow$) Cela conduit à un moment magnétique total égal à zéro pour le matériau [83] Voir la **Fig. (III.2.c)**.

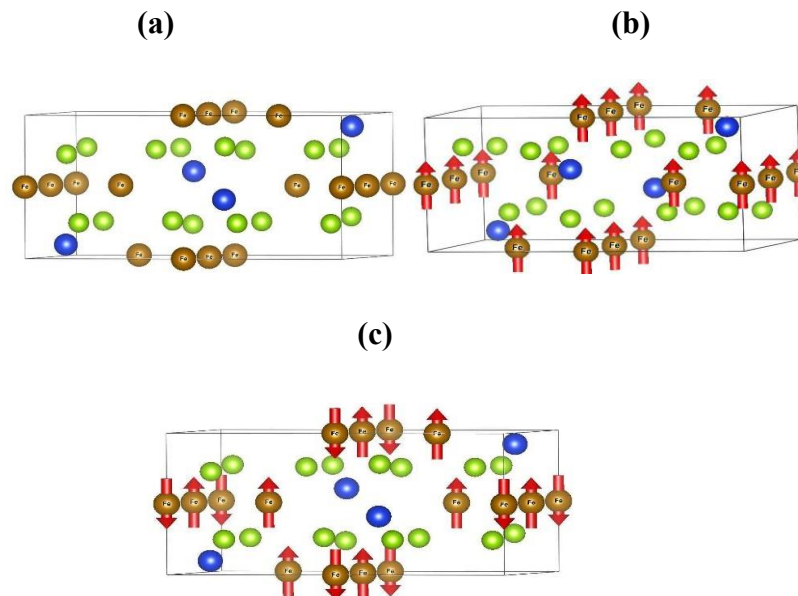


Fig. (III.2): Schéma explicatif des différentes phases magnétiques au sein de la structure orthorhombique du Fe_2SnSe_4 (a) : Non Magnétique (NM), (b) : Ferromagnétique (FM) et (c) : Antiferromagnétique (AFM) tracées par VESTA.

Sur la **Fig. (III.3)** on montre l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases magnétiques : Ferromagnétique (FM), Non Magnétique (NM) et Antiferromagnétique (AFM) du Fe_2SnSe_4 sous des conditions de $T = 0 \text{ K}$, $P = 0 \text{ GPa}$. On rappelle que la phase magnétique la plus stable correspond à celle qui possède l'énergie minimale. Le choix de l'approximation appropriée repose sur la précision des résultats par rapport aux données expérimentales. En général, la GGA est privilégiée, pour l'étude des composés contenant des atomes magnétiques (comme dans notre étude), tandis que la méthode LSDA est utilisée pour les matériaux non magnétiques.

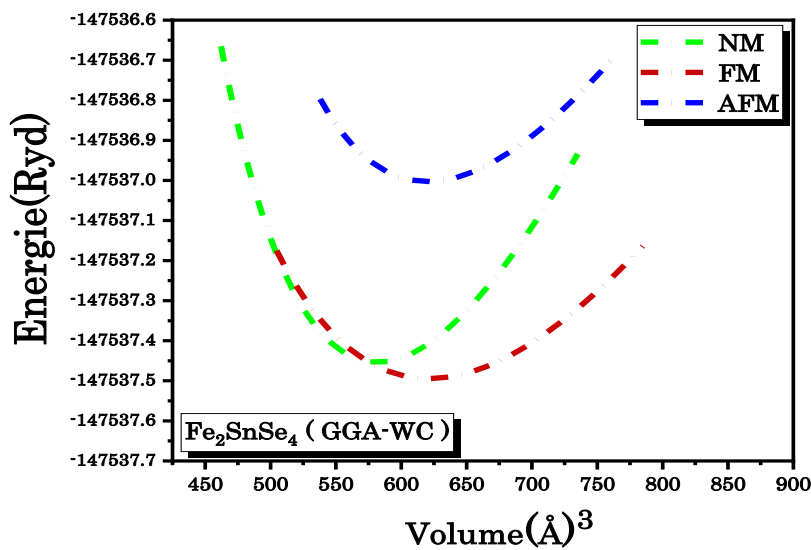


Fig. (III.3): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l'approximations GGA-WC pour Fe_2SnSe_4 .

Pour garantir une optimisation optimale de chaque configuration, un volume d'équilibre V_0 , correspondant au minimum de la courbe $E = f(V)$, a été imposé. Tous les résultats sont indiqués dans le **Tableau (III.3)**.

Tableau (III.3): Paramètres structuraux obtenus après l'optimisation pour les trois configurations magnétiques par l'utilisation l'approximation GGA-WC pour Fe_2SnSe_4 .

Matériau	Paramètres	Nos calculs			EXP [59]
		Phase magnétique			
		NM	FM	AFM	
Fe_2SnSe_4	a (Å)	13.22	13.69	13.88	13.2
	b (Å)	7.68	7.88	8.07	7.67
	c (Å)	6.36	6.52	6.62	6.36
	B (GPa)	86.76	46.62	61.16	-
	B'	4.92	3.35	5.00	-
	$V(\text{Å})^3$	581.69	621.42	620.22	644.1

Les résultats issus de la courbe *Fig. (III.3)* et du *Tableau (III.3)* montrent que le matériau Fe₂SnSe₄ est magnétique et se stabilise en phase FM. Ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux réalisée par Quintero et al [4].

III.3.2 Propriétés structurales

Dans le cadre de notre recherche, étant donné que l'approximation (GGA-WC) manque de précision pour les systèmes fortement corrélés. Afin d'améliorer la précision de nos calculs, nous avons adopté la DFT+U, prend en compte le paramètre de Hubbard pour intégrer la contribution des orbitales « d » du fer, un métal de transition.

Dans une étude précédente le terme de correction Hubbard a été appliqué aux états (3d) de l'atome Fe selon le schéma simplifié invariant sous rotation U proposé par Dudarev et ses collègues [28]. Pour la pyrite FeS₂, U = 1.9 eV a été choisi, les paramètres de la maille, la longueur de liaison S-S, la position relative des orbitaux d et la bande interdite sont en bon accord avec les données expérimentales. Pour les composés Fe₂SiS₄ et Fe₂GeS₄, U = 3.9 eV a été calculé à partir de la théorie de la réponse linéaire [30].

En se basant sur ce qui précède, nous avons utilisé la valeur U = 3.9 eV afin de choisir le terme d'échange-corrélation effectué une analyse comparative pour le composé Fe₂SnSe₄, dans une approche comparative, pour établir les paramètres d'équilibre les plus proches de ceux obtenus expérimentalement en utilisant diverses approximations :

- L'approximation GGA-11, introduite par Wu et Cohen [63].
- L'approximation GGA-13, formulée par Perdew, Berke et Erenzehop [21].
- L'approximation GGA-19 de Perdew [33].
- L'approximation GGA+U avec corrections U-Hubbard [64].

Tableau (III.4): les paramètres d'équilibre de la structure orthorhombique (Pnma) : (a₀, b₀, c₀ en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' obtenus après l'optimisation dans l'état magnétique FM pour le composé Fe₂SnSe₄.

Matériau	Approximations	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B(GPa)	B'	V(Å) ³	$\frac{\Delta V}{V}$
Fe ₂ SnSe ₄	GGA-WC	13.69	7.88	6.52	46.62	3.35	621.42	3.5 %
	GGA-PBE	12.66	7.36	6.13	62.89	4.23	589.12	8.5 %
	GGA-PBEsol	12.59	7.35	6.18	75.00	3.72	559.00	13.21%
	GGA-WC+U	13.79	8.02	6.64	66.02	4.77	667.77	3.67 %
	GGA-PBE+U	13.43	7.65	6.47	59.91	4.97	680.73	5.68%
	GGA- PBEsol+U	13.21	7.68	6.36	69.33	4.49	644.94	0.13%
	EXP [59]	13.2	7.67	6.36			644.1	

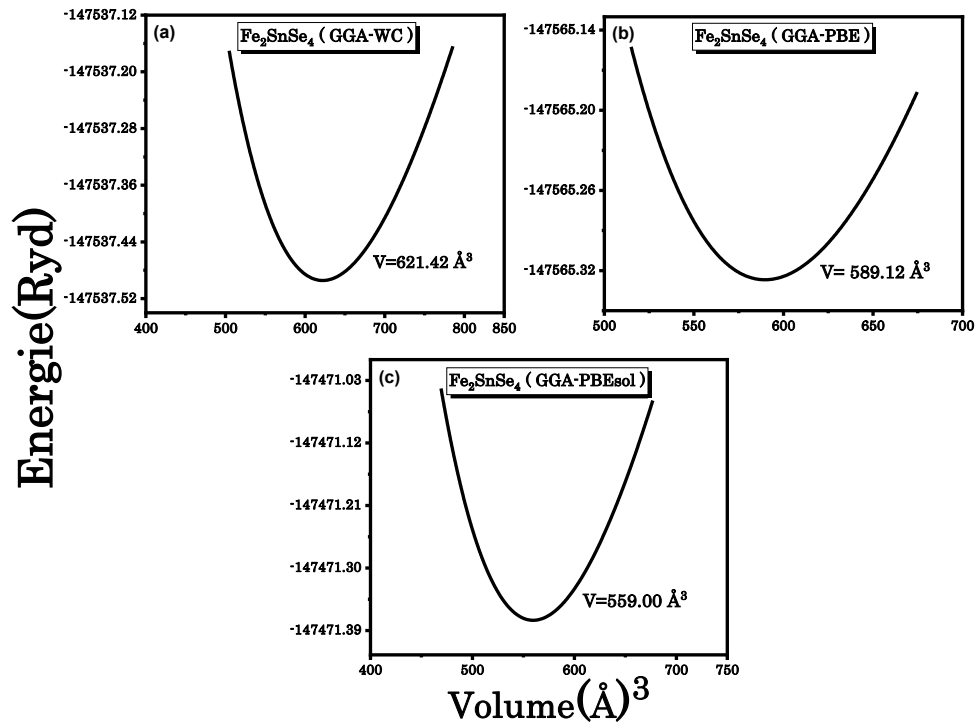


Fig. (III.4): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2SnSe_4 (a) : GGA-WC (b) : GGA-PBE (c) et GGA-PBEsol.

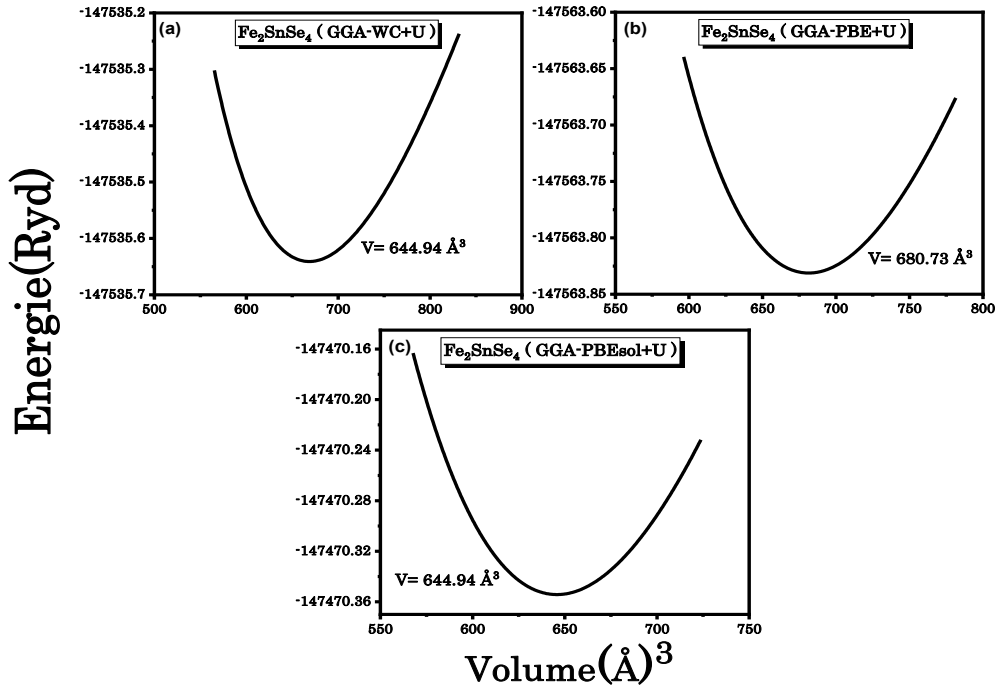


Fig. (III.5): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2SnSe_4 (a) :GGA-WC+U (b) :GGA-PBE+U (c) :GGA-PBEsol+U.

Les constantes du réseau (a , b , c), le volume de la maille (V), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), calculées pour le composé Fe_2SnSe_4 ont été déterminés et sont résumés dans le *Tableau (III.4)*. Les résultats obtenus montrent que les approximations GGA (WC, PBE, PBEsol) conduisent toutes à une sous-estimation du volume par rapport à la valeur expérimentale ($V = 644.1 \text{ (\AA)}^3$), avec des écarts relatifs de 3.52 %, 8.54 % et 13.22 % respectivement. L'approximation GGA-WC s'avère la plus proche parmi ces trois, mais reste légèrement inférieure à la valeur mesurée, après l'ajout du paramètre U , une amélioration nette est observée dans toutes les approximations. Les approximations GGA (WC, PBE, PBEsol) + U ont donné des volumes surestimés, avec des écarts de 3.67 %, 5.68 % respectivement. Par contre la GGA-PBEsol+ U présente une excellente convergence à la valeur expérimentale avec une erreur de 0.13 %, ces résultats seront utilisés pour générer le fichier SCF afin d'analyser d'autres propriétés.

III.4 Propriétés électroniques et magnétiques

III.4.1 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau est primordiale, car elle permet une meilleure compréhension des interactions entre ses éléments constitutifs. Les propriétés physiques du matériau sont définies par des phénomènes tels que les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électronique. Ce chapitre met l'accent sur deux propriétés électroniques cruciales : les structures de bandes d'énergie et les densités d'états du matériau considéré.

La configuration des bandes électroniques met en évidence les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence, en fonction de certaines directions particulières au sein de la zone de Brillouin d'une structure cristalline spécifique.

La première zone de Brillouin est étroitement liée à l'analyse des ondes de Bloch dans les milieux périodiques, ce qui prouve que les solutions sont entièrement caractérisées en fonction de la manière dont elles évoluent dans cette zone [65]. Elle permet d'établir l'unité de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais et de définir la distribution des niveaux d'énergie, correspondant à la première zone de Brillouin [66]. Ainsi, cette zone a une importance dans la description des propriétés physiques des cristaux.

Identifier la bande interdite (gap énergétique), la différence d'énergie entre la bande de valence la plus haute et la bande de conduction la plus basse, constitue l'une des raisons essentielles de calculer la structure des bandes électroniques. Cette information est essentielle pour évaluer les applications potentielles des matériaux dans divers dispositifs. Pour calculer la

structure des bandes électroniques d'un matériau, l'énergie est d'abord calculée afin de déterminer la densité d'état électronique et le potentiel d'une façon auto cohérente (self-consistent). Cette dernière permet de définir la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, que l'on résout ensuite pour obtenir les valeurs propres correspondantes. Ces valeurs propres sont ensuite calculées sur un nombre plus élevé de points k , suivant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin, le long de directions définies dans la zone de Brillouin, par rapport à celles utilisées lors du calcul initial de l'énergie. Dans l'espace réciproque, la représentation des bandes d'énergie facilite la visualisation des énergies permises pour un électron en fonction du vecteur d'onde k , suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin.

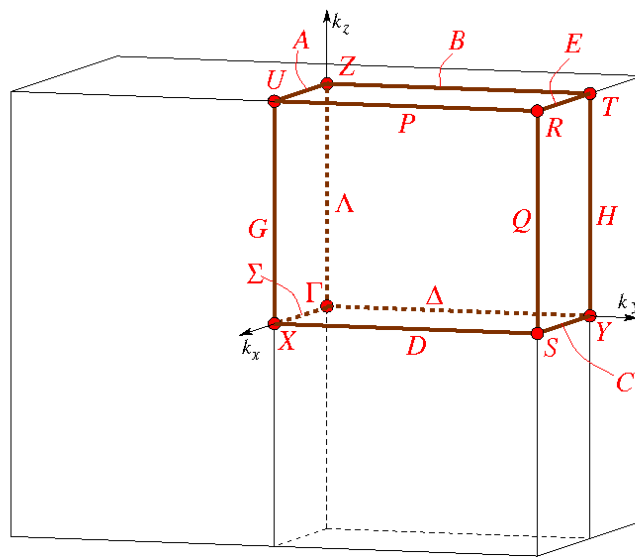


Fig. (III.6): la zone de Brillouin (BZ) dans la structure orthorhombiques (Pnma).

III.4.1.1 Structure de bandes

Avant de commencer cette discussion, dans le but d'évaluer les propriétés électroniques du composé Fe_2SnSe_4 , il convient de mentionner que diverses approximations ont été appliquées dans le cadre d'une étude comparative. Les **Fig. (III.7)**, **Fig. (III.8)** et **Fig. (III.9)** illustrent la structure de bandes du composé Fe_2SnSe_4 en phase ferromagnétique.

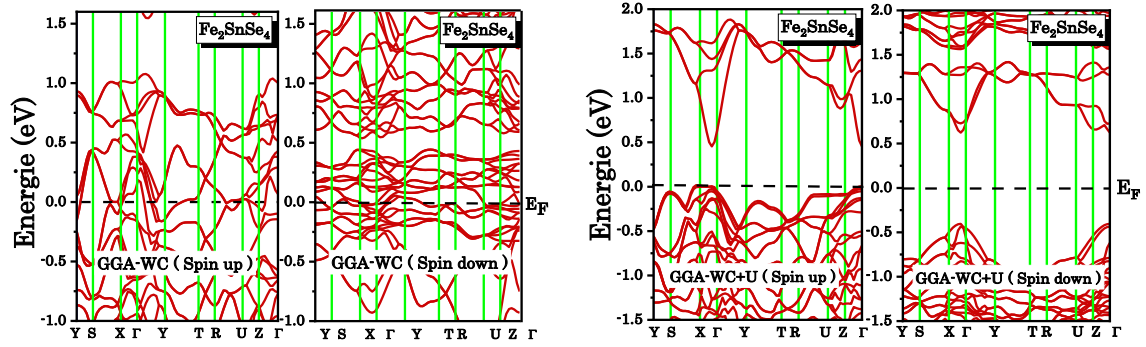


Fig. (III.7): La Structure de bandes électroniques calculée avec les approximations GGA-WC et GGA-WC+U pour Fe_2SnSe_4 dans les directions (spin-up) et (spin- down)

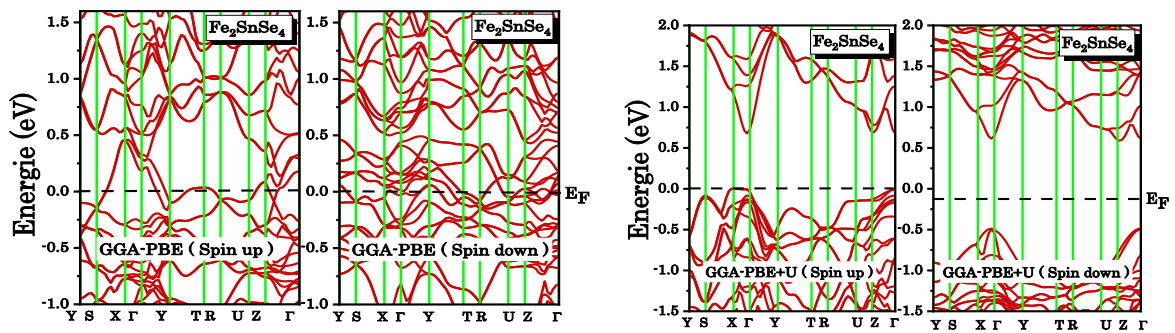


Fig. (III.8): La Structure de bandes électroniques calculée avec les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U pour Fe_2SnSe_4 dans les directions (spin-up) et (spin- down).

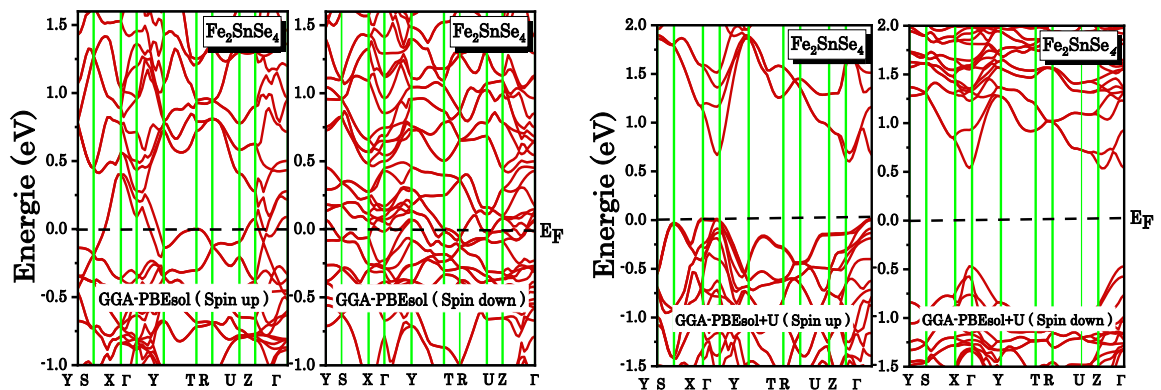


Fig. (III.9): La structure de bandes électroniques calculée avec les approximations GGA-PBEsol et GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4 dans les directions (spin-up) et (spin- down).

Les résultats concernant la structure de bandes du composé Fe_2SnSe_4 , en phase ferromagnétique, ont été calculés en utilisant GGA (WC, PBE, PBEsol) pour les spins majoritaires et minoritaires. L'absence de gap énergétique, indiquée par le chevauchement des bandes de valence et de conduction est observé. En d'autres termes, le composé présente également un comportement métallique.

