

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique computationnelle

Par :

BENSLIMANE Ahmed

Thème :

Etude des propriétés électroniques de $Ag_xSb_yS_z$



Thèse soutenue le 11/09/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	AMARA Kadda	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	KOUIDRI Smain	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	KAAROUR Abdelkrim	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	BADAOUI Abdelhamid	MCA	Centre Universitaire Salhi Ahmed EL NAAMA	Excusé
06	HABIB Rached	Pr.	Université Hassiba Benbouali de Chlef	Examineur

2024/2025

Préface

Cette thèse comporte les résultats de mes travaux de recherche réalisés entre 2018 et 2023 au Laboratoire d'études Physico-Chimique de l'Université de Saida Dr. Moulay Tahar dont l'objectif principal est d'étudier une nouvelle famille de matériaux synthétisée via la formule $\text{Ag}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une théorie assez consistante implémentée dans un code appelé *Wien2k* établit par les meilleurs chercheurs du monde *H. Khon* et ses collaborateurs [1-3].

Bien que cette étude visait à approfondir notre compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques de la famille des matériaux indexé en haut elle éclaira certains axes de recherche en donnant un point d'appui aux futurs chercheurs pour pouvoir en faire des expériences. Elle donne des résultats assez satisfaisante qui nous ont conduit à les publier dans un journal de rang A et par conséquent un impact technologique dont la dérivation donne d'autres matériaux apte aux applications Photovoltaïque [15-17].

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère gratitude envers Allah le tout-puissant, qui m'a béni de santé, courage, patience et volonté pour mener à bien ce travail. Sans Sa guidance et Sa grâce, cela n'aurait pas été possible.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance envers tous les membres de l'équipe du Laboratoire d'études Physico-Chimiques de l'Université de Saida, ainsi qu'à tout le personnel travaillant pour l'avancement de la connaissance et de la science à l'Université du Dr. Moulay Tahar.

Un merci tout particulier à mes superviseurs, qui ont joué un rôle essentiel dans cette aventure académique :

- KOUIDRI Smain, (MCA) à l'Université de Saida - Dr. Moulay Tahar, en tant que Rapporteur.*
- ELKEURTI Mohammed, Professeur à l'Université de Saida - Dr. Moulay Tahar, en tant que Co-rapporteur.*

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Habib RACHED, Professeur au Département de Physique à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef, Algérie, ainsi qu'en tant que chercheur au Laboratoire des Matériaux Magnétiques de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, Algérie. Votre expertise a été une source d'inspiration.

Un grand merci au Président du jury, Monsieur AMARA Kadda, Professeur à l'Université de Saida, ainsi qu'à Messieurs KAAROUR Abdelkrim, Maître de Conférences à l'Université de Saida, et Monsieur BADAoui Abdelhamid du Centre Universitaire Salhi Ahmed EL NAAMA, qui ont agi en qualité d'Examineurs, pour leur précieux temps et leurs efforts.

Je tiens à exprimer un merci spécial à mes collègues qui m'ont soutenu tout au long de ces cinq années de recherche, en particulier Soufiane Meliani et le Professeur Mawloud Ould Moussa.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers ma famille, mes frères, mes proches, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ces années. Sans leur soutien inestimable, cette aventure aurait été bien plus difficile.

Mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Avec gratitude,

BENSLIMANE AHMED

Sommaire

Préface	II
Remerciements.....	III
Nomenclature et Abréviations Couramment Utilisées.....	X
Introduction générale	1
<u>chapitre I: Généralité sur les systemes (Ag-Sb-S)</u>	
I.1 Introduction	8
I. 2 Composition	8
I.2.1 Combinaison de ces constituants.....	10
I.3 Conclusion	14
I. 4 Références	15
<u>chapitre II: Méthodes de calcul de structure électronique</u>	
II Introduction.....	20
II.1Résolution de l'équation de Schrödinger	20
II.2.Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.2. 1 Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock.....	24
II.3. Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (<i>DFT</i>).....	26
II.3.1 Introduction	26
II.3.2 La Densité électronique	27
II.3.3Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	28
II.3.3.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn	28
II.3.3.2 Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn[9]	29
II.3.4 Les équations de Kohn-Sham	30
II.3.5 Les approximations d'échange et de corrélation	32
II.3.5.1 L'approximation de la densité locale <i>LDA</i> (Local Density Approximation).....	32
II.3.5.2 L'approximation du gradient généralisée (<i>GGA</i>)	33