D'autres calculs ont été réalisés en appliquant (DFT+U), notamment GGA (WC, PBE, PBEsol) +U, dans le but de caractériser précisément la structure électronique. Les résultats ont indiqué que le matériau se manifeste sous forme de semi-conducteur pour les deux types de spins, avec un gap énergétique direct, où les valeurs maximales et minimales de la bande de valence et de la bande de conduction se localisent au point Γ . Le **Tableau (III.5)** représente différentes valeurs de E_g (eV) pour le composé Fe_2SnSe_4 .

Tableau (III.5): Gap énergétique E_g (spin \uparrow et spin \downarrow) en (eV) calculées par différentes approximations pour Fe_2SnSe_4 .

Composé	Approximations	E_g (spin \uparrow)	E_g (spin \downarrow)
Fe_2SnSe_4	GGA-WC	Métal	Métal
	GGA-PBE	Métal	Métal
	GGA-PBEsol	Métal	Métal
	GGA-WC+U	0.59	1.10
	GGA-PBE+U	0.71	0.71
	GGA-PBEsol+U	0.62	1.06

III.4.1.2. Densité d'états électroniques

La densité des états électroniques représente un paramètre clé pour évaluer la distribution énergétique des électrons dans les bandes de conduction et de valence [67]. Elle peut être considérée comme un outil permettant de mieux comprendre la structure de bande. En effet, elle offre des informations sur la nature des états impliqués dans les liaisons, sur le type d'hybridation, et permet à identifier le type principal de chaque zone. De plus, grâce aux résultats de la DOS, elle facilite le calcul de la bande interdite. Pour l'état magnétique stable de nos composés, nous avons effectué le calcul des (TDOS) et (PDOS), L'énergie (E_F) est représentée par une ligne verticale discontinuée ($E-E_F = 0.0$ eV).

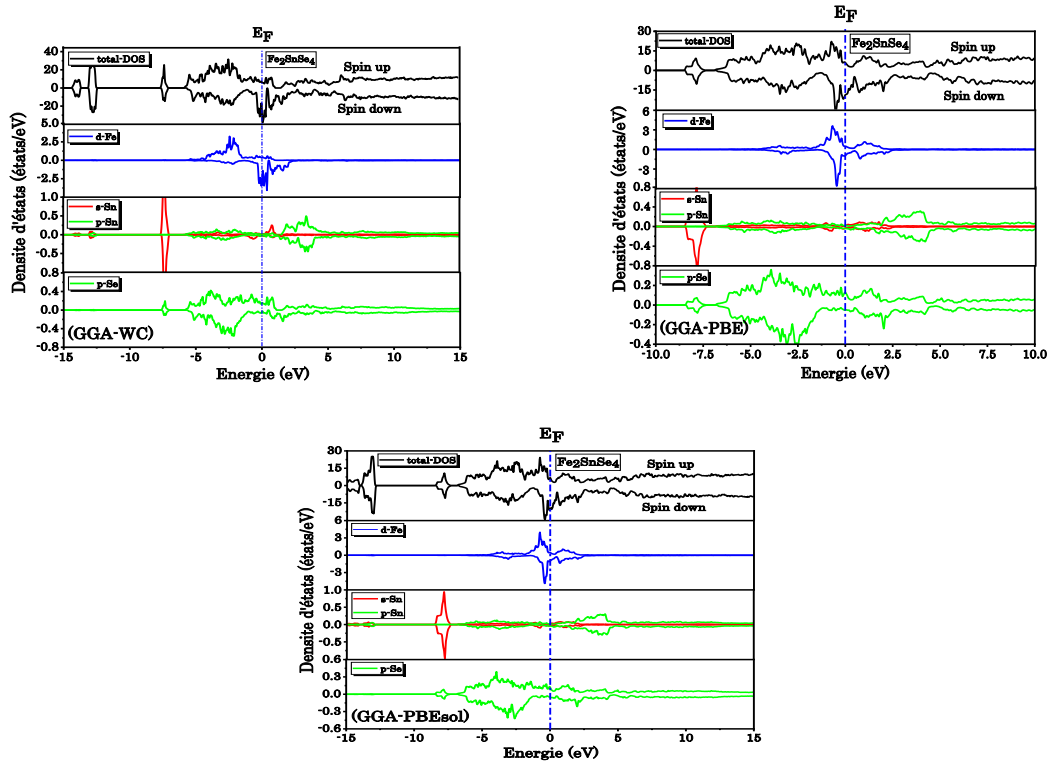


Fig. (III.10): Les densités d'états totales et partielles calculées par les approximations GGA(WC, PBE, PBEsol) pour Fe_2SnSe_4 .

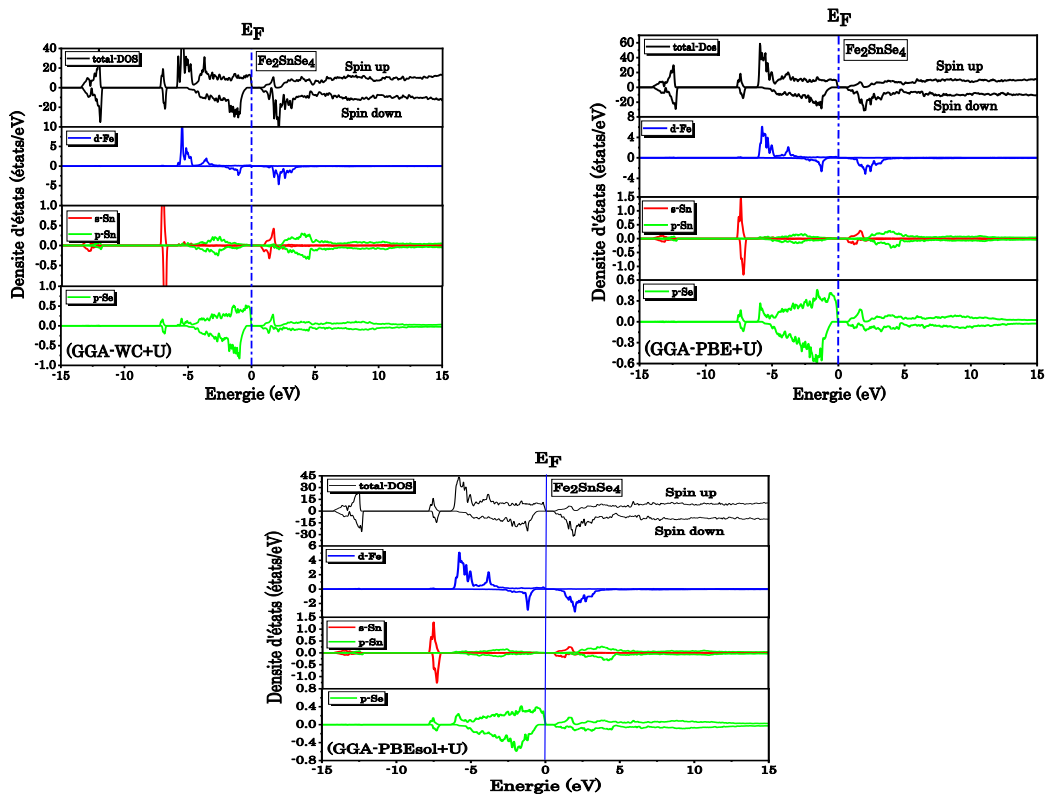


Fig. (III.11): Les densités d'états totales et partielles calculées avec les approximations GGA(WC, PBE, PBEsol) +U pour Fe_2SnSe_4 .

Les (TDOS et PDOS) de composé Fe_2SnSe_4 est illustrée dans les **Fig. (III.10)** et **Fig. (III.11)**. Les spectres DOS calculées via GGA(WC-PBE-PBEsol) sont très similaires. Par conséquent, nous discutons uniquement les résultats obtenus avec GGA-PBEsol. Ces résultats indiquent qu'en ce qui concerne les deux configurations de spins, la densité électronique autour du niveau de Fermi n'est pas nulle. Cette absence de gap suggère une forte métallisation des électrons, ce qui est à l'origine du caractère métallique de composé étudié. L'application de l'approximation GGA-PBEsol+U entraîne, selon les graphiques, l'apparition d'un gap énergétique autour du niveau de Fermi concernant les deux orientations de spins, soulignant ainsi un caractère semi-conducteur. Il est évident qu'il existe deux régions distinctes dans la bande de valence. Concernant les spins majoritaires, la (PDOS) indique que la bande de valence, notamment au sein de l'intervalle énergétique de -6.8 eV à -0.15 eV est essentiellement dominée par les états Fe-d, avec une participation réduite des orbitales Se-p pour les deux orientations de spin, autour de -7.5 eV, la contribution des états Sn-s, Se-p est minimale dans les deux directions de spin. De plus, les gaps énergétiques sont plus importants lorsqu'on utilise la DFT+U comparé à la DFT.

III.4.2 Propriétés magnétiques

La méthode la plus efficace pour analyser les propriétés magnétiques consiste à calculer la densité des états électroniques. Le moment magnétique est défini comme la différence entre l'intégrale des densités d'états ascendants et descendants un moment magnétique se manifeste lorsqu'il y a une prédominance de la densité de spins orientés vers le haut ou vers le bas par rapport à l'autre. Sachant que le composé Fe_2SnSe_4 est plus stable dans la phase ferromagnétique, différentes approximations, telles que GGA (WC, PBE, PBEsol) et GGA (WC, PBE, PBEsol) +U, ont été utilisées pour calculer le moment magnétique. Les résultats sont présentés dans le **Tableau (III.6)**.

Il est évident que souvent la GGA+U produit des résultats améliorés que la GGA standard car elle corrige les erreurs liées aux électrons localisés comme les électrons 3d de l'atome de Fer. On constate les valeurs obtenues avec les approximations GGA (WC, PBE, PBEsol) +U sont plus élevées, que celles des autres approches, ce qui montre que l'introduction du potentiel de Hubbard a permis d'ajuster les résultats dont $\mu^{\text{Total}} = 8\mu\text{B}$ correspond bien à la présence de deux atomes de Fer. La contribution principale aux moments magnétiques totaux provient donc des atomes de Fe. Les moments magnétiques, figurant dans le **Tableau (III.6)**, révèlent que l'approche GGA-PBEsol+U est particulièrement efficace pour prédire les moments

magnétiques de ce composé, dont le moment magnétique est principalement centralisé autour des atomes de Fer avec une contribution minimale du moment interstitiel.

Tableau (III.6): Les moments magnétiques trouvés par nos calculs de l'atome Fe pour Fe₂SnSe₄

Composés	Approximations	μ^{Fe1}	μ^{Fe2}	$\mu^{\text{Intertitial}}$	μ^{Total}
Fe ₂ SnSe ₄	GGA-WC	2.67486	3.1089	1.16823	6.11916
	GGA-PBE	0.38725	2.92394	0.47559	3.50463
	GGA-PBEsol	0.44422	2.9339	0.53077	3.59258
	GGA-WC+U	3.69561	3.71974	1.26345	8.00017
	GGA-PBE+U	3.65411	3.68059	1.30758	8.0002
	GGA-PBEsol+U	3.62787	3.65258	1.43597	8.00024

III.5 Propriétés optiques

III.5.1 La fonction diélectrique complexe (ϵ)

La symétrie cristalline dans les trois structures indique que :

$$\epsilon_i^{xx} \neq \epsilon_i^{yy} \neq \epsilon_i^{zz}$$

On observe une absence de symétrie dans les spectres des propriétés optiques selon les trois directions cristallographiques, ce qui nous permet de conclure à l'anisotropie des propriétés optiques de ce matériau. Toutefois, malgré cette anisotropie, les courbes présentent des formes similaires selon les différentes directions.

Les transformations de Kramers-Kronig permettent de calculer la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de sa partie imaginaire ϵ_2 [68]. L'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, notées respectivement $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$, est représentée dans les *Fig. (III.12)* et *Fig. (III.13)* pour le composé Fe₂SnSe₄, sur l'intervalle énergétique [0-40 eV].

La *Fig. (III.12)* exprime la variation de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie concernant Fe₂SnSe₄ la constante diélectrique statique pour le composé Fe₂SnSe₄ $\epsilon_1(0)^{xx(yy/zz)}$ est égale 10.56 (10.47/12.61), $\epsilon_1(\omega)$ croît à mesure que l'énergie des photons atteint un pic maximal et 12.94, 11.94 et 16.85 correspondants aux énergies 0.91 eV, 1.05 eV et 1.38 eV respectivement dans la gamme de l'infrarouge. Et devient nulle correspond aux énergies 6.21 eV, 5.64 eV et

5.40 eV respectivement. La fréquence de plasma est définie comme la fréquence pour laquelle la partie réelle $\varepsilon_1(\omega_p)^{xx(yy/zz)}$ redevient à nouveau égale à zéro, d'où après un minimum la fonction reprend son augmentation, puis redevient nulle $\varepsilon^{xx} = \varepsilon^{(yy)} = \varepsilon^{(zz)} = 0$ à des énergies de 17.97 eV. Le passage par zéro indique l'absence de diffusion. Les valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ montrent un comportement métallique du matériau dans la gamme de l'ultraviolet UVB, indiquant un potentiel d'application comme filtre optique.

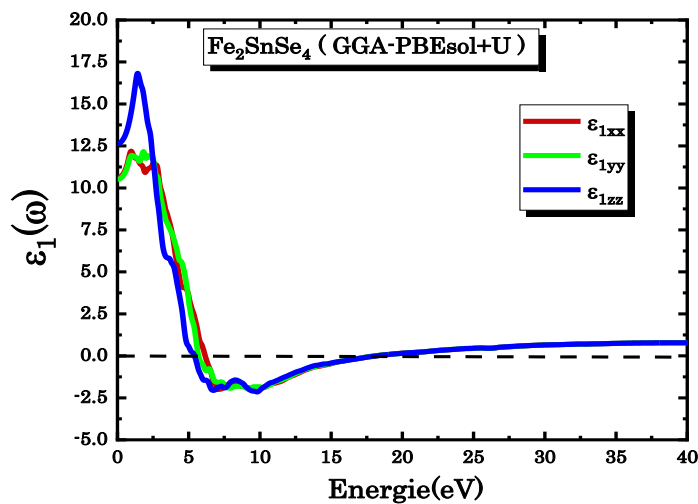


Fig. (III.12): Variation de la partie Réelle en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBESol+U pour Fe_2SnSe_4 .

$\varepsilon_2(\omega)$ exprime la composante imaginaire et illustre l'absorption du matériau lorsqu'il est soumis à une onde électromagnétique, ce qui reflète l'intensité de cette interaction à différentes fréquences. Les transitions électroniques interbandes, correspondant aux pics dans la courbe de $\varepsilon_2(\omega)$ de la **Fig (III.13)**, se produisent entre la bande de valence et la bande de conduction. L'énergie seuil, correspondant au premier point critique, est d'environ 0.86 eV pour Fe_2SnSe_4 . Le matériau demeure transparent tant que l'énergie des photons incidents est inférieure à ce seuil. Passé ce seuil, la fonction diélectrique augmente rapidement avec l'apparition de plusieurs pics. L'analyse de ce spectre révèle des pics d'absorption identifiés comme b1 et b2. Ces pics (b1 et b2) situés respectivement à des énergies de (2.93 eV et 4.56 eV), sont situés dans les régions visible et ultraviolet (UV).

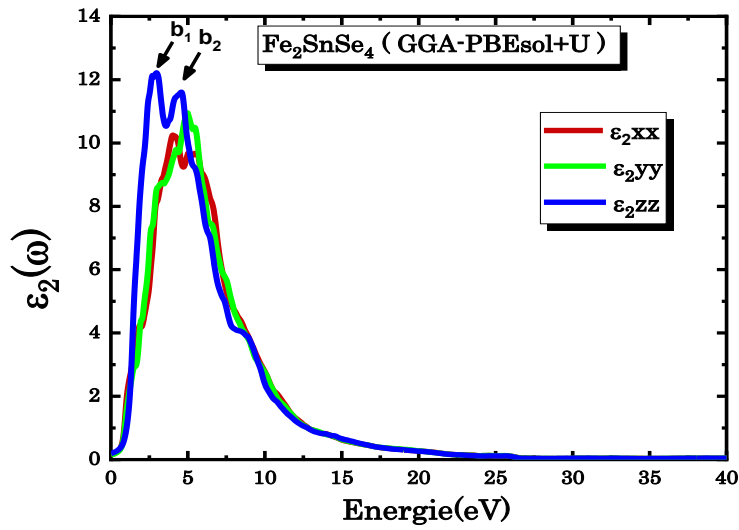


Fig. (III.13): Variation de la partie imaginaire en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe₂SnSe₄.

III.5.2 Coefficient d'Absorption

Le coefficient d'absorption est estimé en utilisant la formule ci-dessous ;

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega) + |\epsilon|}{2}} \quad (\text{III. 3})$$

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie telle qu'elle est illustrée dans la **Fig. (III.14)**, montre que le seuil d'absorption commence dès le premier point critique pour Fe₂SnSe₄, principalement à 0.79 eV. Ce point représente l'énergie de band interdite de notre composé et correspond à une longueur d'onde de $\lambda=1574.68\text{nm}$. Elle se situe dans la région l'infrarouge, le coefficient d'absorption est supérieur à (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement pour atteindre sa valeur maximale dans la région de l'ultraviolet lointain. Les pics centrés correspondant au coefficient d'absorption maximal $\alpha^{\text{xx}}(\text{yy/zz})$, sont localisés aux énergies de 10.19 eV (10.19 eV/9.72 eV) eV la longueur d'onde correspondante est $\lambda \approx 127.42 \text{ nm}$. Ce composé a donc une absorbance maximale dans le domaine de l'ultraviolet lointain.

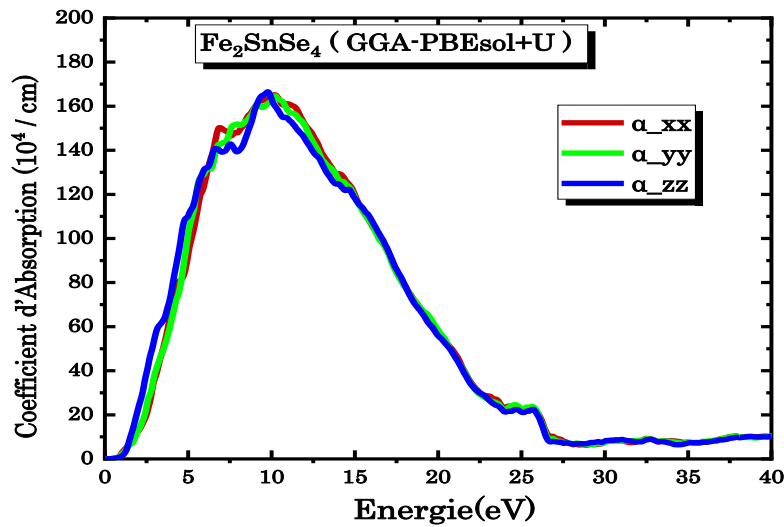


Fig. (III.14): Variation du Coefficient d'Absorption en fonction de l'énergie (eV) calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4 .

III.5.3 Indice de Réfraction et Coefficient d'Extinction

L'indice de réfraction est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans un milieu donné. De plus, le coefficient d'extinction représente la quantité d'énergie des photons incidents absorbée par les électrons de la matière, c'est-à-dire qu'il représente l'atténuation ou l'amortissement de l'onde électromagnétique à l'intérieur de la matière. Dans la **Fig. (III.15)**, les spectres de l'indice de réfraction $n^{xx(yy/zz)}$ du composé Fe_2SnSe_4 . Ainsi que les valeurs $n^{xx(yy/zz)}(0)$ et les énergies correspondantes $n^{xx(yy/zz)} = 1$ sont détaillées dans le **Tableau (III.7)**.

Les valeurs mesurées de $n^{xx(yy/zz)}(\omega)$ augmentent jusqu'à un maximum aux énergies 0.93eV (2.45 eV / 1.38 eV). Lorsque l'énergie du photon incident augmente, $n^{xx(yy/zz)}(\omega)$ décroît de manière significative jusqu'à ce qu'il atteigne des valeurs positives inférieures à l'unité. Cela suggère que la vitesse des photons incident (V_p) dépasse celle de la lumière dans le vide (C), conformément à la relation ($V_p = C/n$). Ainsi, lorsque l'indice de réfraction devient inférieur à 1, l'énergie des photons correspond à la région des ultraviolets (UV) Par conséquent, le matériau devient supraluminique pour les photons UV. Par ailleurs, le coefficient d'extinction diminue au fur et à mesure que l'énergie augmente, comme illustré dans la **Fig. (III.16)**. Les valeurs maximales de $k^{xx(yy/zz)}(\omega)$ 6.76 (5.64/ 4.66) correspondent bien aux énergies qui annulent $\varepsilon_1(\omega)$.

Tableau (III.7): Les valeurs de l'indice de réfraction $n^{(xx)(yy/zz)}$ et les valeurs des domaines d'énergie pour $n^{xx(yy/zz)}=1$

Fe_2SnSe_4	$n^{xx}(0)$	$n^{yy}(0)$	$n^{zz}(0)$	E ($n^{xx}=1$)	E ($n^{yy}=1$)	E ($n^{zz}=1$)
	3.25	3.24	3.55	9.35	9.23	9.29

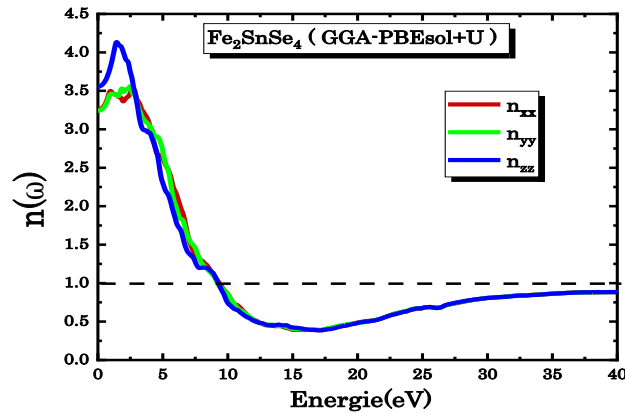


Fig. (III.15): Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4 .

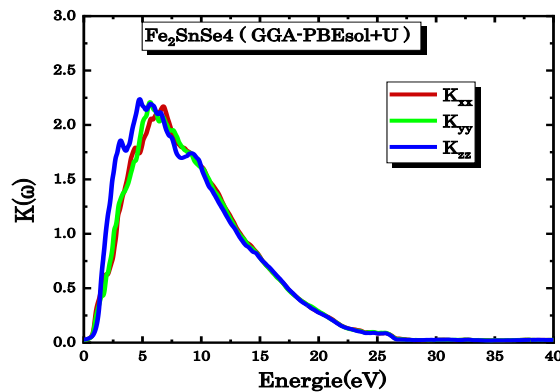


Fig. (III.16): Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4 .

III.5.4 Réflectivité

En optique, la réflectivité $R(\omega)$ est un paramètre important qui désigne la réflexion lumineuse sur les surfaces des matériaux. D'après les spectres de réflectivité présentés à la **Fig.(III.17)** et les tracés de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$, nous avons remarqué que la réflectivité optique atteint son maximum lorsque $\epsilon_1(\omega)$ devient négatif. Par conséquent, une

partie des ondes électromagnétiques est réfléchi. À la fréquence nulle, la réflectivité statique $R^{xx}(0)$, $R^{yy}(0)$ présente une valeur similaire d'environ 28% tandis que $R^{zz}(0)$ est d'environ 31%. Elle augmente ensuite pour atteindre des valeurs maximales dans la région de l'ultraviolet lointain.

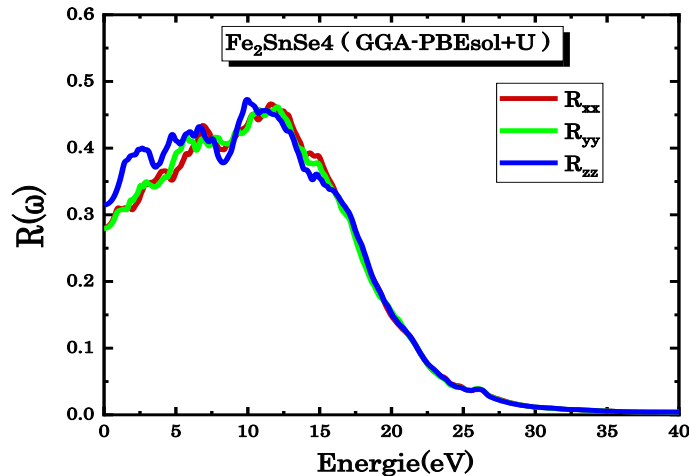


Fig. (III.17): Spectres de réflectivité en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SnSe_4 .

III.5.5 La conductivité optique $\sigma(\omega)$

La **Fig. (III.18)** montre les spectres de conductivité optique $\sigma(\omega)$ en fonction de l'énergie. Au sein de la région spectrale infrarouge, les spectres $\sigma^{xx(yy/zz)}(\omega)$ pour le composé Fe_2SnSe_4 , restent nuls jusqu'à environ 0.7 eV, $\sigma^{xx(yy/zz)}(\omega)$ doit être nulle à la fréquence lumineuse équivalente à l'énergie de la bande interdite, puis elle augmente et atteint des pics maximums dans la région UV, la conductivité optique atteint une valeur de $\sigma^{xx} = 6.58 (10^{15} / \text{sec})$ à environ 5.65 eV, $\sigma^{yy} = 6.94 (10^{15} / \text{sec})$ à environ 5.94 eV, $\sigma^{zz} = 6.47 (10^{15} / \text{sec})$ à environ 4.65 eV, cela signifie que la conduction optique est étroitement liée à l'énergie des photons incidents, et le matériau présente une bonne conductivité optique dans la gamme de l'ultraviolet lointain.

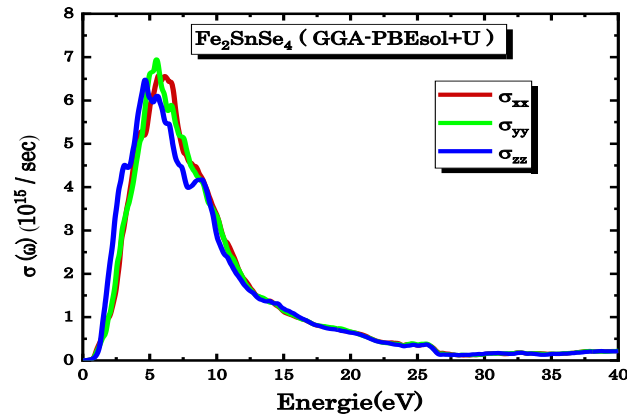


Fig. (III.18): Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie calculée la GGAPBEsol + U pour Fe_2SnSe_4 .

III.5.6 Spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$

Résultats du calcul de $L(\omega)$ concernant le composé Fe_2SnSe_4 , exposés dans la **Fig.(III.19)**. Tout d'abord, $L(\omega)$ est approximativement nulle dans les régions infrarouge et visible, puis augmente progressivement dans la région UV. En outre, cette figure montre clairement que les spectres $L(\omega)$ présentent des pics maximaux à $L^{xx} = 19.10 \text{ eV} = L^{yy} = L^{zz} = 18.75 \text{ eV}$, les pics de $L(\omega)$ nous renseignent brièvement sur les caractéristiques liées à la résonance du plasma et donc sur la fréquence associée ω_p discutée plus haut.

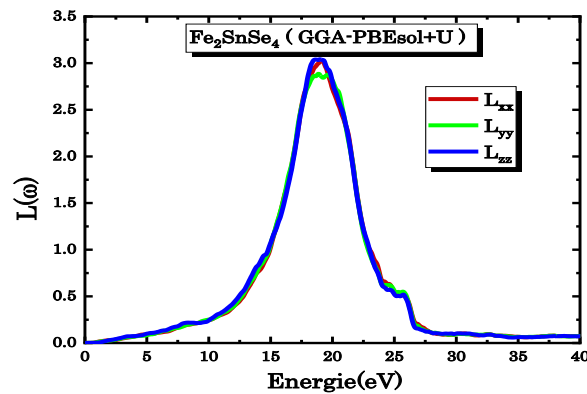


Fig. (III.19): Variation de la fonction de perte en fonction de l'énergie calculée avec la GGAPBEsol + U pour Fe_2SnSe_4 .

III.7 Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques du composé Fe_2SnSe_4 seront étudiées dans cette partie, en exploitant le code BoltzTrap [69] incorporé dans le code Wien2k, et en appliquant la GGAPBEsol+U.

III.7.1 Coefficient de Seebeck

La **Fig. (III.20)** illustre l'évolution de (S) pour Fe_2SnSe_4 , dans la direction de l'état de spin majoritaire, (S) est mesuré en volts par kelvin. Nous remarquons que le (S) augmente lorsque la température s'élève, et atteint une valeur maximale de $222.032 \mu\text{VK}^{-1}$ à 250K. Ensuite, il se réduit pour atteindre une valeur minimale proche de $181.721 \mu\text{VK}^{-1}$ à 1000 K. En revanche, dans la direction de l'état de spin minoritaire, S croît entre 100 et 200 K pour atteindre $1865.418 \mu\text{VK}^{-1}$ à 200, puis il décroît jusqu'à 500 K où il se stabilise aux températures plus élevées (500-1000K). Le coefficient de Seebeck de ce composé reste positif aussi bien pour le spin up plutôt que pour le spin down, cela montre que les porteurs de charge sont des trous, ce qui est typique d'un matériau de type p.

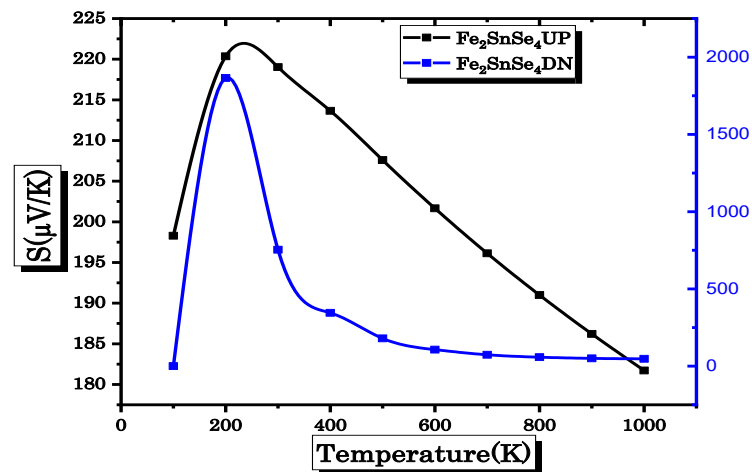


Fig. (III.20): Variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 .

Pour identifier la nature de ce composé, nous avons aussi procédé au calcul de l'évolution du (S) totale en recourant au modèle des deux courants [70,71]. Dans ce modèle, le rapport $\frac{\sigma}{\tau}$ est donné en prenant en compte les courants véhiculés par les deux types de spin. La formule suivante [71,72] est utilisée pour déterminer et représenter le coefficient Seebeck total.

$$S = \frac{\frac{\sigma}{\tau}(\uparrow)S(\uparrow) + \frac{\sigma}{\tau}(\downarrow)S(\downarrow)}{\frac{\sigma}{\tau}(\uparrow) + \frac{\sigma}{\tau}(\downarrow)} \quad (\text{III. 4})$$

Où : $\frac{\sigma}{\tau}(\uparrow)$, $\frac{\sigma}{\tau}(\downarrow)$ montrent les valeurs des conductivités électriques calculées, $S(\uparrow)$, $S(\downarrow)$ montrent les valeurs de (S)obtenues pour les spins up et down.

Nous remarquons bien qu'à température ambiante (300 K) et sous une pression de 0 GPa, les coefficients de Seebeck (en $\mu\text{V/K}$) pour Fe₂SnSe₄ sont de 219.023 $\mu\text{V/K}$ pour les spins majoritaires, 753.386 $\mu\text{V/K}$ pour les spins minoritaires, tandis que la valeur totale du coefficient de Seebeck est de 219.023 $\mu\text{V/K}$.

III.7.2 Conductivité électrique

Les performances des dispositifs thermoélectriques et électroniques dépendent fortement de la conductivité électrique. Elle reflète les capacités d'un matériau à conduire l'électricité et constitue un critère clé dans la sélection des matériaux. La performance d'un matériau thermoélectrique repose en partie sur sa conductivité électrique élevée.

La **Fig. (III.21)** montre l'évolution de la conductivité électrique du Fe₂SnSe₄, avec la température, en considérant les deux directions de spin (up et down), dans l'état de spin majoritaire (spin up), $\frac{\sigma}{\tau}$ augmente lentement selon un profil quasi-linéaire avec la température, elle atteint une valeur maximale de $2.49 \times 10^{19} \text{ (1/}\Omega \cdot \text{m/s)}^{-1}$ pour une température de 1000 K, ce comportement est typique des semi-conducteurs, car la résistivité électrique diminue. En effet, les électrons de la bande de valence acquièrent suffisamment d'énergie avec l'augmentation de la température, créant ainsi un courant électrique. En revanche, pour l'état de spin minoritaire (spin down) $\frac{\sigma}{\tau}$ reste presque constant avant d'atteindre 600 K, et connaît ensuite une augmentation soudaine à des températures supérieures, atteignant une valeur maximale de $0.004 \times 10^{19} \text{ (1/}\Omega \cdot \text{cm s)}$. Cette augmentation indique clairement un comportement semi-conducteur pour les états de spin down.

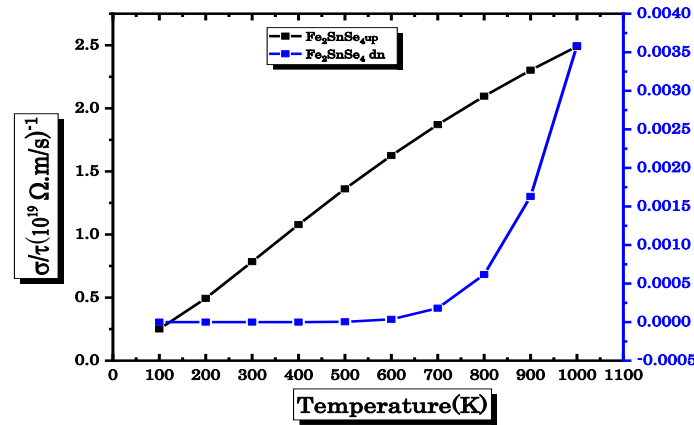


Fig. (III.21): Variation de la conductivité électrique ($\frac{\sigma}{\tau}$) en fonction de la température Pour Fe₂SnSe₄.

L'équation suivante est utilisée pour calculer également la conductivité électrique totale en utilisant le modèle à deux courants [73]:

$$\frac{\sigma}{\tau} = \frac{\sigma}{\tau}(\uparrow) + \frac{\sigma}{\tau}(\downarrow) \quad (\text{III. 5})$$

Où : $\frac{\sigma}{\tau}(\uparrow)$ et $\frac{\sigma}{\tau}(\downarrow)$ présentent la conductivité électrique totale dans les canaux de spin majoritaire et minoritaire.

À T= (300 K) et sous P = 0 GPa, Les conductivités électriques $\frac{\sigma}{\tau}$ (en $1/\Omega \cdot \text{cms})^{-1}$ pour Fe₂SnSe₄ sont de 0.78×10^{19} pour les spins majoritaires, 9.49×10^9 pour les spins minoritaires, tandis que la valeur totale de la conductivité électrique est de 0.784×10^{19} .

III.7.3 Conductivité thermique (k)

Les matériaux thermoélectriques dépendent fortement d'une propriété clé, la conductivité thermique K, qui décrit le transfert de chaleur dans un solide en réponse à un gradient de température. Elle est constituée de deux contributions principales : celle des électrons K_e et celle des vibrations du réseau k_l . Plus précisément $K = K_e + k_l$ où K_e est liée aux électrons et trous qui transportent la chaleur, au contraire k_l correspond aux phonons, qui transportent la chaleur via les vibrations du réseau. La conductivité thermique est principalement influencée par la structure du réseau [74]. Seule la contribution électronique à la conductivité thermique est abordée dans cette étude, étant donné que le code BoltzTraP est capable de calculer uniquement la contribution électronique (k_e). La **Fig. (III.22)** représente la variation de cette propriété

(K_e/τ) en fonction de la température et du temps de relaxation pour Fe_2SnSe_4 dans les deux canaux de spin (spin-up et spin-down)

Comme le montre la **Fig. (III.22)**, on peut clairement observer que la conductivité thermique (K_e/τ) dans l'état des spins majoritaires croît de façon linéaire, de $0.13 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ à 100K jusqu'à $11.24 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ à 1000 K. En revanche, pour l'état de spins minoritaires, la conductivité thermique reste constante jusqu'à une température seuil de 600 K, puis croît d'une façon non linéaire avec les températures plus élevées, atteignant $0.18 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ à 1000 K.

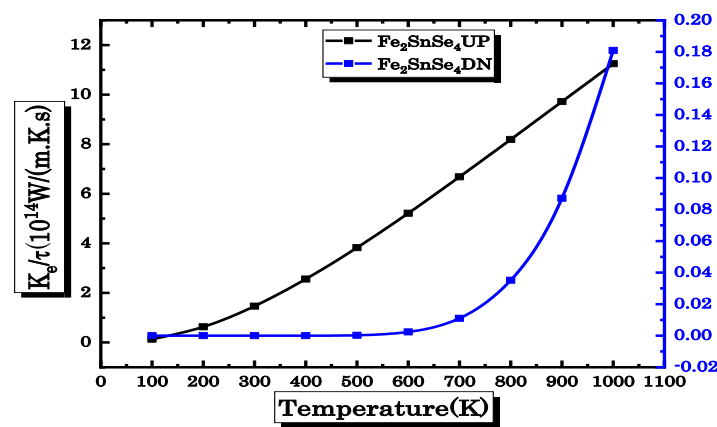


Fig. (III.22): Variation de la conductivité thermique électronique (K_e/τ) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 .

L'expression du modèle à deux courants est également utilisée pour déterminer la conductivité thermique électronique totale de ce composé, comme indiqué ci-après [73] :

$$k_e = k_e(\uparrow) + k_e(\downarrow) \quad (\text{III. 6})$$

Avec $k_e(\uparrow)$ et $k_e(\downarrow)$ est de spin (up et down) respectivement.

À température ambiante (300 K) et sous une pression de 0 GPa, la conductivité thermique électronique (K_e/τ) (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour Fe_2SnSe_4 sont de 1.74×10^{14} pour les spins majoritaires, 9.57×10^6 pour les spins minoritaires, tandis que la valeur totale de la conductivité électrique est de 1.74×10^{14} .

III.7.4 Facteur de mérite

Le facteur de mérite ZT évalue la performance d'un matériau thermoélectrique et son aptitude à produire de l'énergie de manière optimale. Les matériaux dont le ZT est proche ou

supérieur à 1 sont favorables pour des applications thermoélectriques. ZT est calculé selon la formule suivante :

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{K} \quad (\text{III. 7})$$

Où : S représente le coefficient Seebeck, σ est la conductivité électrique, et K correspond à la conductivité thermique dans la direction des spins majoritaires.

La **Fig. (III.23)** montre comment ce facteur évolue dans les spins up et down en fonction de la température pour le composé Fe_2SnSe_4 . Le facteur de mérite révèle des comportements distincts entre les deux orientations de spin pour Fe_2SnSe_4 . Dans la direction des spins majoritaires, le ZT augmente presque linéairement jusqu'à la valeur maximale 0.770 à 400 K, puis diminue progressivement à mesure que la température augmente jusqu'à obtenir une valeur d'environ 0.731 à 1000 K. En revanche, on observe une décroissance graduelle dans la plage de températures entre 200 K et 400 K où le ZT passe de 0.519 à 0.057, puis cette diminution devient plus remarquable et presque stable à des températures supérieures à 600 K.

On déduit donc que ce composé, dont les valeurs de ZT convergent vers 1 sur toute la plage de température, indiquent que ce composé est considéré comme un candidat favorable pour les dispositifs thermoélectriques.

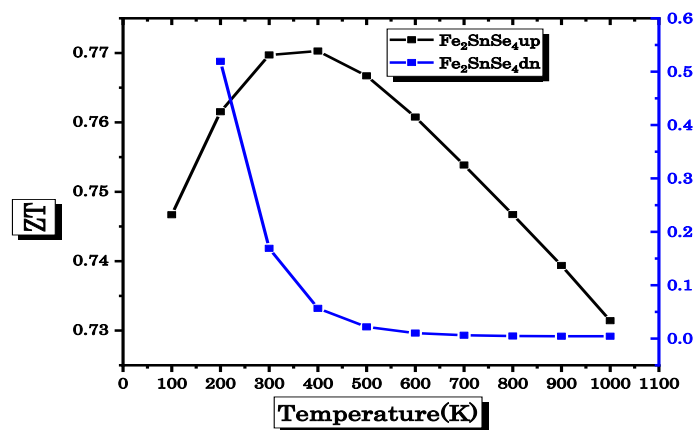


Fig. (III.23): Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 .

À $T = (300 \text{ K})$ et $P = 0 \text{ GPa}$, facteur de mérite (ZT) pour Fe_2SnSe_4 sont de 0.769 pour les spins majoritaires, 0.169 pour les spins minoritaires, tandis que la valeur totale de la conductivité électrique est de 0.939.

Tableau (III.8): Coefficient de Seebeck, conductivité électrique (σ/τ), conductivité thermique électronique (κ_e/τ) et facteur de mérite (ZT) à 300 K et 0 GPa pour Fe₂SnSe₄ dans les états spin-up, spin-down et spin total.

Etat de spin	Up	Down	Total
(S) [$\mu\text{V/K}$]	219.023	753.386	219.023
(σ/τ) [$1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$]	0.78×10^{19}	9.49×10^9	0.784×10^{19}
(κ_e/τ) [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1.74×10^{14}	9.57×10^6	1.74×10^{14}
ZT	0.769	0.169	0.939

III.8 Conclusion

La présente étude révèle que le composé Fe₂SnSe₄ présente une stabilité dans une configuration d'état ferromagnétique, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux rapportés par Quintero et al. Ce matériau montre les caractéristiques d'un semi-conducteur à bande interdite directe, située au point Γ dans la zone de Brillouin. Les propriétés optiques ont été aussi étudiés, tel que la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, la conductivité optique et la perte d'énergie. L'analyse de ces résultats vise à évaluer l'aptitude de ce matériau pour des applications optiques et optoélectroniques. Les résultats montrent que ce composé a donc une absorbance maximale dans le domaine de l'ultraviolet lointain dont il présente une bonne conductivité optique.

La forte absorption de la lumière UVC rend ce composé ternaire très compétitif pour les détecteurs de lumière ultraviolet lointain (UVC). En outre, les résultats montrent que la contribution du canal spin-up à la conductivité électrique est largement dominante, avec une valeur de $0,78 \times 10^{19}$ ($1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$), tandis que celle du canal spin-down est nettement plus faible, de l'ordre de $9,49 \times 10^9$ ($1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$), ce qui indique que les électrons de spin minoritaire contribuent très peu au courant électrique. Le composé Fe₂SnSe₄ présente une grande conductivité électrique, en particulier dans le canal spin-up, ce qui est favorable à l'efficacité thermoélectrique. De plus, la conduction thermique est également dominée par le canal spin-up, avec une valeur de $1,74 \times 10^{14}$ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, tandis que le spin-down n'a qu'un impact négligeable sur la conductivité thermique, avec une valeur de $9,57 \times 10^6$ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Grâce à la faible contribution du spin minoritaire à la conduction thermique, la conductivité thermique totale est réduite, ce qui améliore le facteur de mérite thermoélectrique du matériau. Ainsi, Fe₂SnSe₄ se révèle être un matériau thermoélectrique prometteur, avec un ZT pouvant approcher l'unité ($ZT \approx 1$). Un potentiel de faible conductivité thermique, un coefficient de mérite thermoélectrique impressionnant ($ZT = 0.939$), proche des normes des matériaux

thermoélectriques de haute performance. Grâce à sa faible conductivité thermique électronique, qui réduit les pertes de chaleur, et à son transport de charge efficace, Fe_2SnSe_4 affiche des propriétés thermoélectriques remarquables, ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications thermoélectriques. Les résultats sont entièrement basés sur des prédictions, en raison de l'absence de données expérimentales.