II.3.5.3 L'approximation de la densité de spin locale LSDA.....	34
II.3.6 Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).....	35
II.3.6.1 La méthode (FP-LAPW)	36
II.3.6.2 La méthode APW.....	39
II.3.6.3 Les avantages de la méthode APW par rapport à la méthode LAPW	40
II.3.7 La méthode du pseudo- potentiel	40
II.4 Références.....	46

[chapitre III :Résultats et discussion](#)

III.1 Introduction	52
III.2 Les étapes suivies lors de a résolution numérique par DFT :.....	52
III.3 Méthodes de calcul utilisé	55
III.4 Resultats et discussion	58
III.5 Les structures électroniques	58
III.5. 1 les properties Structurales	58
III.5.2 L'énergie de cohésion	63
III.5.3 Les structures électroniques	64
III.5.3.1 Les composes binaires	64
III.5.3.1.1 Le composé Ag ₂ S.....	64
III.5.3.1.2 Le composé Sb ₂ S ₃	65
III.5.3.2 Les composes ternaires.....	67
III.5.4 Les densités de charge	70
III.6 Propriétés optiques.....	72
III.6.1 Les fonctions diélectriques $\epsilon(\omega)$	75
III.6.2 Le coefficient d'Absorption t $\alpha(\omega)$	77
III.6.3 L'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$	78
III.6.4 La réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$..	81
III.7 Conclusion.....	84
III.8. References	85

Conclusion générale.....	93
الملخص.....	97
Résumé.....	98
Abstract.....	99

Figures	
Chapitre I	
Figure I-1 : Structures cristallines des composés Sb_2S_3	11
Figure I-2 : Structures cristallines des composés Ag_2S	12
Figure I-3 : Structures cristallines des composés Ag_3SbS_3	13
Figure I-4 : (a) Structure cristalline de la cuboargyrite cubique $\beta\text{-AgSbS}_2$ avec les atomes d'argent et d'antimoine indiscernables. (b) Structure cristalline de la miargyrite $\alpha\text{-AgSbS}_2$ monoclinique; les atomes d'argent (Ag) sont représentés par des sphères argentées, l'antimoine (Sb) par des sphères brunes, et le soufre (S) par des sphères jaunes.	13
Chapitre II	
Figure II.1. Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.	22
Figure. II. 2. Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau	27
Figure II.3. Le premier théorème de Hohenberg et Khon	28
Figure II.4. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.	29
Figure II.5. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin et , respectivement Où représente le rayon de la sphère Muffin Tin, le volume de la cellule, et les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques respectivement.	36
Figure II.6. Illustration Schématisé le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes.	42
Chapitre III	
Figure III-1 : Processus itératif utilisé pour la résolution numérique des équations de Kohn et Sham	52
Figure III-2 : Structure cristalline des composés (a) Ag_2S , (b) Sb_2S_3 , (c) AgSbS_2 et (d) Ag_3SbS_3	59
Figure III-3 : Optimisation du volume pour les composés Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 .	62
Figure III-4: La structure de bande et densités d'états partielles et totales de Ag_2S	63
Figure III-5: La structure de bande et densités d'états partielles et totales de Sb_2S_3	64
Figure III-6 : Structure de bande et densités partielles totales d'états pour AgSbS_2	66
Figure III-7 : Structure de bande et densités partielles totales d'états	67

pour Ag_3SbS_3	
Figure III-8 : Densités de charge de Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3	70
Figure III-9 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3	74
Figure III-10 : Variation de (a) la réflectivité $R(\omega)$, (b) la perte d'énergie $L(\omega)$, (c) le coefficient d'extinction $k(\omega)$, (d) l'indice de réfraction $n(\omega)$ et (e) le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie pour Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3	77
Figure III-11 : Détermination de la bande interdite optique pour les composés Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 par extrapolation de la région linéaire du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique (eV).	80

Tableaux

Tableau III-1 : Les valeurs des rayons de Muffin-Tin utilisé lors du calcul numérique pour chaque atome constituant le composé.	53
Tableau III-2 : Position atomique et groupe spatial de Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3	55
Tableau III-3 : Les paramètres de réseau d'équilibre calculés (a, b et c), le module de masse (B) et la dérivée de pression du module de masse (B') ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales pour Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3.	60
Tableau III-4 : Bande interdite calculée de Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 à partir de l'approximation GGA.	68
Tableau III-5 : Bandes interdites optiques calculées pour Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3.	78
Tableau III-6 : Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$, indice de réfraction statique $n(0)$ et réflectivité statique $R(0)$ pour les composés Sb_2S_3, Ag_2S, AgSbS_2 et Ag_3SbS_3	81

Nomenclature et Abréviations Couramment Utilisées

La liste des termes et abréviations triés par ordre alphabétique :

- **Ab-initio** : Une méthode de calcul utilisée en chimie et en physique pour résoudre les équations de Schrödinger de manière exacte, sans faire d'approximations.
- **APW** (Augmented Plane Wave) : Une méthode de calcul de la structure électronique des solides, basée sur l'expansion des fonctions d'onde en termes d'ondes planes augmentées.
- **BC** (Conduction Band) : La bande de conduction, la bande d'énergie dans un matériau où les électrons peuvent se déplacer facilement et contribuer à la conduction électrique.
- **B⁰** (Bulk Modulus) : Le module de compressibilité, une mesure de la résistance d'un matériau à la compression, et sa dérivée de pression (**B[']**).
- **BV** (Valence Band) : La bande de valence, la bande d'énergie dans un matériau où les électrons sont fortement liés aux atomes.
- **BZ** (Brillouin Zone) : La zone de Brillouin, une région de l'espace réciproque utilisée pour décrire la structure électronique des solides.
- **DFT** (Density Functional Theory) : La théorie de la fonctionnelle de la densité, une méthode de calcul utilisée pour décrire la distribution électronique dans les systèmes atomiques et moléculaires.
- **DOS** : Density of States (structures de bandes) : Représente la distribution des niveaux d'énergie électronique dans un matériau, ce qui permet d'étudier les propriétés électroniques.

- **EF** (Fermi Energy) : L'énergie de Fermi, l'énergie la plus élevée d'une bande électronique occupée à température nulle.
- **ELF** (Electron Localization Function) : La fonction de localisation électronique, utilisée pour étudier la distribution électronique dans un système.
- **Exc** l'énergie d'échange et de corrélation : L'énergie d'échange et de corrélation dans le contexte de la DFT, qui représente les interactions électroniques au-delà de l'approximation de la densité locale.
- **(FP-LAPW)** : Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave : Une méthode de calcul de la structure électronique des solides basée sur des ondes planes augmentées.
- **GGA** (Generalized Gradient Approximation) : Une approche d'approximation dans la DFT qui améliore la description des gradients de densité électronique par rapport à la DFT locale.
- **GS** (Space Group) : Le groupe d'espace, une description de la symétrie cristalline d'un solide.
- **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) : Union internationale de chimie pure et appliquée, une organisation qui établit des normes et des nomenclatures pour la chimie.
- **KSE** (Kohn-Sham Equations) : Des équations utilisées en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires.
- **LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbitals) : Une méthode de calcul de la structure électronique des molécules et des solides en utilisant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