Chapitre IV :

Etude des propriétés physiques des composés

Fe_2SiX_4 ($X=S, Se$) et Fe_2GeS_4

IV.1 Introduction

Les structures olivine à base de Fer et en particulier Fe_2SiX_4 (S, Se) et Fe_2GeS_4 sont particulièrement connues pour leur diversité de comportements magnétiques observés à basse comme à haute température [75, 3, 4]. Selon la littérature, le composé Fe_2GeS_4 présente une nature faiblement ferromagnétique jusqu'à 69 K puis devient antiferromagnétique (AFM) entre 69 K et 143 K, ensuite il adopte un comportement paramagnétique au-delà de 143 K [76]. Une autre étude menée par Baron et al [3], montre que le composé Fe_2SiS_4 présente deux transitions magnétiques, une transition vers 127 K indiquant un passage de l'état paramagnétique (PM) à l'état antiferromagnétique (AFM), tandis qu'une transition vers un état ferrimagnétique (Fi) apparaît autour de 30 K.

Récemment, Pan et al [3] montrent expérimentalement que le composé Fe_2SiSe_4 possède des transitions magnétiques, notamment une transition antiferromagnétique (AFM) à 110 K et une transition ferrimagnétique à 50 K. Comme il a prouvé que ce composé a des propriétés d'un semi-conducteur antiferromagnétique selon des calculs ab-initio.

Yu et al [77], ont prouvé que les composés Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4 présentent des gaps énergétiques plus grands (1.4, 1.55 eV), ce qui permet une absorption efficace du spectre solaire. Ils ont également montré que ces matériaux possèdent de fortes propriétés d'absorption et présentent une meilleure stabilité par rapport au composé FeS_2 , ce qui en fait des candidats prometteurs pour les applications des cellules solaires, résultat confirmé par autre étude expérimentale menée par Frederick et al [78], qui ont montré que le Fe_2GeS_4 nanostructuré pourrait être un candidat prometteur comme matériau photovoltaïque. Gudelli et al [1] ont mis en évidence, à travers des calculs fondés sur la (DFT), le potentiel thermoélectrique (TE) du Fe_2GeS_4 d'où leur étude prédit que ce composé est un semi-conducteur de type p. Ce résultat a été confirmé expérimentalement par Park et al [79].

Cependant, ces matériaux ont généré un intérêt considérable du fait de leurs domaines d'application potentielles dans les dispositifs optoélectroniques et magnétiques, ce qui a suscité examiner d'abord, la stabilité magnétique pour les trois configurations magnétiques (NM, FM, AFM). Puis étudier les propriétés structurales, une étape essentielle à réaliser dans tout calcul théorique. Cette étape optimise les paramètres nécessaires pour évaluer d'autres propriétés, telles que les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques des composés ternaires Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

IV.2 Propriétés structurales et stabilité magnétique

Les calculs sont également réalisés avec WIEN2K [60], et comme la méthode FP-LAPW repose sur la division de l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle qui se trouve entre celles-ci, et pour prévenir tout chevauchement, les (RMT) sont définis pour les composés ternaires $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 et présentés dans le *Tableau (IV.1)*. Dans la sphère Muffin-tin, l'expansion des fonctions d'onde est limitée par un moment angulaire maximal de $l_{\text{max}} = 10$ alors que dans la région interstitielle, l'expansion se fait via des séries de Fourier. Les fonctions d'onde planes sont restreintes à $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 8$ où R_{mt} représente le rayon de la sphère atomique la plus petite et K_{max} désigne la valeur maximale du vecteur K ce qui assure la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue, calculée par Fourier, a été ajustée à une valeur $G_{\text{max}} = 12$. Pour ce qui est du nombre de k-points dans la (BZ) il est fixé à 126 k-points, correspondant à une maille de $6 \times 11 \times 13$, pour un total d'environ 1000 k-points dans la BZ. Les calculs sont convergents à une précision énergétique de 10^{-4} Ry.

Tableau (IV.1): Les valeurs des R_{MT} en (u.a) pour les différents éléments présents dans nos calculs.

Composés/ Eléments	Fe	Sn	Si	Ge	Se	S
Fe_2SiSe_4	2.48	/	1.85	/	2.36	/
Fe_2SiS_4	2.50	/	1.90	/	/	2.06
Fe_2GeS_4	2.50	/	/	2.21	/	1.90

IV.2.1 Stabilité magnétiques

La GGA-PBE a été adoptée comme potentiel d'échange et de corrélation pour les composés ternaires $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{S}, \text{Se})$ et Fe_2GeS_4 dans la structure orthorhombique. Une optimisation de l'énergie en fonction du volume a été réalisée pour différentes configurations magnétiques, à savoir : la phase Non Magnétique (NM), Ferromagnétique (FM), Antiferromagnétique (AFM).

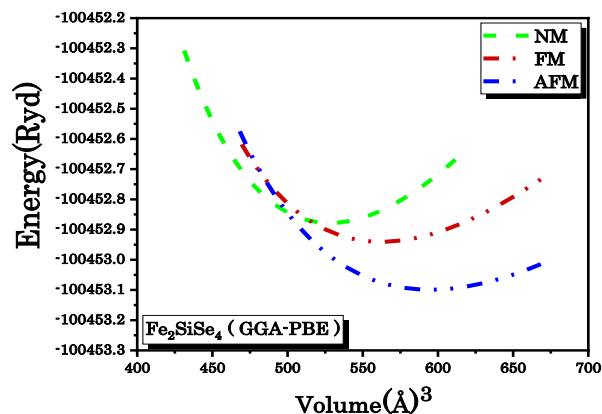


Fig. (IV.1.a): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l'approximations GGA-PBE pour Fe_2SiSe_4 .

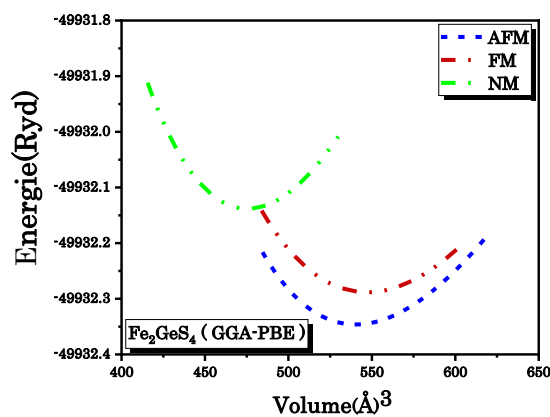


Fig. (IV.1.b): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l'approximations GGA-PBE pour Fe_2GeS_4 .

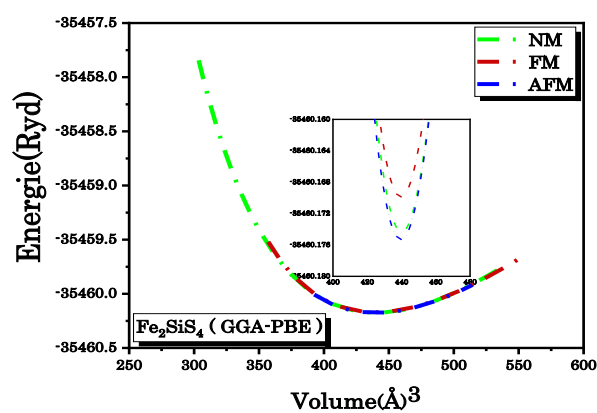


Fig. (IV.1.c): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques (NM, FM et AFM) en utilisant l'approximations GGA-PBE pour Fe_2SiS_4 .

Pour garantir une optimisation optimale de chaque configuration, un volume d'équilibre V_0 , correspondant au minimum de la courbe $E = f(V)$, a été imposé. Tous les résultats sont présentés et indiqués par les courbes *Fig. (IV.2.a)*, *Fig. (IV.2.b)* et *Fig. (IV.2.c)* et le *Tableau (IV.2)*.

Tableau (IV.2): Paramètres structurales obtenus après optimisation pour les trois configurations magnétiques par l'utilisation de l'approximation GGA-PBE pour les composés Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

Matériaux	Paramètres	Nos calculs			EXP [5]
		Phase magnétique			
Fe_2SiSe_4		NM	FM	AFM	
	a (Å)	12.47	12.96	12.95	13.032
	b (Å)	7.23	7.51	7.50	7.549
	c (Å)	6.04	6.09	6.08	6.123
	B (GPa)	91.79	62.81	50.86	-
	B'	5.00	5.00	5.00	-
	$V(\text{Å}^3)$	527.45	561.83	594.31	-
Fe_2GeS_4		NM	FM	AFM	EXP [80]
	a (Å)	13.35	12.53	12.52	12.47
	b (Å)	6.88	7.12	7.20	7.2
	c (Å)	5.72	6.01	6.02	5.90
	B (GPa)	106.92	73.08	78.51	-
	B'	3.35	3.39	5.00	-
	$V(\text{Å}^3)$	475.14	546.59	540.96	530.7
Fe_2SiS_4		NM	FM	AFM	EXP [80]
	a (Å)	11.74	11.80	12.20	12.40
	b (Å)	6.86	6.83	7.08	7.19
	c (Å)	5.49	5.64	5.82	5.81
	B (GPa)	119.60	118.03	117.14	-
	B'	4.24	5.00	4.59	-
	$V(\text{Å}^3)$	439.63	436.16	439.20	519

Les résultats trouvés montrent bien que nos composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 sont magnétiques et sont plus stables en phase AFM. Nos résultats concernant le composé Fe_2SiSe_4 sont similaires à ceux obtenus par Pen et al [5] dans son étude, ainsi ceux obtenus pour Fe_2GeS_4 s'accordent avec les résultats expérimentaux réalisés par Vincent et al [2] où il montre que ce matériau adopte des propriétés antiferromagnétiques à basse température. Tandis qu'autre résultats expérimentaux réalisés par Baron et al [3]. Montrent que le composé Fe_2SiS_4 adopte un comportement ferrimagnétique à basse température. Cela nous incite à étudier plus en détail l'agencement magnétique ferrimagnétique pour mieux comprendre ce phénomène.

IV.2.2 Propriétés structurales

Le choix de l'approximation appropriée dépend de la précision des résultats par rapport aux données expérimentales et par ce biais, le concept des potentiels d'échange et de liaison pour les composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 a été abordé avec la GGA-PBEsol+U, garantissant ainsi des résultats précis et fiables dont nous avons adopté aussi la valeur $U = 3.9$ eV. Les figures *Fig. (IV.2)* *Fig. (IV.3)* et *Fig. (IV.4)* indiquent l'évolution de l'énergie totale

en fonction du volume pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 à l'aide (GGA-PBEsol+U). L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le *Tableau (IV.3)*.

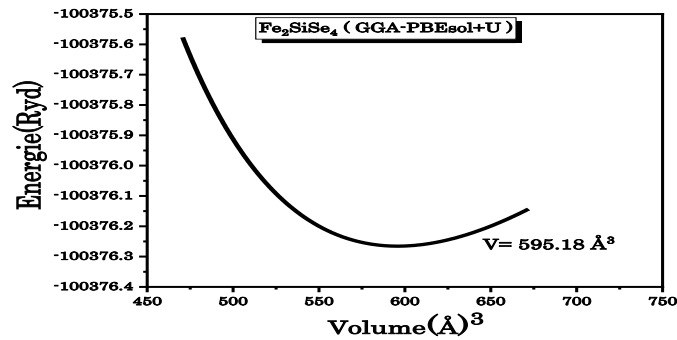


Fig. (IV.2): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2SiSe_4 en utilisant l'approximations GGA-PBEsol+U.

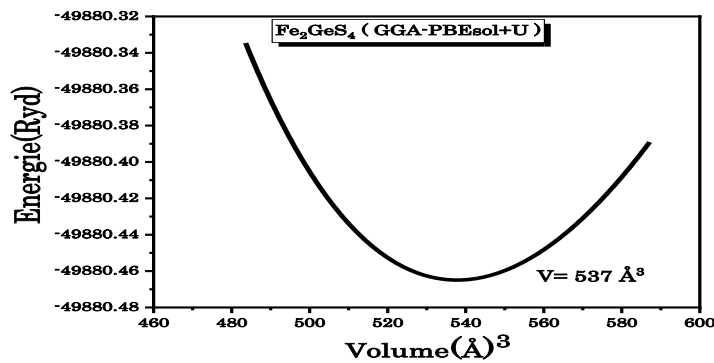


Fig. (IV.3): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2GeS_4 en utilisant l'approximations GGA-PBEsol+U.

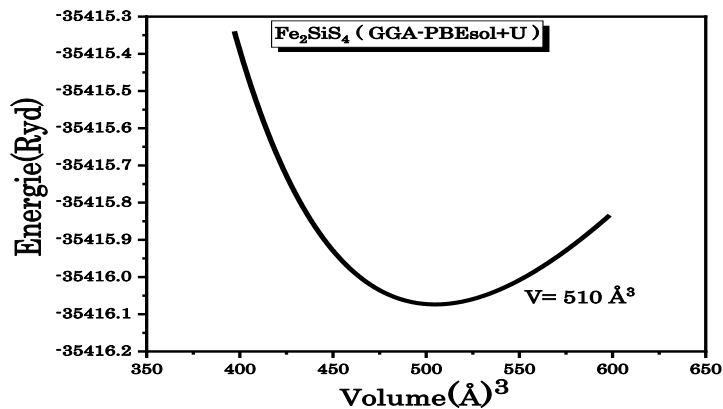


Fig. (IV.4): L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2SiS_4 en utilisant l'approximation GGA-PBEsol+U.

Tableau (IV.3): les paramètres d'équilibre de la structure orthorhombique (Pnma) : (a_0 , b_0 , c_0 en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' obtenus après l'optimisation dans l'Etat magnétique AFM pour les composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 .

Matériaux	Approximations	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'	V(Å) ³	$\frac{\Delta V}{V}$
Fe_2SiSe_4	GGA-PBEsol+U	12.97	7.51	6.09	69.20	5.00	595.18	
	EXP [5]	13.03	7.549	6.123				
Fe_2GeS_4	GGA-PBEsol+U	12.52	7.21	5.95	85.36	4.43	537.27	1.24 %
	EXP [59]	12.47	7.21	5.90			530.7	
Fe_2SiS_4	GGA-PBEsol+U	12.30	7.15	5.78	83.39	5.00	510	1.73 %
	EXP [59]	12.40	7.19	5.81			519	

Les constantes (a , b , c), le volume de la maille (V), (B) ainsi que sa dérivée (B') sont résumés dans le **Tableau (IV.3)**. Pour Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 , les résultats obtenus montrent une sous-estimation du volume par rapport aux valeurs expérimentales. Les écarts relatifs sont de 1.24 % pour Fe_2GeS_4 et de 1.73 % pour Fe_2SiS_4 . En revanche, pour le composé Fe_2SiSe_4 , une sous-estimation des paramètres de maille est observée, avec des écarts relatifs de 0,46 % pour a , 0,52 % pour b et 0,54 % pour c .

IV.3 Propriétés électroniques et magnétiques

IV.3.1 Propriétés électroniques

En vue d'évaluer les propriétés électroniques des composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 , On été analysées à l'aide (GGA-PBEsol+U) avec le choix $U = 3.9$.

IV.3.1.1 Structure de bandes

Les **Fig. (IV.5)**, **Fig. (IV.6)** et **Fig. (IV.7)** présentent la structure de bandes des composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 en phase antiferromagnétique.



Fig. (IV.5): La Structure de bandes calculées avec l'approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiSe_4 dans les directions (spin-up) et (spin-down).

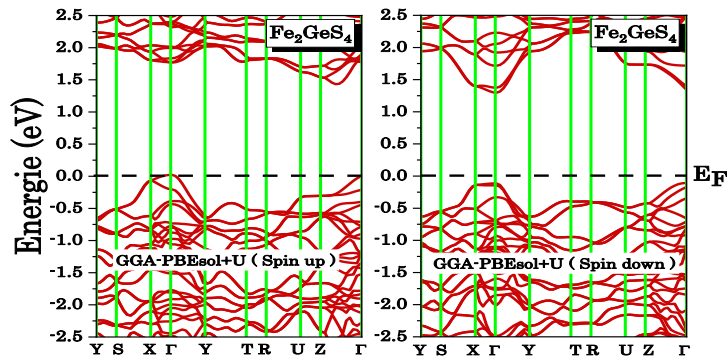


Fig. (IV.6): La Structure de bandes électroniques calculée avec l'approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2GeS_4 dans les directions (spin-up) et (spin-down).

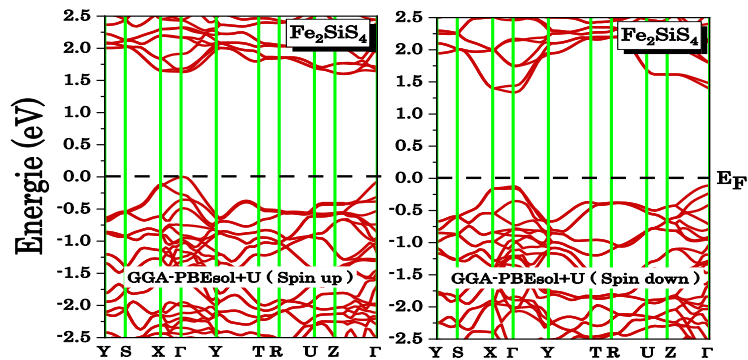


Fig. (IV.7): La Structure de bandes électroniques calculée avec l'approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiS_4 dans les directions (spin-up) et (spin-down).

Les résultats de la structure de bandes des composés Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 **Fig. (IV.5)**, **Fig. (IV.6)** et **Fig. (IV.7)** en phase Antiferromagnétique, présentent des caractéristiques semi-conductrices pour les spins majoritaires, avec un gap indirect de 1.20 eV, 1.45 eV et 1.63 eV respectivement dans la direction $Z-\Gamma \rightarrow \Gamma$. En revanche, pour les spins minoritaires, un gap direct est observé dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, avec des valeurs de 1.26 eV pour Fe_2SiSe_4 et 1.46 eV pour les deux composés Fe_2GeS_4 , Fe_2SiS_4 .

Cependant le gap énergétique décroît lors de la substitution Si par Ge. Ceci est expliqué par l'augmentation du rayon cationique lors du passage du silicium au germanium ce qui cause la réduction du gap énergétique. D'autre part, la diminution de l'électronégativité a conduit à la réduction de la bande interdite. D'autre part, en remplaçant S par Se pour les matériaux Fe_2SiS_4 et Fe_2SiSe_4 , le gap énergétique décroît. Les valeurs du gap énergétique pour le spin majoritaire sont respectivement de 1.63 et 1.20, tandis que pour le spin minoritaire elles sont respectivement de 1.46 et 1.26. Tous ces résultats sont résumés dans le **Tableau (IV.4)** ci-dessous.

Tableau (IV.4): Gap énergétique E_g (spin \uparrow et spin \downarrow) en (eV) calculées par différentes approximations pour les composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 .

Composés	Approximations	$E_g(\text{spin } \uparrow)$	$E_g(\text{spin } \downarrow)$
Fe_2SiSe_4	GGA-PBEsol+U	1.20	1.26
Fe_2GeS_4	GGA-PBEsol+U	1.45	1.46
	Expt	1.36[77] 1.43[79]	
	Theo	1.40[77]	
Fe_2SiS_4	GGA-PBEsol+U	1.63	1.46
	Expt	1.54[77]	
	Theo	1.55[77]	

IV.3.1.2 Densité d'états électroniques

Les figures suivantes montrent les DOS des composés étudiés. Il est à noter que dans ces figures nous n'avons pas montré la densité des spins up et down du deuxième atome de fer qui est pratiquement l'opposée presque parfaite de la densité des orbitales atomiques du premier atome de fer. On note que la somme des deux DOS s'annulent l'une avec l'autre et montrera le caractère antiferromagnétique des composés : $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 .

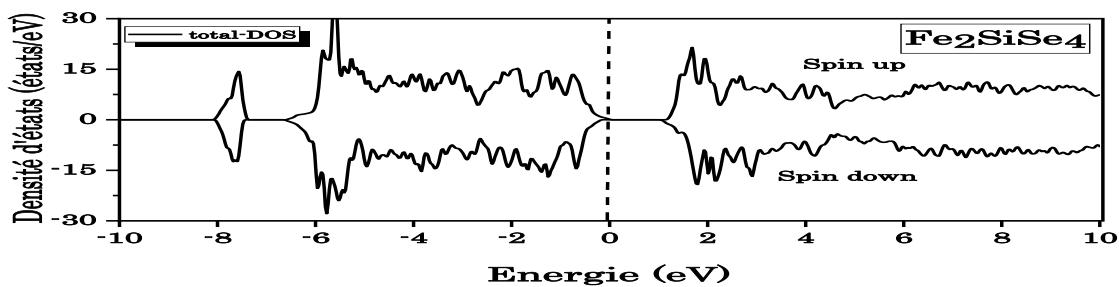


Fig. (IV.8): La densité d'état totale calculée avec l'approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiSe_4 .

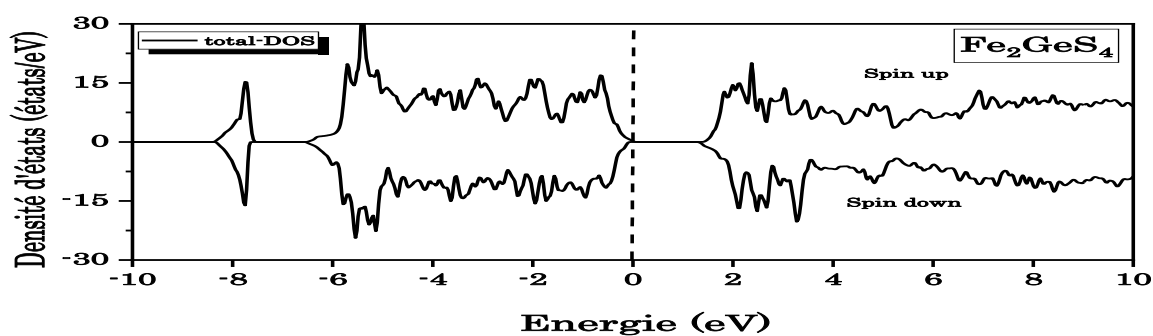


Fig. (IV.9): La densité d'état totale calculée avec l'approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2GeS_4 .