- **LDA** (Local Density Approximation) : Une approximation dans la DFT qui utilise la densité électronique locale pour calculer l'énergie d'un système.
- **LED** (Light Emitting Diode) : Une diode électroluminescente, un dispositif électronique qui émet de la lumière lorsqu'un courant électrique le traverse.
- **LSDA** (Local Spin Density Approximation) : Une approximation dans la DFT qui tient compte de la densité de spin locale pour calculer les propriétés électroniques.
- **MLA** (Modern Language Association) : Une organisation académique qui établit des normes pour la rédaction et la citation dans le domaine des sciences humaines.
- **MT** (muffin-tin) : Une méthode pour calculer la structure électronique des solides en utilisant un potentiel de type muffin-tin.
- **OPW** (Orthogonalized Plane Wave) : Une méthode de calcul de la structure électronique des solides basée sur des ondes planes orthogonales.
- **PAW** (ProjectorAugmentedWave) : Une méthode de calcul de la structure électronique des solides qui combine des pseudo-potentiel et des fonctions d'onde augmentées.
- **PP** (Pseudo-potential) : Un potentiel effectif utilisé pour simplifier le calcul de la structure électronique en remplaçant l'interaction électron-électron coulombienne.

Introduction

Générale

Introduction générale

Ce travail s'intitule dans le cadre de la préparation d'un diplôme de Doctorat LMD en physique computationnelle. Une physique qui nous a poussés à utiliser des simulations numériques, en particulier le code *Wien2k*, traduit par le meilleur savant *H. Kohn*, que je tire mon chapeau à ce savant car il a aidé les chercheurs à mieux s'investir dans ce domaine [1].

Ce travail a été achevé au sein du laboratoire physico-chimique (**Le LEPC**) de l'université de Saida, situé dans la wilaya de Saida [2]. Une très belle région, du point de vue situation géographique riche en eau minérale avec un climat sec [3].

Il appartient à la discipline physique, une discipline qui permet de comprendre l'influence du monde microscopique via le monde macroscopique ou les anciens philosophes comme : *Leucippe* et ses partisans, dont *Démocrite*, croyaient que le monde était composé de particules appelées atomes et que tout le reste était un espace vide. Leur philosophie s'est partiellement avérée vraie au fil du temps, conduisant à un désir de comprendre les mécanismes qui régissent l'échelle atomique [4].

Cette affirmation laisse les gens réfléchir toujours sur une question très importante : de quoi sont constitués les atomes et à quoi qu'ils ressemblent (**De quoi sont constitués les atomes ? A quoi ressemblent-ils ?**)[5]. L'intérêt humain pour le savoir : la composition atomique et l'apparence des atomes a toujours été une question fondamentale. D'ailleurs ici plusieurs expériences ont été réalisées en commençant par *J. J Thomson* qui donne le rapport e/m puis *Millikan* qui affecte à l'électron une charge e puis avec l'apport de la mécanique quantique toutes les portes noires ont devenu brillant en se reposant sur la fameuse équation de Schrödinger qui n'est autre que l'équation d'onde dans un potentiel V .

Ces avancées scientifiques côte à côte avec les épices de la mécanique quantique favorisent le développement de la recherche théorique et conduit à donne une innovation scientifique dans le domaine de la physique des matériaux en donnant naissance a de sources d'énergie renouvelables respectueuses de l'environnement [6-8].

D'ailleurs ici, on peut citer celle qui est survenue en **1931** avec la création du microscope électronique à transmission (**MET**) par *Knoll* et *Ruska*. Cette innovation a ouvert la voie à la première visualisation à l'échelle atomique, avec une résolution allant jusqu'à 0,08 **nm**. Cette technologie a permis des avancées considérables dans notre compréhension des atomes et de leur organisation [9].

Mon travail de thèse s'intitule sur l'étude des propriétés électroniques des alliages de la forme **Ag_xSb_yS_z**, une famille qui appartient à deux disciplines, en parallèle une physique computationnelle et une physique de la matière condensée [10].

Son étude repose principalement sur la détermination des propriétés électronique dont le point de départ est les composés binaires **Ag₂S** et **Sb₂S₃** qui forment les deux piliers pour en déduire les ternaires qui en résultent.

Ces deux composés binaires qui suscitent un essor spectaculaire dans la technologie moderne présentent une grande diversité dans le domaine de l'optique [11].

Leurs ternaires qui en résultent **Ag₃SbS₃** et **AgSbS₂** ont un élément chimique commun et avec la même concentration ici c'est l'antimoine du fait qu'il a un degré d'oxydation plus élevé le laisse le plus dominant dans cette famille. Ce qui constituera en chimie un concept très utile pour appréhender les équilibres oxydo-réduction entre espèce cationique et anioniques.