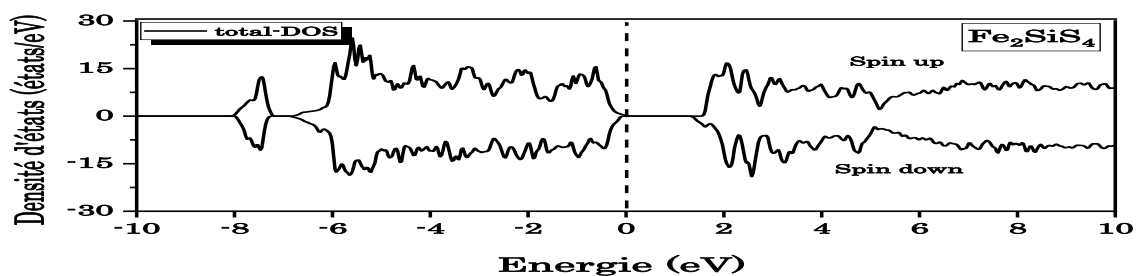


Fig. (IV.10): La densité d'état totale calculée avec l'approximation GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiS_4 .

La densité d'état totale des matériaux Fe₂SiX₄(X=S, Se) et Fe₂GeS₄ sont illustrées dans les **Fig. (IV.8), Fig. (IV.9) et Fig. (IV.10)**.

De manière générale les profils des densités d'états, comme observé dans les figures, sont similaires pour nos composés. Selon les graphiques, l'apparition d'un gap énergétique autour du niveau de Fermi dans les deux orientations de spins soulignant ainsi un caractère semi-conducteur.

IV.3.2 Propriétés magnétiques

Les valeurs du moment magnétique des composés Fe₂SiSe₄, Fe₂SiS₄ et Fe₂GeS₄ ont été calculées par GGA-PBEsol+U et sont présentées dans le **Tableau (IV.5)**. Il est évident que la contribution principale aux moments magnétiques totaux provient des atomes de Fe. Les résultats indiquent que le moment magnétique de (Fe₁) pour les trois matériaux est égal à 3.57, 3.61 et 3.56 respectivement, par contre le moment magnétique de (Fe₂) est égal -3.57, -3.62 et -3.57 respectivement, ce qui mène à une valeur totale du moment magnétique nulle pour tous les composés ce qui confirme encore une fois l'aspect antiferromagnétique.

Tableau (IV.5): Les moments magnétiques trouvés par nos calculs de l'atome Fe pour Fe₂SiX₄(X=S, Se) et Fe₂GeS₄.

Composés	μ^{Fe1}	μ^{Fe2}	$\mu^{\text{Intertitial}}$	μ^{Total}
Fe ₂ SiSe ₄	3.57	-3.57	0.03101	0.00036
Fe ₂ GeS ₄	3.61	-3.62	0.04519	-0.00047
Fe ₂ SiS ₄	3.56	-3.57	0.03	0.00003

IV. 4 Propriétés optiques

IV.4.1 La fonction diélectrique complexe (ϵ)

La symétrie cristalline dans les trois structures indique que :

$$\epsilon_i^{xx} \neq \epsilon_i^{yy} \neq \epsilon_i^{zz}$$

On observe une absence de symétrie dans les spectres des propriétés optiques selon les trois directions cristallographiques, ce qui nous permet de conclure l'anisotropie des propriétés optiques de ces matériaux. Toutefois, malgré cette anisotropie, les courbes présentent des

allures similaires selon les différentes directions. L'évolution des parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, et représentée dans les **Fig. (IV.11)**, **Fig. (IV.12)** pour les composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 sur l'intervalle énergétique [0-40 eV].

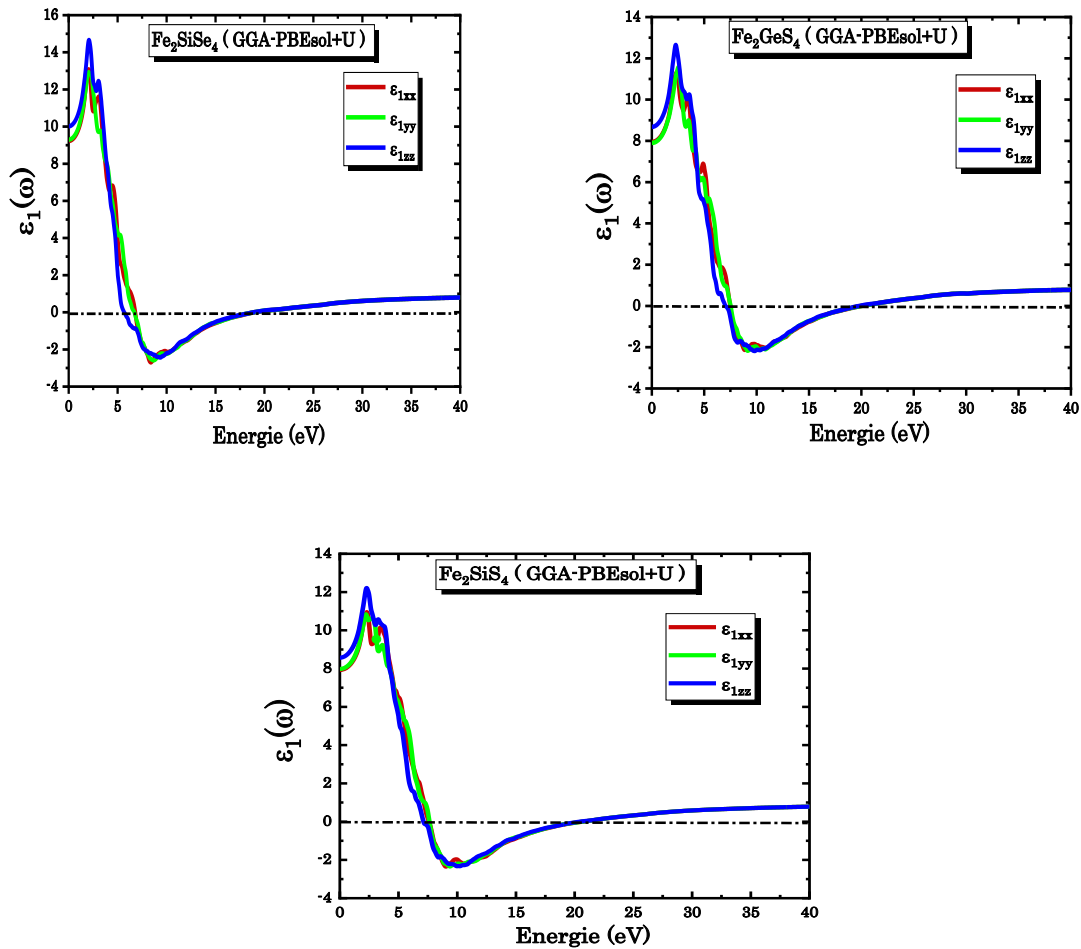


Fig. (IV.11): Variation de la partie Réelle en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 .

La constante diélectrique statique pour les composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 $\varepsilon_1(0)$ xx ($^{yy}/^{zz}$), les valeurs d'énergie correspondants au pics maximaux et celles qui annulent la constante diélectrique ($\varepsilon_1^{xx} = \varepsilon_1^{yy} = \varepsilon_1^{zz} = 0$) sont présente dans le **Tableau (IV. 6)**. Le passage par zéro indique l'absence de diffusion et les fréquences de plasma de ces trois matériaux sont déterminées à des énergies de 18.28eV, 19.2 eV et 19.37 eV. Les valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ montrent un comportement métallique du matériau dans la gamme de l'ultraviolet lointain, indiquant un potentiel d'application comme filtre optique.

Tableau (IV.6): Les plages d'énergie correspondant $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_1 < 0$ et $\varepsilon_1 > 0$

	$\varepsilon_1(0)$		$\varepsilon_1 = 0$	$\varepsilon_1 < 0$	$\varepsilon_1 > 0$
Fe_2SiSe_4					
	9.15	E^{xx}	6.78 /18.28	[6.78 -18.28]	Plus grand
	9.30	E^{yy}	6.78/18.28	[6.78-18.28]	que 18.28
	10.00	E^{zz}	5.59/18.28	[5.59-18.28]	
Fe_2GeS_4					
	7.92	E^{xx}	7.39/19.26	[7.39-19.26]	Plus grand
	7.86	E^{yy}	7.39/19.26	[7.39-19.26]	que 19.26
	8.65	E^{zz}	7.04/19.26	[7.04-19.26]	
Fe_2SiS_4					
	7.89	E^{xx}	7.62/19.37	[7.62-19.37]	Plus grand
	8.03	E^{yy}	7.62/19.37	[7.62-19.37]	que 19.37
	8.57	E^{zz}	7.07/19.37	[7.07-19.37]	

Nous avons remarqué que les gaps énergétiques plus faibles entraînent des valeurs élevées de ε_1 , ce qui peut être expliqué par le modèle de Penn [81].

$$\varepsilon(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{IV. 1})$$

Concernant la partie imaginaire, la **Fig. (IV.12)** présente les transitions électroniques interbandes, correspondants aux pics dans la courbe de $\varepsilon_2(\omega)$, se produisant entre la bande de valence et la bande de conduction. L'énergie seuil, correspondant au premier point critique, est d'environ 1.10 eV pour Fe_2SiSe_4 , 1.38 eV pour Fe_2GeS_4 et 1.25 eV pour Fe_2SiS_4 . Les matériaux demeurent transparents tant que l'énergie des photons incidents est inférieure à ces seuils. Passé ces seuils, la fonction diélectrique augmente rapidement avec l'apparition de plusieurs pics. L'analyse de ce spectre révèle des pics d'absorption identifiés comme b1 et b2, Ces pics (b1 et b2) pour les trois matériaux sont situés respectivement à des énergies de (4.13 eV et 4.78 eV), (4.28 eV et 5.70 eV) pour Fe_2SiSe_4 et Fe_2GeS_4 successivement et un seul pic (b1 = 5.70 eV) pour Fe_2SiS_4 , ces pics sont situés dans la région ultraviolette.

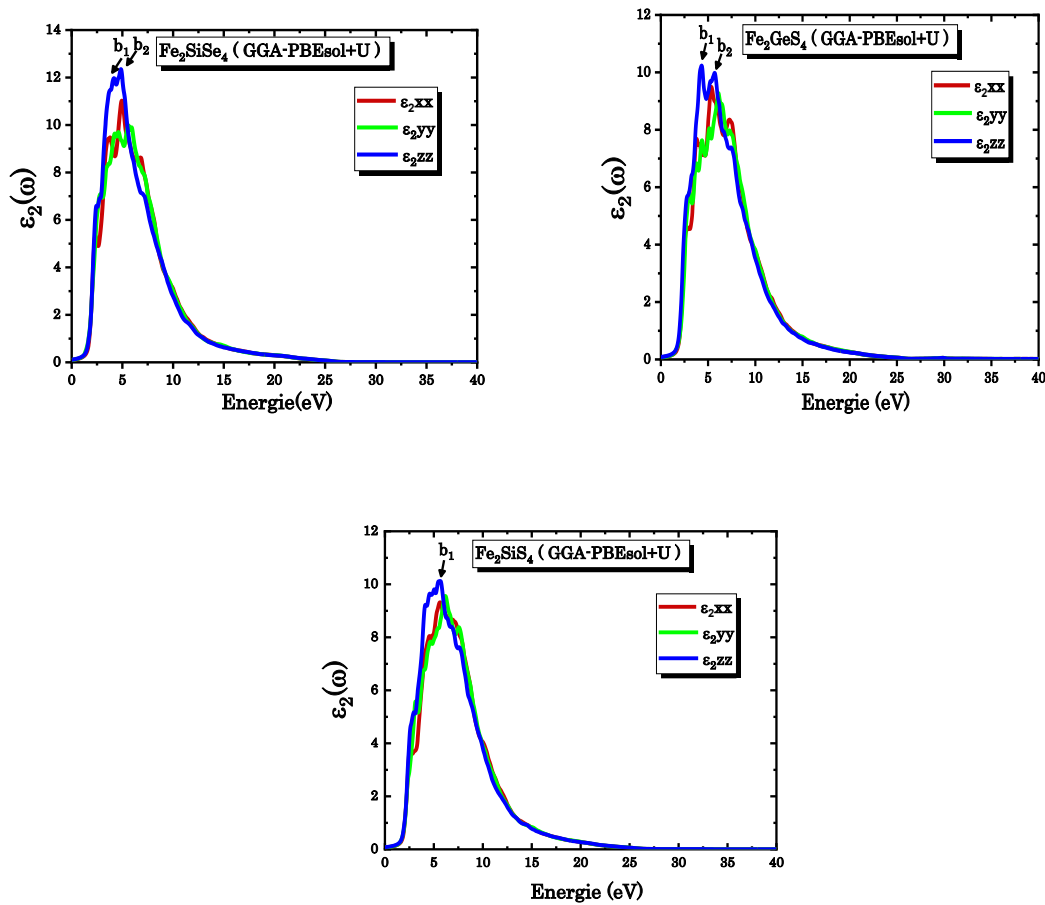


Fig. (IV.12): Variation de la partie imaginaire en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

IV.4.2 Coefficient d'Absorption

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, telle qu'illustrée dans la **Fig. (IV.13)**, montre que le seuil d'absorption commence principalement à 0.92 eV, 1.53 eV, 1.61 eV, respectivement dès le premier point critique des composés Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 , Fe_2SiS_4 . Ces points correspondent à l'énergie de la bande interdite de ces composés, Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 , Fe_2SiS_4 , elles se situent dans la région infrarouge. Les pics centrés correspondants au coefficient d'absorption maximal $\alpha^{xx(yy/zz)}$, représentant les transitions électroniques les plus intenses sont localisés aux énergies de 7.47 eV (7.23 eV / 5.22 eV) pour Fe_2SiSe_4 et à des énergies 10.88 eV (10.77 eV / 10.29 eV) pour Fe_2GeS_4 avec des énergies 10.84 eV (11.31 eV / 10.60 eV) pour Fe_2SiS_4 . Ces composés présentent donc une absorbance maximale dans la gamme de l'ultraviolet lointain (UVC).

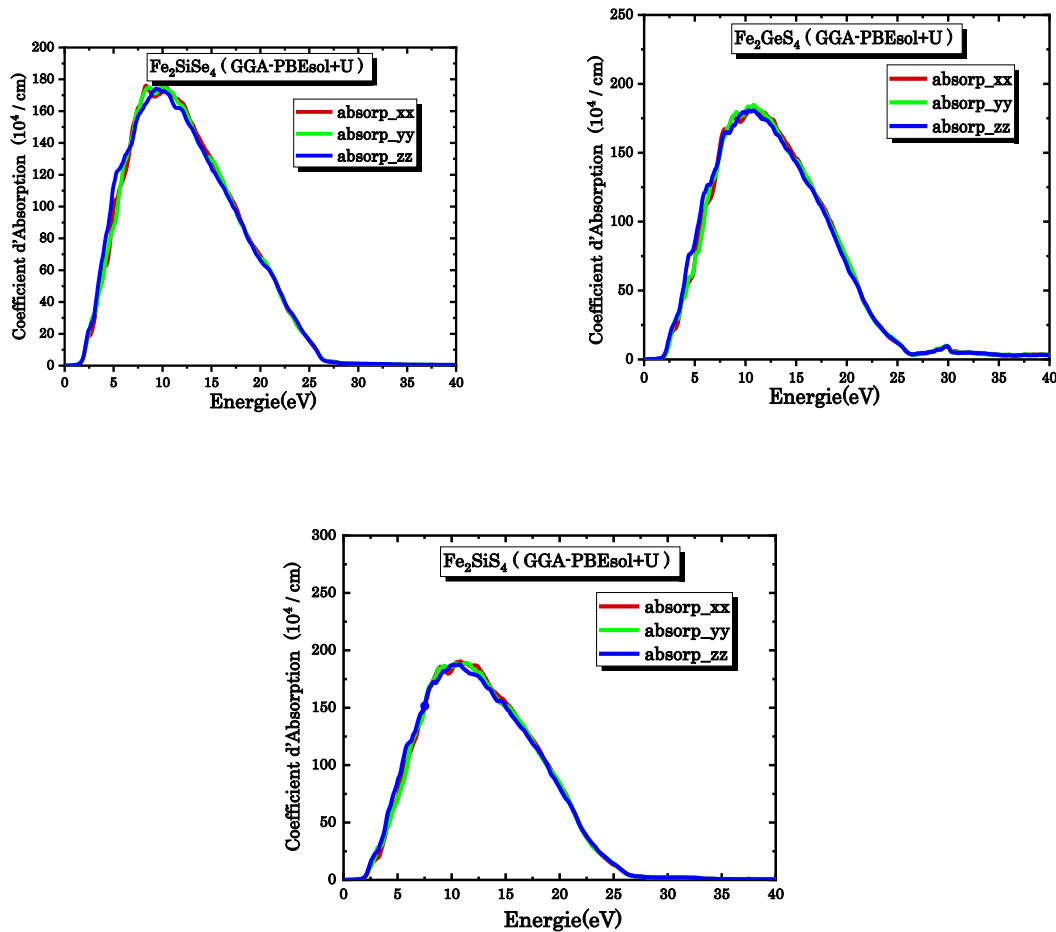


Fig. (IV.13): Variation du Coefficient d'Absorption en fonction de l'énergie (eV) calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

IV.4.3 Indice de Réfraction et Coefficient d'Extinction

Dans la **Fig. (IV.14)**, les spectres de $n^{xx(yy/zz)}$ des composés Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 ainsi que les valeurs $n^{xx(yy/zz)}(0)$ et les énergies correspondantes $n^{xx(yy/zz)}=1$ sont détaillées dans le **Tableau (IV.7)**.

Les valeurs mesurées de $n^{xx(yy/zz)}(\omega)$ augmentent jusqu'à un maximum aux énergies 1.99 eV (2.23 eV / 2.03 eV) pour Fe_2SiSe_4 et aux énergies 2.38 eV (2.49 eV / 2.26 eV) pour Fe_2GeS_4 , et aux énergies 2.38 eV (2.92 eV / 2.27 eV) pour Fe_2SiS_4 situés dans la gamme visible. Lorsque l'énergie du photon incident augmente, $n^{xx(yy/zz)}(\omega)$ décroît de manière significative jusqu'à ce qu'il atteigne des valeurs positives inférieures à l'unité. Cela suggère que la vitesse des photons incident (V_p) dépasse celle de la lumière dans le vide (C), conformément à la relation ($V_p = C/n$). Ainsi, lorsque l'indice de réfraction devient inférieur à 1, l'énergie des photons correspond à la région des ultraviolets lointain (UVC). Par conséquent, le matériau

devient supraluminique pour les photons UV. Par ailleurs, le coefficient d'extinction diminue au fur et à mesure que l'énergie augmente, comme illustré dans la **Fig (IV.15)**. Les valeurs maximales de k^{xx} (yy/zz) (ω) 7.39 (7.39/ 5.26) pour Fe_2SiS_4 et 7.96 (7.92/7.96) pour Fe_2SiS_4 et 7.69(7.69/ 7.81) pour Fe_2GeS_4 , correspondent bien aux énergies qui annulent $\varepsilon_1(\omega)$.

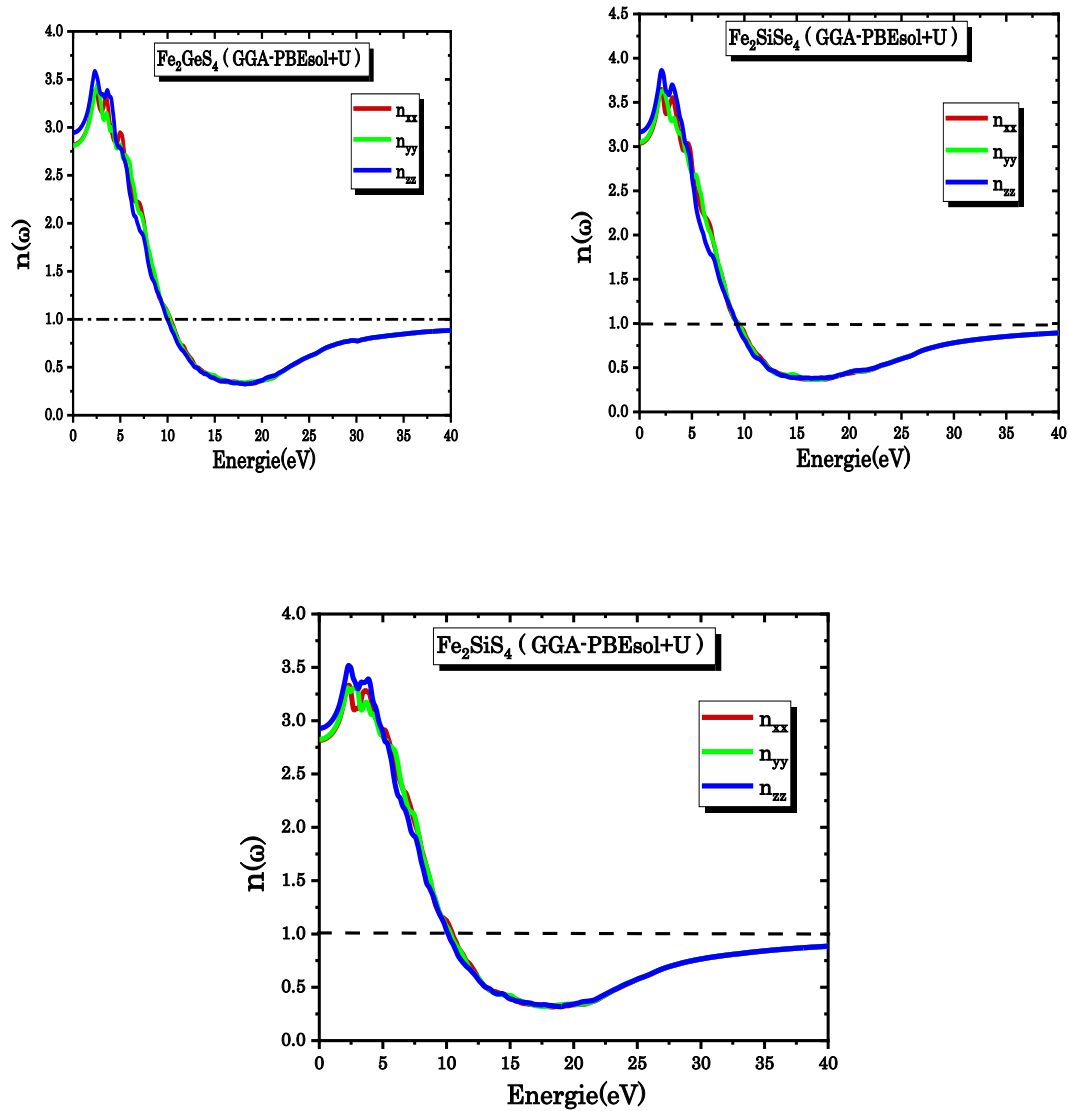


Fig. (IV.14): Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

Tableau (IV.7): Les valeurs de l'indice de réfraction $n^{(xx)(yy)(zz)}$ et les valeurs des domaines d'énergie pour $n^{xx(yy)(zz)=1}$

	$n^{xx}(0)$	$n^{yy}(0)$	$n^{zz}(0)$	E ($n^{xx}=1$)	E ($n^{yy}=1$)	E ($n^{zz}=1$)
Fe_2SiSe_4	3.03	3.05	3.16	9.40	9.40	9.26
Fe_2GeS_4	2.81	2.82	2.94	10.40	10.28	10.06
Fe_2SiS_4	2.81	2.82	2.92	10.40	10.35	10.17

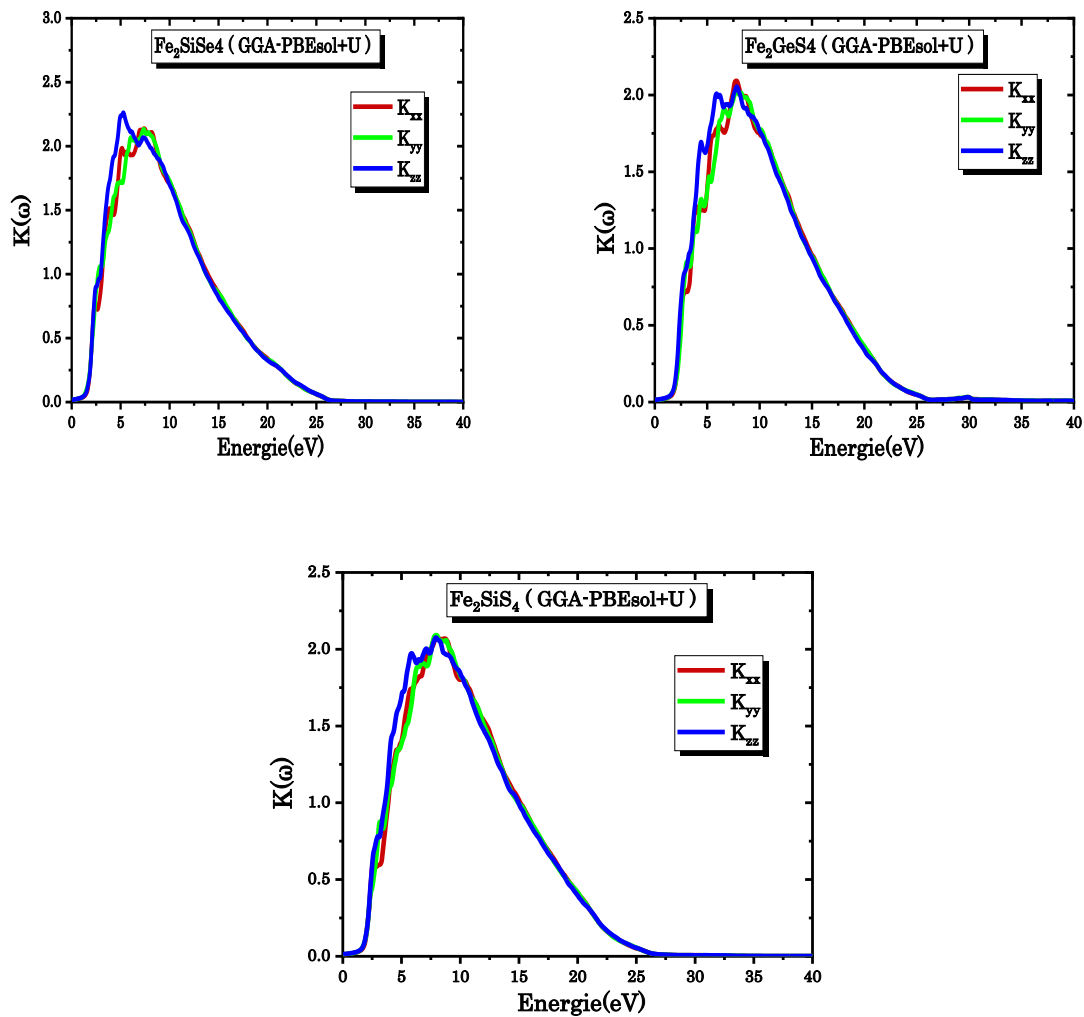


Fig. (IV.15): Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie calculée avec la GGA-PBEsol+U pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 .

IV.4.4 Réflectivité

Les spectres de réflectivité des composés étudiés sont illustrés dans la **Fig. (IV.16)**, d'après ces spectres et les tracés de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$, nous avons remarqué que la réflectivité optique atteint son maximum lorsque $\epsilon_1(\omega)$ devient négatif et par conséquent

une partie des ondes électromagnétiques est réfléchi. À la fréquence nulle, pour Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 la réflectivité statique ($R^{xx}(0)$, $R^{yy}(0)$) ont une valeur similaire de 25%, 23%, 23% respectivement et $R^{zz}(0)$ est d'environ 27%, 24%, 24% respectivement puis elle augmente pour atteindre des valeurs maximales dans la région de l'ultraviolet lointain pour tous nos composés.

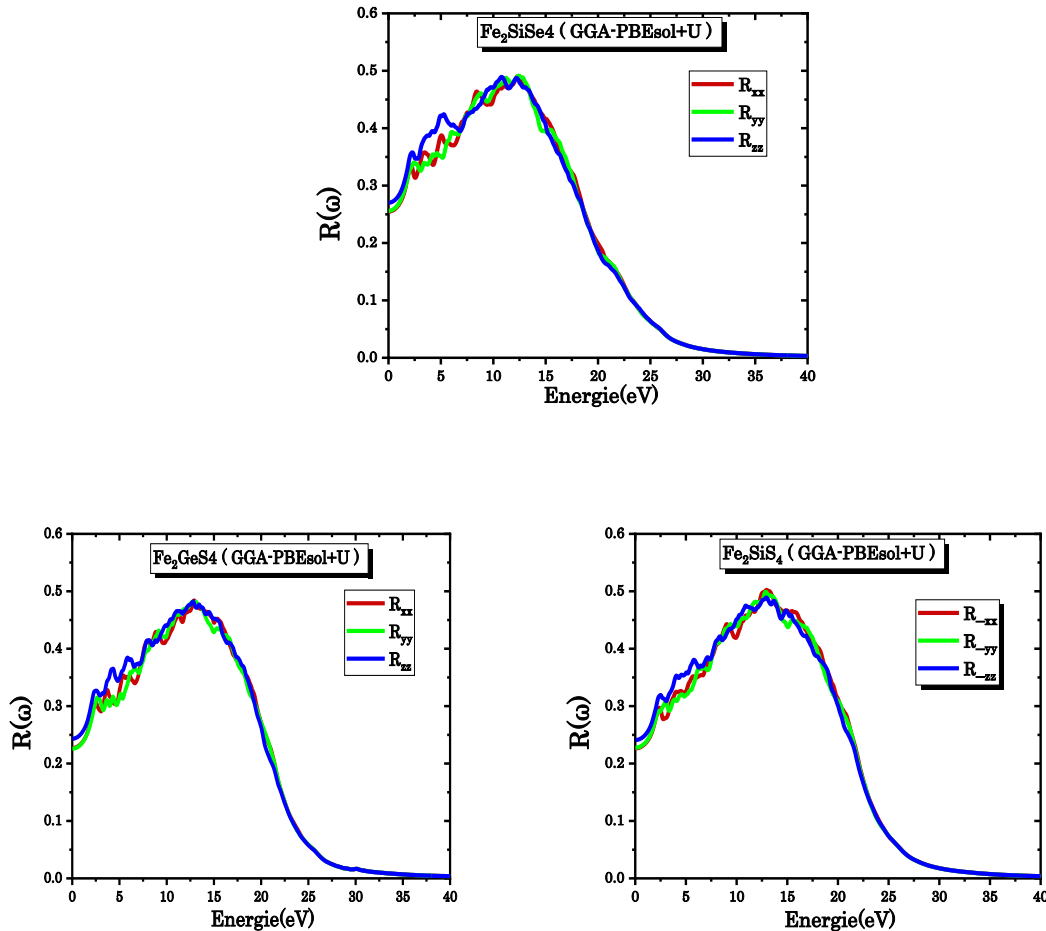


Fig. (IV.16): Spectres de réflectivité en fonction de l'énergie calculés avec la GGA-PBEsol+U pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

IV.4.5 La conductivité optique $\sigma(\omega)$

La **Fig. (IV.17)** montre les spectres de conductivité optique $\sigma^{xx(yy/zz)}(\omega)$ en fonction de l'énergie. Au sein de la région spectrale infrarouge, les spectres $\sigma^{xx(yy/zz)}$ pour les composés Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 restent nuls jusqu'à environ 0.9 eV, 1.21 eV, 1.18 eV, respectivement. $\sigma^{xx(yy/zz)}(\omega)$ doit être nulle à la fréquence lumineuse équivalente à l'énergie de la bande interdite, puis elle augmente pour atteindre des pics maximaux dans la région UVC

pour tous nos composés tel que indiqué dans le **Tableau (IV.8)**. Ces composés présentent donc une bonne conductivité optique dans la gamme de l'ultraviolet lointain (UVC).

Tableau (IV.8): Les valeurs maximums $\sigma^{xx(yy)(zz)}$ de la conductivité optique.

	σ^{xx} (10^{15} / sec)	E(eV)	σ^{yy} (10^{15} /sec)	E(eV)	σ^{zz} (10^{15} /sec)	E(eV)
Fe_2SiSe_4	7.13	6.85 eV	7.09	5.87 eV	7.29	5.75 eV
Fe_2GeS_4	7.49	7.52 eV	7.14	7.59 eV	6.91	5.75 eV
Fe_2SiS_4	7.49	7.31 eV	7.69	7.64 eV	6.98	5.37 eV

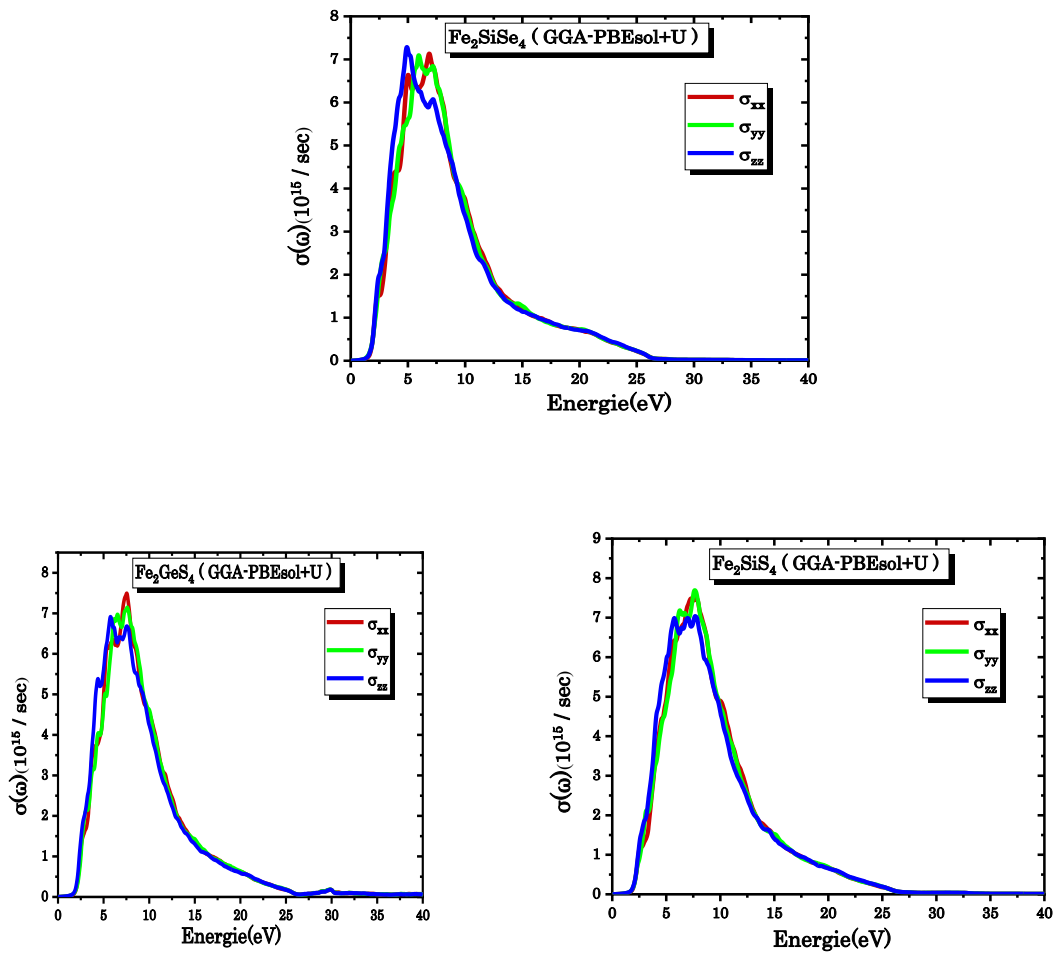


Fig. (IV.17): Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie calculée la GGAPBEsol + U pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

IV.4.6 Spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$

Résultats du calcul de $L(\omega)$ concernant tous les matériaux étudiés sont exposés dans la **Fig. (IV.18)**. Tout d'abord, $L(\omega)$ est approximativement nulle dans les régions infrarouge et visible, puis augmente progressivement dans la région UV. En outre, cette figure montre clairement que les spectres $L(\omega)$ présentent des pics maximaux à $L^{xx} 20.35 \text{ eV} = L^{yy} 19.75 \text{ eV} = L^{zz} = 19.40 \text{ eV}$ pour Fe_2SiSe_4 , $L^{xx} 21.07 \text{ eV} = L^{yy} = 20.84 \text{ eV} L^{zz} = 20.12 \text{ eV}$ pour Fe_2GeS_4 , $L^{xx} = L^{yy} = 21.40 \text{ eV} L^{zz} = 21.49 \text{ eV}$ pour Fe_2SiS_4 . Les pics de $L(\omega)$ nous renseignent brièvement sur les caractéristiques liées à la résonance du plasma et donc sur la fréquence associée ω_p .

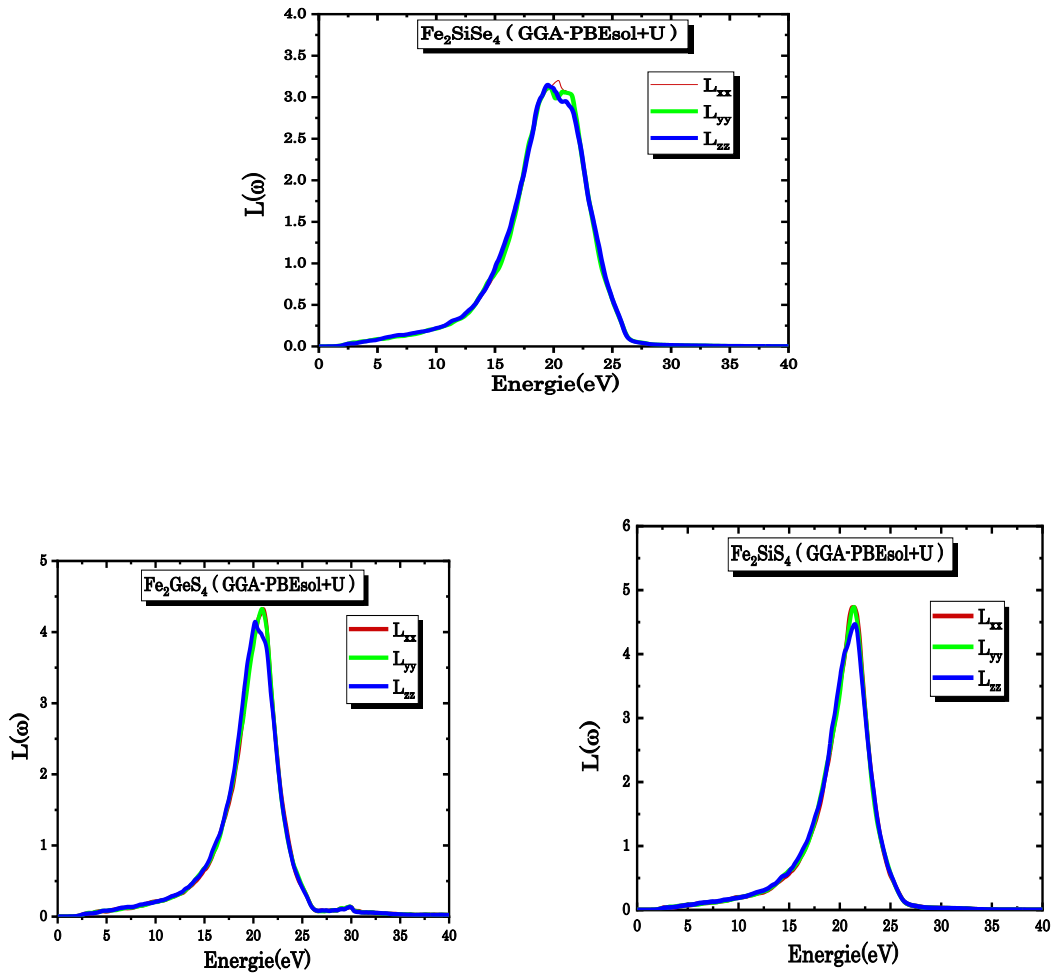


Fig. (IV.18): Variation de la fonction de perte en fonction de l'énergie calculée avec la GGAPBEsol + U pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

IV.5 Propriétés thermoélectriques

IV.5.1 Coefficient de Seebeck

La *Fig. (IV.19)* illustre l'évolution de (S) pour Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 . Pour le spin up, on remarque que l'augmentation de la température jusqu'à 200 K entraîne une hausse rapide et significative du coefficient de Seebeck, suivi par une croissance plus modérée au-delà de la température ambiante. En revanche, dans le canal de spin minoritaire, S décroît avec la hausse de la température. Il est à noter que S reste positif sur l'intégralité de la gamme de températures, de 100 à 1000 K, ce qui montre que les trous, en tant que porteurs de charge, sont présents, ce qui est typique des matériaux de type p.

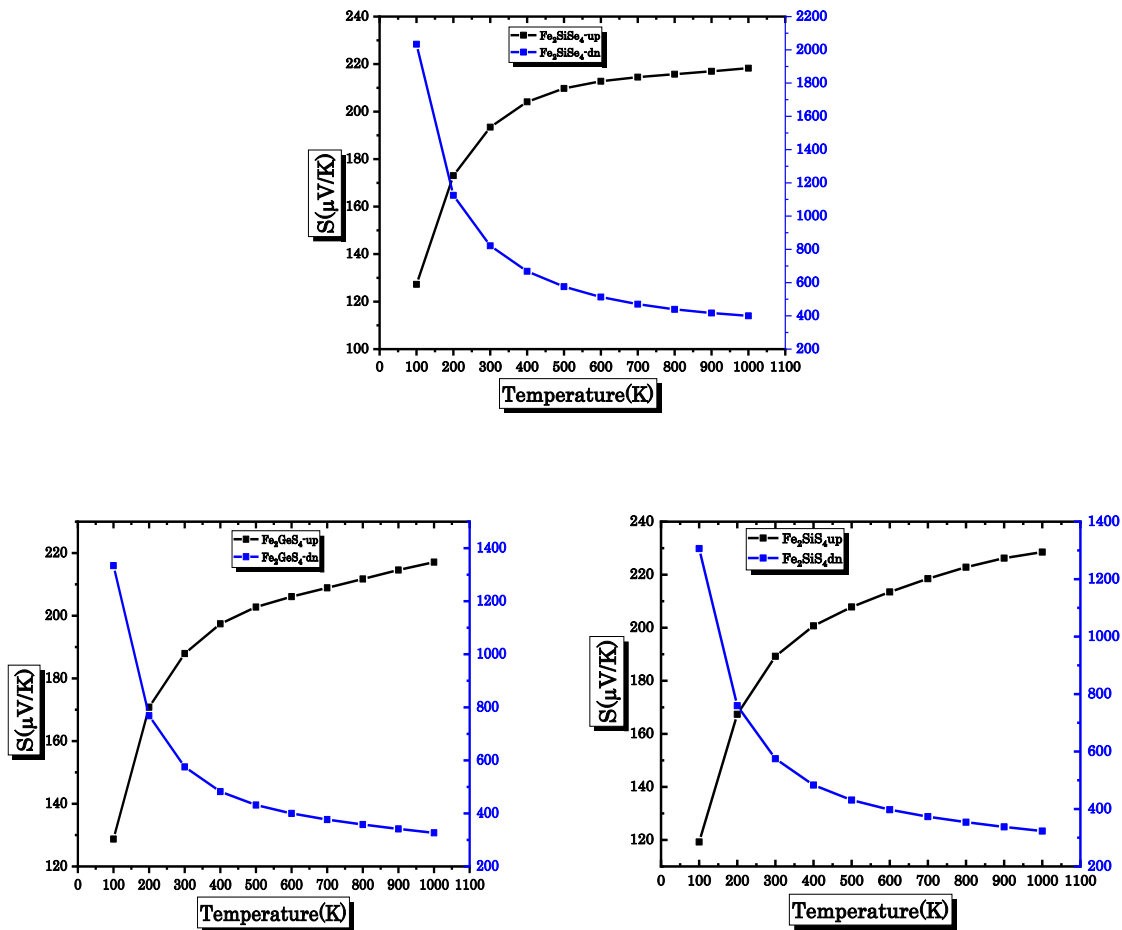


Fig. (IV.19): Variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour Fe_2SiX_4 ($X=\text{S}, \text{Se}$) et Fe_2GeS_4 .