Introduction générale

Alors du fait de leurs intérêt spécial et de leurs propriétés variées le calcul de leurs structure électronique via le code *Wien2k* nous conduit a construire un pont pour franchir certains obstacles en réduisant le nombre de degré de liberté des inconnues de $3N$ a N variables via l'utilisation de la densité électronique et non pas la fonction d'onde.

Il utilise dans son formalisme des calculs *ab-initio*. ou sa semelle réside dans la connaissance de certains méthodes intrinsèque qui entre en jeu dont les plus fameux on trouve les méthodes des ondes planes augmentée a potentiel plein appelé aussi (*Full-FLAPW*) qui traite le potentiel d'échange et de corrélation de deux manières différent :

Locale implémenté par l'approximation de la densité locale (**LDA**) non local basé sur l'approximation du gradient généralisée (**GGA**) dont sa variation dépend de la position et de son voisinage.

Nous allons dans un premier temps déterminer leurs structures cristallines en examinant les différentes longueurs de liaisons entre les atomes mis en jeu, tout en utilisant les données expérimentales [10]. Cette tâche sera menée à bien grâce à l'utilisation du code *Wien2k*, qui génère des résultats incluant les données relatives à la structure de bandes ainsi qu'à la densité d'état. Tout cela repose sur la minimisation de l'écart quadratique moyen de l'énergie de transition aux points de haute symétrie, en comparant les calculs théoriques aux données expérimentales [10].

Structure de ce document

Ce travail de thèse est structuré selon trois chapitres dont le premier offre une présentation de l'ensemble de nos matériaux à étudier et de ces éléments chimiques qui leurs composent : **Ag-Sb-S** tout en se basant sur quelques travaux expérimentaux [12-14]. Nous entamons l'utilité de nos composés dans la vie quotidienne via leurs propriétés physico-chimiques.

Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes de calcul de la structure électronique qui constituent les points de base de ce travail.

Le troisième chapitre est le plus laborieux de notre travail il constitue sa tige principale du fait qu'il présente nos résultats trouvés par le biais du calcul de la structure électronique via le code *Wien2k*. Il nous informe sur la nature caractéristique de la bande interdite de nos composés que se sont indirectes ou directes. Il comporte aussi un état comparatif de nos résultats trouvés via d'autres travaux théoriques et expérimentaux [10].

Il contient aussi notre fruit cultivés via nos résultats trouvés et la publication internationale intitulé "*(Electronic structures and optical responses of Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 , and Ag_3SbS_3 compounds: an assessment of **DFT** calculations.*" *Indian Journal of Physics* (2023))" dans la revue "*(Indian Journal of Physics)*" [10].

Le document est également illustré par 20 figures et 5 tableaux pour visualiser les résultats de la recherche, et comprend des références au format **MLA** à la fin de chaque chapitre. De plus, Il est prévu de publier ces recherches en ligne pour partager ces résultats avec la communauté scientifique [10].

Références

- [1] Weinbub, Josef, and Robert Kosik. **"Computational perspective on recent advances in quantum electronics: from electron quantum optics to nanoelectronic devices and systems."** *Journal of Physics: Condensed Matter* **34.16** (2022): 163001.
- [2] <https://www.univ-saida.dz/lepc/presentation/>
- [3] OCCIDENTALES, PLAINES. **"SITUATION DU TOURISME DANS LES HAUTES PLAINES OCCIDENTALES, ATOUTS ET CONTRAINTES CAS DE SAIDA ALGERIE."**
- [4] Chalmers, Alan Francis. **The scientist's atom and the philosopher's stone: How science succeeded and philosophy failed to gain knowledge of atoms.** Vol. 279. Dordrecht: Springer, 2009.
- [5] Heyl, Paul R. **"What is an Atom?."** *Scientific American* **139.1** ,(1928): 9-12.
- [6] Pullman, Bernard. *The atom in the history of human thought.* Oxford University Press, USA, 2001.
- [7] Smith, George E. **"JJ Thomson and the electron, 1897–1899."** *Histories of the electron. The birth of microphysics* (2001): 21-76.
- [8] Beck, David AC, et al. **"Data science: Accelerating innovation and discovery in chemical engineering."** *AIChE Journal* **62.5** (2016): 1402-1416.
- [9] Sediako, Anton D. *In Situ Electron Microscopy for Characterization and Development of Clean Energy Nanomaterials.* University of Toronto (Canada), 2019.