Comme le montre clairement la *Fig. (IV.20)*, une augmentation du coefficient total de Seebeck en fonction de la température pour Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 contrairement au composé Fe_2SnSe_4 où S présente une légère pente décroissante.

Nous en déduisons que nos matériaux sont des matériaux de type p en raison du signe positif du coefficient S .

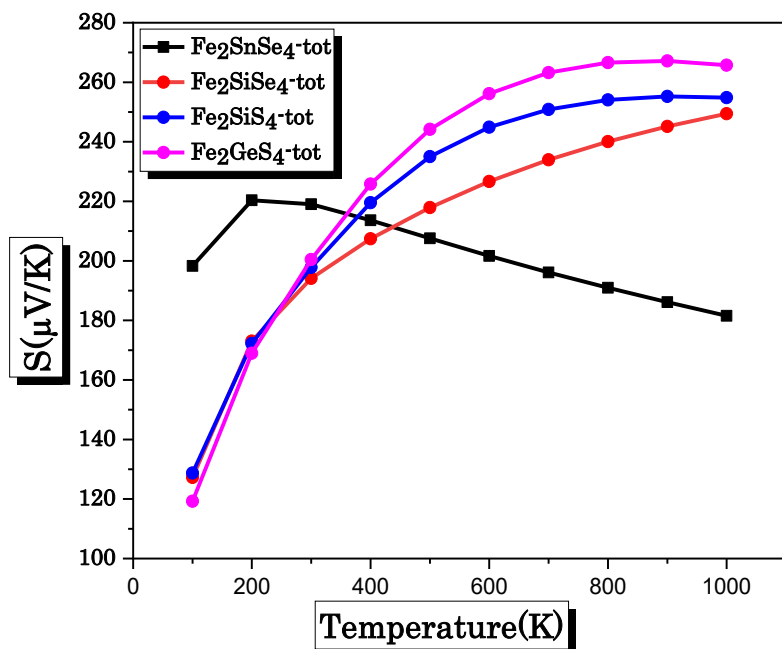


Fig. (IV.20): Variation du coefficient total de Seebeck (S_{tot}) en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 , Fe_2SiX_4 ($X=\text{S}, \text{Se}$) et Fe_2GeS_4 .

Les coefficients de Seebeck (en $\mu\text{V/K}$) pour les spins majoritaires, minoritaires et le spin total, mesurés à $T = (300 \text{ K})$ et $P = 0 \text{ GPa}$, sont présentés dans le **Tableau (IV.9)**.

Tableau (IV.9): Valeurs (S) à $T=300 \text{ K}$ et $P=0 \text{ GPa}$ dans les configurations de spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	Fe_2SnSe_4	Fe_2SiSe_4	Fe_2GeS_4	Fe_2SiS_4
Up	219.023	193.44	187.91	189.25
Down	753.386	821.59	575.37	574.92
Total	219.023	194.12	197.80	200.42

IV.5.2 Conductivité électrique

La **Fig. (IV.21)** montre l'évolution de la conductivité électrique des composés Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 avec la température, en considérant les deux types de spins.

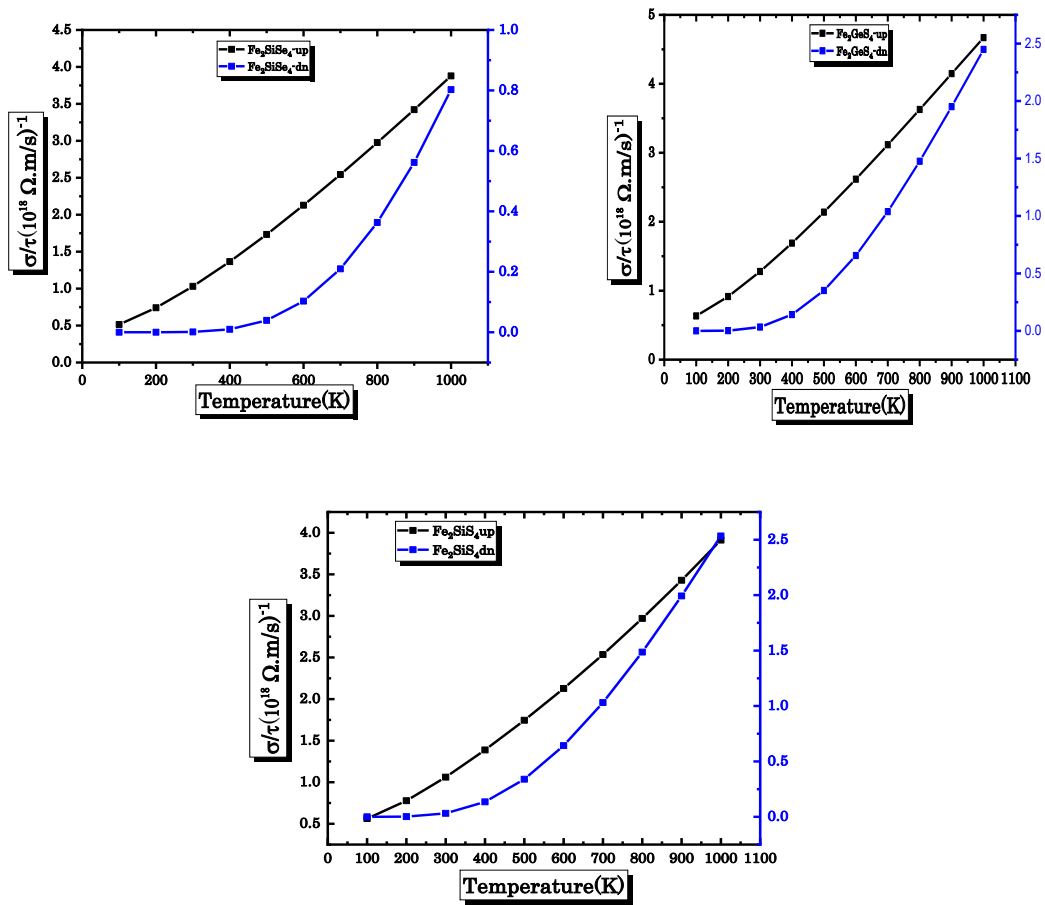


Fig. (IV.21): Variation de la conductivité électrique ($\frac{\sigma}{\tau}$) en fonction de la température pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

Les courbes de la conductivité électrique montrent une augmentation quasi linéaire avec la température pour les deux canaux de spin, majoritaire et minoritaire, au sein de nos composés, elles atteignent une valeur maximale de $3.88 \times 10^{18} (1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s})$, $4.67 \times 10^{18} (1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s})$, $3.91 \times 10^{18} (1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s})$ pour une température de 1000 K pour la direction des spins majoritaires. Cependant pour l'état de spin-down, elles atteignent une valeur maximale de $0.8 \times 10^{18} (1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s})$, $2.45 \times 10^{18} (1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s})$, $2.53 \times 10^{18} (1/\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{s})$, respectivement pour une température de 1000 K. Dans un semi-conducteur lorsque la température augmente, les électrons de valence passent dans la bande de conduction (« n » augmente), et donc ($\frac{\sigma}{\tau}$) d'un semi-conducteur s'élève avec l'augmentation de la température.

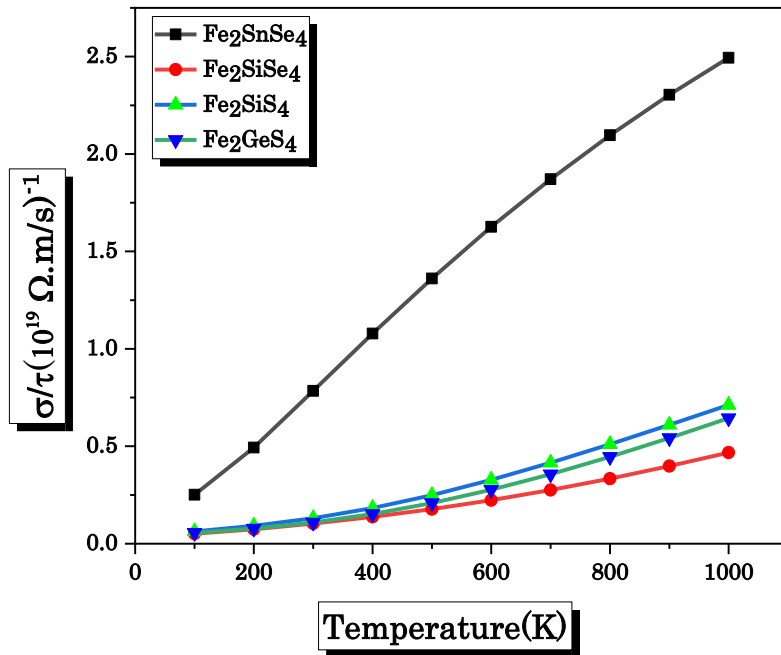


Fig. (IV.22): Variation de la conductivité électrique totale en fonction de la température pour Fe₂SnSe₄, Fe₂SiX₄(X=S, Se) et Fe₂GeS₄.

A partir de la figure **Fig. (IV.22)**, montrant l'évolution de $(\frac{\sigma}{\tau})$ en fonction de la température, pour Fe₂SnSe₄, Fe₂SiX₄(X=S, Se) et Fe₂GeS₄. On remarque bien que Fe₂SnSe₄ présente la conductivité électrique totale la plus élevée, cela signifie qu'il possède une faible résistivité électrique, ce qui permet un transport des charges électriques avec des pertes minimales de chaleur à l'effet Joule. Un tel comportement constitue un bénéfice majeur pour Fe₂SnSe₄, en faisant ainsi un excellent candidat en tant que matériau thermoélectrique. Les valeurs de la conductivité électrique à T=300 K et P=0 pour les quatre composés ternaires dans les spins-up, spin-down et spin totale sont résumés dans le **Tableau (IV.10)**.

Tableau (IV.10): Valeurs de $(\frac{\sigma}{\tau})$ à T=300 K et P=0 GPa pour les trois configurations spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	Fe ₂ SnSe ₄	Fe ₂ SiSe ₄	Fe ₂ GeS ₄	Fe ₂ SiS ₄
Up	0.78×10^{19}	1.03×10^{18}	1.28×10^{18}	1.06×10^{18}
Down	9.49×10^9	1.17×10^{15}	3.35×10^{16}	3.16×10^{16}
Total	0.784×10^{19}	0.10×10^{19}	$0,13 \times 10^{19}$	$0,13 \times 10^{19}$

IV.5.3 Conductivité thermique (k)

La **Fig. (IV.23)** représente la variation de (K_e/τ) en fonction de la température et du temps de relaxation, pour les deux canaux de spin (spin-up et spin-down).

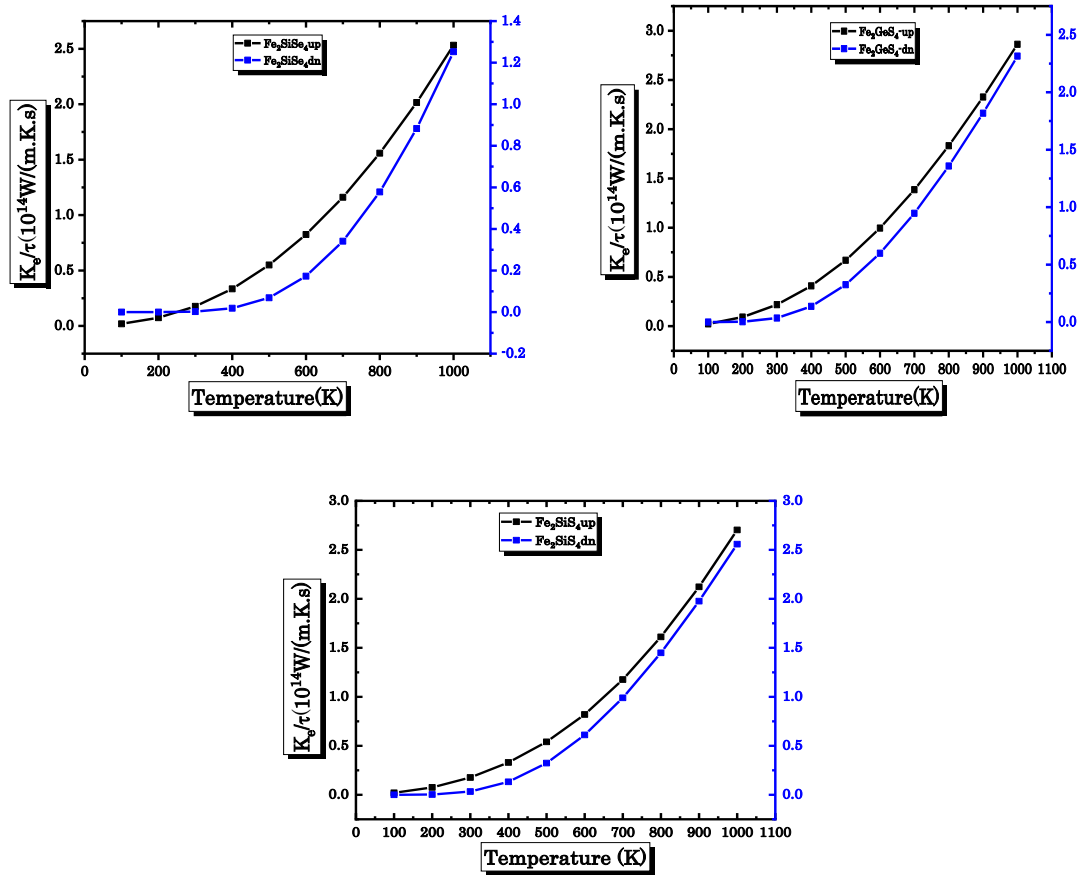


Fig. (IV.23): Variation de la conductivité thermique électronique (K_e/τ) en fonction de la température pour Fe_2SiX_4 (X=S, Se) et Fe_2GeS_4 .

Les courbes présentées dans La **Fig. (IV.23)** indiquent un comportement similaire. Il est clair que pour les spin-up et spin-down la conductivité thermique électronique s'intensifie (K_e/τ) pour les trois composés Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 au cours de l'augmentation de la température. La conductivité thermique (K_e/τ) dans l'état de spin-up augmente généralement, passant de $0.02 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 100K pour les trois matériaux jusqu'à $2.53 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Fe_2SiSe_4 , $2.86 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Fe_2GeS_4 et $2.70 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Fe_2SiS_4 à 1000K. En revanche, dans l'état de spin-down, la variation de (K_e/τ) reste presque constante entre 100K et 400K, puis augmente de manière non linéaire à des températures plus élevées, atteignant 1.25×10^{14} et 2.31×10^{14} et $2.57 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1000K pour Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 , Fe_2SiS_4 , respectivement.

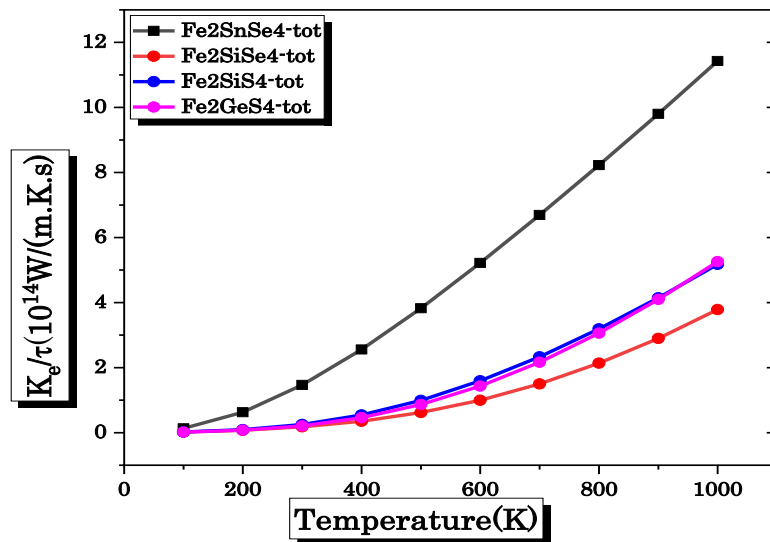


Fig. (IV.24): Variation de de la conductivité thermique électronique totale en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 , $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 .

L'évolution de la conductivité thermique électronique totale (K_e/τ) en fonction à la variation de température est tracée sur la **Fig. (IV.24)**. Contrairement aux composés Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 , la conductivité thermique électronique totale pour Fe_2SnSe_4 présente une progression quasi-linéaire. De plus, à température ambiante, les faibles valeurs de (K_e/τ) totale de nos matériaux représentent un atout majeur, les rendant ainsi de bons candidats pour des applications thermoélectriques. Le **Tableau (IV.11)**, présente les valeurs de (K_e/τ) à température ambiante, pour les orientations de spin (up, down) ainsi que pour le spin total pour les quatre composés ternaires.

Tableau (IV.11): Valeurs de (K_e/τ) à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour les trois configurations de spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	Fe_2SnSe_4	Fe_2SiSe_4	Fe_2GeS_4	Fe_2SiS_4
Up	1.74×10^{14}	0.18×10^{14}	0.22×10^{14}	0.18×10^{14}
Down	9.57×10^6	2.31×10^{11}	3.47×10^{12}	3.31×10^{12}
Total	1.74×10^{14}	0.18×10^{14}	0.25×10^{14}	0.21×10^{14}

IV.5.4 Facteur de mérite

La variation du facteur de mérite dans les spins up et spin-down avec la température est illustrée dans la **Fig. (IV.25)**. Concernent Fe_2SiSe_4 et selon la direction du spin up, le ZT

augmente avec l'augmentation de température jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale de 0.65 à 300 K, puis croît lentement de manière quasi constante jusqu'à atteindre une valeur maximale de $ZT = 0.73$ à l'inverse, pour les spins minoritaires, la courbe du facteur de mérite ZT montre une diminution entre 100 K et 600 K, passant de 0.99 à 0.94, avant d'augmenter progressivement pour atteindre un maximum de 1.02 à 1000 K.

En ce qui concerne les composés Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 , selon la direction du spin up, les courbes présentent un comportement presque identique, on observe une augmentation rapide du facteur de mérite, passant à 100 K par les valeurs 0.44 et 0.40 respectivement pour atteindre les valeurs maximales à $T=1000\text{K}$ de $ZT_{max} = 0.77$ et $ZT_{max} = 0.76$ respectivement. Tandis que dans la direction du spin down, une décroissance progressive est notée dans la plage de température $100\text{K} < T < 300\text{K}$, avec des valeurs proches de 0.98 - 0.95 pour les deux composés. Par la suite, ZT augmente au fur et à mesure de la montée en température, atteignant respectivement des valeurs maximales de $ZT = 1.13$ et $ZT = 1.03$ à $T = 1000\text{K}$.

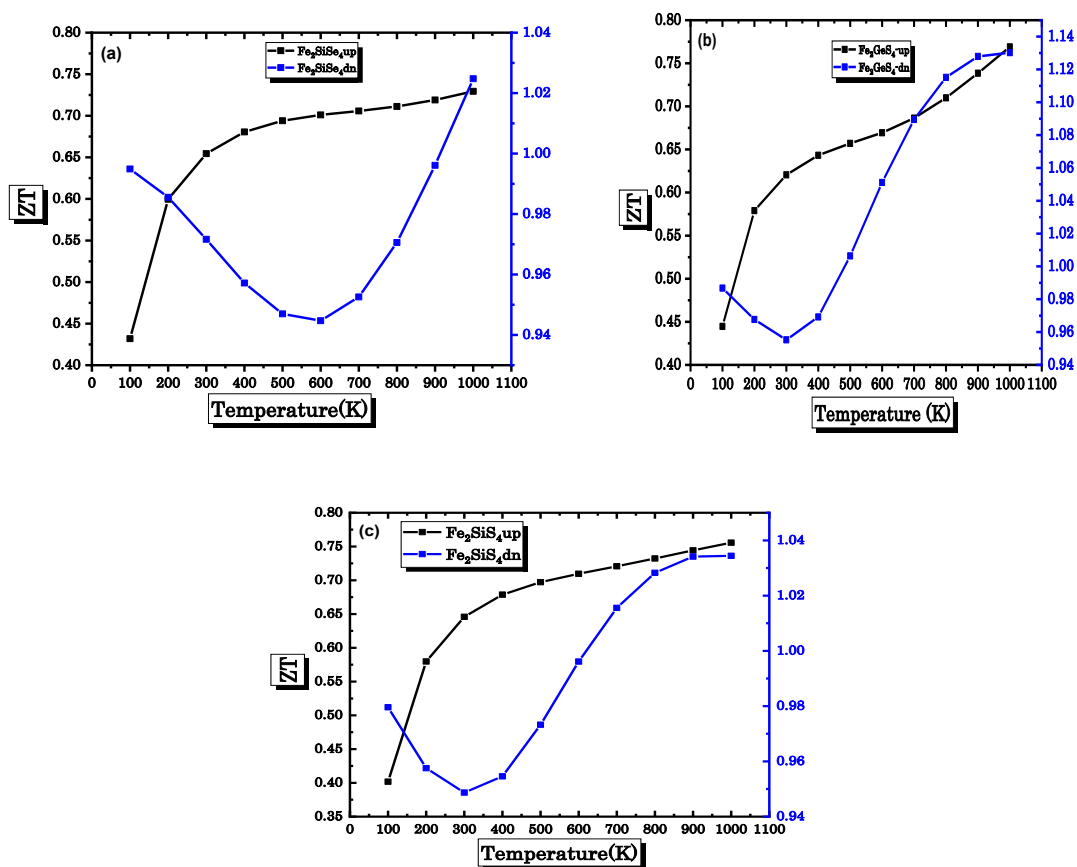


Fig. (IV.25): Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour Fe_2SiX_4 ($X=\text{S}, \text{Se}$) et Fe_2GeS_4 .

Afin d'analyser les performances thermoélectriques de nos composés, nous avons tracé la **Fig. (IV.26)** montrant l'évolution de ZT total avec la température, il convient de souligner que les quatre composés Fe_2SnSe_4 , $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 se comportent comme des matériaux thermoélectriques performants sur l'ensemble du domaine thermique car les trois composés Fe_2SiSe_4 , Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4 présentent une performance thermoélectrique remarquable, avec des valeurs de ZT variant de 1.4 à 1.9 dans la gamme de température allant de 100 K à 1000 K. Une amélioration notable de cette performance est observée avec l'augmentation de la température. En revanche, pour Fe_2SnSe_4 , la performance thermoélectrique se réduit à mesure que la température augmente. Parmi ces composés, Fe_2GeS_4 se distingue par la meilleure performance thermoélectrique, avec un ZT optimal avoisinant 1.9 à 1000 K. Le **Tableau (IV.12)** présente les résultats de (ZT) mesurée à $T=300$ K et $P=0$ GPa, pour les deux directions de spins (up, down) ainsi que pour le spin total pour les quatre composés ternaires.

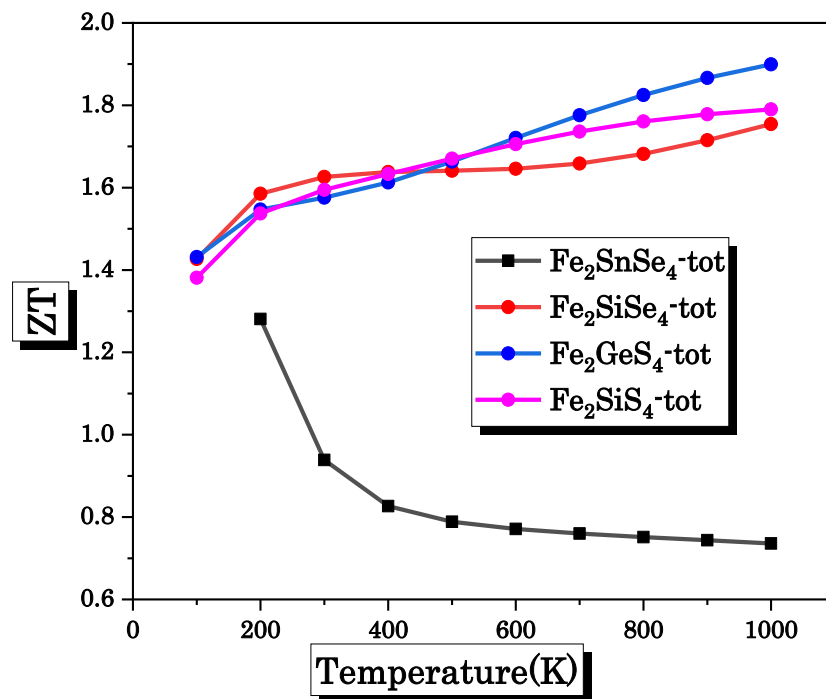


Fig. (IV.26): Variation du facteur de mérite total en fonction de la température pour Fe_2SnSe_4 , $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 .

Tableau (IV.12): Valeurs de (ZT) à $T=300$ K et $P=0$ GPa dans les trois configurations de spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	Fe_2SnSe_4	Fe_2SiSe_4	Fe_2GeS_4	Fe_2SiS_4
Up	0.769	0.65	0.62	0.65
Down	0.169	0.97	0.96	0.95
Total	0.939	1.63	1.85	1.59

Tous les matériaux présentent un facteur de mérite thermoélectrique ZT compris entre 0,939 et 1,85, indiquant de bonnes performances thermoélectriques. Parmi eux, Fe_2SnSe_4 affiche un ZT proche de 1, tandis que $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 montrent des valeurs supérieures à 1, soulignant leur meilleure efficacité thermoélectrique.

IV.6 Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude de la stabilité magnétique des composés $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 dans trois configurations : (NM), (AFM) et (FM), avec l'approximation GGA-PBE+U. Les matériaux sont magnétiques et plus stable en phase (AFM). Ensuite nous avons calculé les paramètres d'équilibre par le biais de (GGA-PBEsol+U) qui sont en bonne concordance avec les données expérimentales. La détermination des structures de bandes montre que les composés présentent un comportement semi-conducteur pour les deux types de spins. Nous avons étudié ainsi les propriétés optiques à savoir la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, les coefficients d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, la conductivité optique et la perte d'énergie. L'analyse de ces résultats vise à évaluer l'aptitude de ces matériaux pour des applications dans les dispositifs optiques et optoélectroniques. Leur forte absorption dans l'ultraviolet lointain souligne leur importance pour des usages tels que les filtres. Les simulations des propriétés de transport réalisées pour $\text{Fe}_2\text{SiX}_4(\text{X}=\text{S, Se})$ et Fe_2GeS_4 , montrent que les matériaux ont un fort potentiel pour les applications thermoélectriques. En effet, ils allient une conductivité électrique élevée avec une conductivité thermique faible, offrant ainsi un bon compromis tout en présentant un coefficient de Seebeck important, ce qui leur permet d'atteindre à température ambiante un ZT égale ou supérieur à l'unité.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a porté sur l'étude théorique approfondie des propriétés physiques de plusieurs chalcogénures ternaires de fer de type olivine, à savoir Fe_2SnSe_4 , Fe_2SiX_4 ($X=\text{S}, \text{Se}$) et Fe_2GeS_4 . En combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k, nous avons pu prédire et analyser de manière rigoureuse les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de ces composés, dont certains étaient jusqu'ici peu ou pas étudiés théoriquement.

L'étude comparative de ces matériaux a permis de déterminer leurs configurations magnétiques les plus stables. Ainsi, Fe_2SnSe_4 s'est révélé ferromagnétique, en accord avec les résultats expérimentaux disponibles, tandis que Fe_2SiX_4 ($X=\text{S}, \text{Se}$) et Fe_2GeS_4 présentent une stabilité accrue en configuration antiferromagnétique. Ces observations constituent un apport significatif à la compréhension du comportement magnétique de ces composés.

Sur le plan structural, les paramètres de maille calculés dans l'approximation GGA-PBEsol+U s'accordent bien avec les données expérimentales disponibles, validant ainsi la fiabilité de notre approche théorique. Tous les composés étudiés conservent une structure orthorhombique stable, typique des minéraux de type olivine.

Sur le plan électronique, la nature du gap énergétique (direct ou indirect) et sa valeur ont été établies pour chaque matériau, confirmant leur aptitude potentielle à absorber efficacement la lumière solaire, ce qui corrobore les hypothèses en faveur d'une utilisation dans des dispositifs photovoltaïques. Les propriétés optiques calculées (telles que les coefficients d'absorption, la réflectivité et la fonction diélectrique) renforcent cette conclusion, indiquant une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet lointain UVC ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications telles que les détecteurs UVC.

Enfin, les simulations des propriétés thermoélectriques ont mis en évidence le comportement remarquable de ces composés et affichent des valeurs de ZT atteignant voire dépassant l'unité à température ambiante, ce qui renforce leur intérêt pour des applications thermoélectriques.

Cette thèse se distingue par une étude comparative et prédictive de composés encore peu explorés, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Elle constitue ainsi une contribution originale à la compréhension des chalcogénures à base de fer de type olivine, en fournissant un ensemble cohérent et robuste de données structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques. Les résultats obtenus permettent d'identifier les applications potentielles de ces matériaux dans divers domaines technologiques tels que le photovoltaïque, la détection UV, ou encore la valorisation de chaleur résiduelle. Ils offrent également des bases solides pour orienter de futures recherches expérimentales, en particulier la synthèse et la caractérisation de ces composés.

À l'issue de cette étude, plusieurs perspectives se dégagent. L'approche développée pourrait être étendue à d'autres familles de chalcogénures, à des systèmes dopés, ou à des composés, afin de moduler leurs propriétés en fonction des exigences applicatives spécifiques. Il serait pertinent de valider les prédictions issues de cette étude par la synthèse et la caractérisation multi-échelle (structurale, magnétique, électronique et thermique) des composés étudiés et l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs prototypes, tels que des cellules solaires ou des modules thermoélectriques, permettrait d'évaluer leur efficacité, leur fiabilité et leur stabilité en conditions d'utilisation réelle.

En somme, cette thèse offre un cadre de référence pour l'exploration rationnelle de nouveaux matériaux fonctionnels à base de fer, contribuant ainsi au développement de solutions avancées pour l'énergie.

Références

- [1] Gudelli, V. K., Kanchana, V., & Vaitheeswaran, G. (2015). Predicted thermoelectric properties of olivine-type Fe_2GeCh_4 (Ch= S, Se, and Te). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(2), 025502.
- [2] Vincent, H., & Bertaut, E. F. (1973). Etude Cristallographique et Magnetique de Fe_2GeS_4 Structures Magnetiques a 85 et 4, 2 K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2), 151-158.
- [3] Baron, V., Amcoff, O., & Ericsson, T. (1999). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 195, 81–92.
- [4] Quintero, M., Ferrer, D., Caldera, D., Moreno, E., Quintero, E., Morocoima, M., Grima, P., Bocaranda, P., Delgado, G. E., & Henao, J. A. (2009). *Journal of Alloys and Compounds*, 469, 4–8.
- [5] Pan, F., Hu, X., Huang, J., Shi, B., Wang, J., Liu, J., ... & Yao, D. X. (2023). Multiple magnetic transitions and complex magnetic structures in Fe_2SiSe_4 with the sawtooth lattice. *Physical Review B*, 107 (22), 224423.
- [6] Gerl, M., & Issi, J. P. (1997). *Physique des matériaux* (Vol. 8). EPFL Press.
- [7] Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., & Dupas, C. (1993). *Physique de l'état solide*. Dunod.
- [8] Benstaali, W. Etude des proprietes optoelectroniques et magnetiques des composes ZnX/CDX dopes par des metaux de transition (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis).
- [9] Born, M., & Oppenheim, R. (1927). Quantum theory of the molecules. *Annalen der Physik*, 84, 457–484.
- [10] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [11] Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, 81(3), 385.
- [12] Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689.
- [13] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.

- [14] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [15] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [16] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 32.
- [17] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [18] Cottenier, S. (2002). Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0), 41.
- [19] Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry: Theories and models* (2nd ed., pp. 36–37). John Wiley & Sons.
- [20] Herman, F., Van Dyke, J. P., & Ortenburger, I. B. (1969). Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. *Physical Review Letters*, 22(16), 807.
- [21] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- [22] Marcus, P. M. (1967). *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, 1, 567.
- [23] Elyashar, N., & Koelling, D. D. (1976). Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: Niobium. *Physical Review B*, 13(12), 5362.
- [24] Wang, Y., & Perdew, J. P. (1991). Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Physical Review B*, 44(24), 13298.
- [25] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [26] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13), 136406.
- [27] Anisimov, V. I., Zaanen, J., & Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943.
- [28] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., & Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Physical Review B*, 57(3), 1505.

- [29] Petukhov, A. G., Mazin, I. I., Chioncel, L., & Lichtenstein, A. I. (2003). Correlated metals and the LDA+ U method. *Physical Review B*, 67(15), 153106.
- [30] Cococcioni, M., & De Gironcoli, S. (2005). Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 71(3), 035105.
- [31] Kotani, A., & Yamazaki, T. (1992). Systematic analysis of core photoemission spectra for actinide di-oxides and rare-earth sesqui-oxides. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 108, 117-131.
- [32] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 124(22).
- [33] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [34] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [35] Slater, J. C., & Phillips, J. C. (1974). Quantum theory of molecules and solids vol. 4: the self-consistent field for molecules and solids. *Physics Today*, 27(12), 49-50.
- [36] Herring, C. (1940). A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12), 1169.
- [37] Phillips, J. C., & Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2), 287.
- [38] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [39] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [40] Hamann, D. R. (1979). Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 42(10), 662.
- [41] Strutt, J. W., & Rayleigh, J. W. S. (1877). *The theory of sound* (Vol. 1). Macmillan.
- [42] Heine, V., & Lee, M. J. (1971). Resolution of Ambiguity in Derivation of Pseudopotentials from Phase Shifts. *Physical Review Letters*, 27(12), 811.
- [43] Topp, W. C., & Hopfield, J. J. (1973). Chemically motivated pseudopotential for sodium. *Physical Review B*, 7(4), 1295.
- [44] Phillips, J. C. (1958). Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, 112(3), 685.
- [45] Starkloff, T., & Joannopoulos, J. D. (1977). Local pseudopotential theory for transition metals. *Physical Review B*, 16(12), 5212.

- [46] Koelling, D. D., & Arblman, G. O. (1975). Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), 2041.
- [47] Takeda, T., & Kubler, J. (1979). Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9(4), 661.
- [48] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., & Freeman, A. J. (1981). Full-potential self-consistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. *Phys. Rev. B*, 24, 864-875.
- [49] Singh, D., & Nordstrom, L. (2006). *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method*. Springer.
- [50] Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388.
- [51] Blaha, P., Schwarz, K., & Madsen, G. K. H. (1997). *WIEN97*. Technische Universität Wien, Austria.
- [52] Schwarz, K., Ambrosch-Draxl, C., & Blaha, P. (1990). Band structure and magnetism of transition metal compounds. *Physical Review B*, 42, 2051.
- [53] Schwarz, K., Blaha, P., & Trickey, S. B. (2010). Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k code. *Molecular Physics*, 108, 3147.
- [54] Winkler, B., Blaha, P., & Schwarz, K. (1996). Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *American Mineralogist*, 81(5-6), 545-549.
- [55] Kohler, B., Ruggerone, P., Wilke, S., & Scheffler, M. (1995). Exchange and correlation effects in surface physics: A first-principles study. *Physical Review Letters*, 74, 1387.
- [56] Blaha, P., & Schwarz, K. (1989). Electric field gradient in Cu₂O from band structure calculations. *Hyperfine Interactions*, 52, 153-159.
- [57] Dufek, P., Blaha, P., & Schwarz, K. (1995). Generalized-gradient approximation applied to the electronic structure of solids. *Physical Review Letters*, 75, 3545.
- [58] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2013). *WIEN2k user guide*.
- [59] Delgado-Niño, P., Chacón, C., Marroquin, G., & Delgado, G. E. (2021). The chalcogenide compound Fe₂SnSe₄: Synthesis and crystal structure analysis by powder X-ray diffraction. *Materials Research*, 24(1), e20200142.
- [60] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60(1), 155-169.

- [61] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Exchange and correlation in density functional theory. *Physical Review B*, 45, 13244.
- [62] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- [63] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations. *Physical Review B*, 23, 5048.
- [64] Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., & Scheel, H. J. (1996). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *Journal of the American Chemical Society*, 118(28), 6716-6723.
- [65] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126-148.
- [66] Slater, J. C. (1930). Quantum theory of matter. *Reviews of Modern Physics*, 35, 210.
- [67] Mulliken, R. S. (1955). Electronic structure and bonding theory. *Journal of Chemical Physics*, 23, 1833-1846.
- [68] Kramers, H. (1968). *Collected Scientific Papers* (North-Holland, Amsterdam, 1956) WC. Henneberger. *Physical Review Letters*, 21, 838.
- [69] Madsen, G. K., & Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1), 67-71.
- [70] Mott, N. F. (1969). Conduction in non-crystalline materials: III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands. *Philosophical Magazine*, 19(160), 835-852.
- [71] Alrahamneh, M. J., Mousa, A. A., & Khalifeh, J. M. (2019). First principles study of the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr₂RhAl. *Physica B: Condensed Matter*, 552, 227-235.
- [72] Patel, P. D., Shinde, S., Gupta, S. D., & Jha, P. K. (2019). Investigation of structural and elastic stability, electronic, magnetic, thermoelectric, lattice-dynamical and thermodynamical properties of spin gapless semiconducting Heusler alloy Zr₂MnIn using DFT approach. *Journal of Electronic Materials*, 48, 1634-1642.
- [73] Sharma, S., & Pandey, S. K. (2015). Applicability of two-current model in understanding the electronic transport behavior of inverse Heusler alloy: Fe₂CoSi. *Physics Letters A*, 379(38), 2357-2361.
- [74] Noda, Y., et al. (1992). Structural and electronic properties of JIM materials. *JIM*, 33(9), 845.

- [75] Ericsson, T., Holényi, K., & Amcoff, Ö. (1997). A Mössbauer study of, having the olivine structure: comparison with fayalite and related minerals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(19), 3943.
- [76] Junod, A., Wang, K. Q., Triscone, G., & Lamarche, G. (1995). Specific heat, magnetic properties and critical behaviour of Mn_2SiS_4 and Fe_2GeS_4 . *Journal of magnetism and magnetic materials*, 146(1-2), 21-29.
- [77] Yu, L., Lany, S., Kykyneshi, R., Jieratum, V., Ravichandran, R., Pelatt, B., Altschul, E., Platt, H. A. S., Wager, J. F., Keszler, D. A., & Zunger, A. (2011). Materials for energy applications. *Advanced Energy Materials*, 1, 748-753.
- [78] Fredrick, S. J., & Prieto, A. L. (2013). Solution synthesis and reactivity of colloidal Fe_2GeS_4 : a potential candidate for Earth abundant, nanostructured photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 135(49), 18256-18259.
- [79] Park, B.-I., Yu, S., Hwang, Y., Cho, S.-H., Lee, J.-S., Park, C., Lee, D.-K., & Lee, S. Y. (2015). Material properties and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2265-2270.
- [80] Vincent, H., Bertaut, E. F., Baur, W. H., & Shannon, R. D. (1976). Polyhedral deformations in olivine-type compounds and the crystal structure of Fe_2SiS_4 and Fe_2GeS_4 . *Structural Science*, 32(6), 1749-1755.
- [81] Penn, D. R. (1962). Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Physical review*, 128(5), 2093.

ملخص:

تقدّم هذه الأطروحة دراسةً نظريّةً معمقةً حول الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية والحرارية الكهربائية لمركبات الكبريتيد الثلاثية القائمة على الحديد ذات التركيب البلوري من نوع الأوليفين Fe_2SnSe_4 , Fe_2SiX_4 ($X=S, Se$) و Fe_2GeS_4 وقد أُجريت الدراسة باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) في إطار طريقة FP-LAPW المنفذة في برنامج WIEN2k. أظهرت النتائج أن هذه المركبات تتبنى تركيبًا معينًا قائمًا مستقرًا مع سلوكيات مغناطيسية متنوعة، حيث تتميز مادة Fe_2SnSe_4 بالسلوك الفيرومغناطيسي، بينما تتخذ المواد الأخرى سلوكًا مضافًا للمغناطيسية. كما تُظهر جميع المواد سلوكًا شبه موصلٍ مع فجوات طاقة مباشرة أو غير مباشرة، مما يشير إلى إمكانية استخدامها في التطبيقات الضوئية الشمسية. وتدعم هذه الفرضية بشكل أكبر قدرتها العالية على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية البعيدة (UVC) علاوةً على ذلك، تُظهر هذه المركبات أداءً حراريًا كهربائيًا واعدًا، حيث تقترب أو تتجاوز قيم معامل الجودة الحراري (ZT) فيها الوحدة. ويُعد هذا العمل أساسًا نظريًا متينًا لتقديم توجيه للدراسات التجريبية المستقبلية، كما يستكشف آفاقًا واعدةً للتطبيقات التكنولوجية.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية, DFT (GGA, GGA+U), الخصائص الفيزيائية, مركبات الكبريتيد الثلاثية القائمة على الحديد.

Abstract:

This thesis presents an in-depth theoretical study of the structural, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of iron-based ternary chalcogenides with olivine-type structures Fe_2SnSe_4 , Fe_2SiX_4 ($X=S, Se$) et Fe_2GeS_4 , carried out using Density Functional Theory (DFT) within the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code. The results reveal that these compounds adopt a stable orthorhombic structure with diverse magnetic behaviors (ferromagnetic for Fe_2SnSe_4 and antiferromagnetic for the others). All materials exhibit semiconducting behavior with either direct or indirect band gaps, suggesting potential use in photovoltaic applications. Their strong absorption in the far-ultraviolet (UVC) range further supports this application. Moreover, these compounds show promising thermoelectric performance with figure-of-merit (ZT) values approaching or exceeding unity. This work provides a solid theoretical foundation to guide future experimental studies and explores promising perspectives for applications in technologies.

Keywords: Density Functional Theory, DFT (GGA, GGA+U), physical properties, iron-based ternary chalcogenides.

Résumé :

Cette thèse présente une étude théorique approfondie des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, et thermoélectriques de chalcogénures ternaires à base de fer de type olivine Fe_2SnSe_4 , Fe_2SiX_4 ($X=S, Se$) et Fe_2GeS_4 , réalisée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via la méthode FP-LAPW dans le code WIEN2k. Les résultats obtenus montrent que ces composés présentent une structure orthorhombique stable avec des comportements magnétiques variés (ferromagnétique pour Fe_2SnSe_4 , antiferromagnétique pour les autres). Tous les matériaux se comportent comme des semi-conducteurs avec un gap direct ou indirect, ce qui suggère leur intérêt pour des applications photovoltaïques, leur forte absorption dans l'ultraviolet lointain (UVC) renforce cette hypothèse. Par ailleurs, ces composés affichent des performances thermoélectriques prometteuses avec des facteurs de mérite ZT proches ou supérieurs à l'unité. Cette étude offre une base solide pour guider des recherches expérimentales futures et explore des perspectives intéressantes pour des applications technologiques.

Mots-clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT (GGA, GGA+U), Propriétés physiques, chalcogénures ternaires à base de fer.