[10] Benslimane, A., et al. **"Electronic structures and optical responses of Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 , and Ag_3SbS_3 compounds: an assessment of DFT calculations."** Indian Journal of Physics (2023): 1-12.

[11] Ardalan, Pendar. *Organic and Inorganic Surface Modification of Semiconductors for Electronic and Energy Conversion Devices*. Stanford University, 2010.

[12] Jena, Biplab Jyotiranjana, et al. **"An experimental and computational study for enhancement in optical nonlinearity and dielectric behaviour in thermal annealing induced Ag diffusion at Ag/Sb-S-Se interface."** *Surfaces and Interfaces* **40** (2023): 103114.

[13] Govindarao, Boddepalli, Kamal Lochan Pruseth, and Biswajit Mishra. **"Experimentally produced Cu-Pb-Ag-Sb-S melts at 500° C: Implications to partial melting of massive sulfide ores."** *Ore Geology Reviews* **121** (2020): 103560.

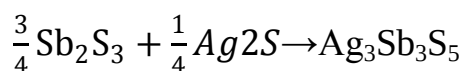
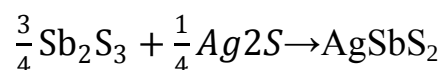
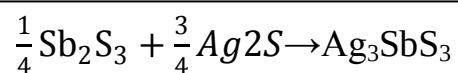
[14] Takagaki, Y., Michael Hanke, and Oliver Brandt. **"Disappearance of rapid photoresponse in ultraviolet illumination of Ag-Sb-S films."** *Journal of Physics D: Applied Physics* (2024).

Chapitre I

I.1 Introduction

La recherche des composés enfermant de l'argent (**Ag**)[1-3], de l'antimoine (**Sb**), et du soufre (**S**) a suscité un intérêt considérable dans le domaine de la recherche scientifique en raison de leurs propriétés distinctives et de leur rôle essentiel dans divers domaines, notamment en photovoltaïque.

Cette catégorie de composés semi-conducteurs ternaires **Ag-Sb-S** peut être formée en alliant les semi-conducteurs binaires **Ag₂S** et **Sb₂S₃**. Dans ce système, on trouve deux phases principales : **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, chacune avec des propriétés spécifiques. Ces composés, dont la formule chimique est **Ag_xSb_yS_z**, englobent des phases spécifiques qui varient en fonction de leurs compositions stœchiométriques, ce qui les distingue par leurs propriétés purement semi-conductrices, influencées par les différentes valeurs de leurs bandes interdites (gap)[4-6].



I. 2 Composition

a-L'argent

L'argent, en tant que composant majeur de nos composés, est un métal précieux doté d'une conductivité électrique et thermique exceptionnelle, ce qui le rend incontournable dans de nombreuses applications industrielles et électroniques. Il réagit avec le soufre pour former de l'argent sulfure **Ag₂S** [7-8], qui est un composé d'une grande importance, notamment dans la compréhension de la corrosion et la préservation d'objets en argent. De plus, **Ag₂S** joue un rôle prometteur dans le domaine de l'énergie solaire, en particulier en tant que

constituant clé du composé **AgSbS₂**, un semi-conducteur ternaire étudié pour ses propriétés photovoltaïques.

b- L'antimoine

L'antimoine est un métalloïde polyvalent qui trouve des applications essentielles dans la production de semi-conducteurs et de matériaux ignifuges, contribuant ainsi de manière significative aux technologies modernes. Lorsqu'il se combine avec le soufre, il forme le trisulfure d'antimoine **Sb₂S₃**, un composé important utilisé dans l'industrie des allumettes et doté d'un potentiel considérable dans la production d'énergie solaire [9-10]. Il joue également un rôle clé dans la formation de composés comme **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, qui sont d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés photovoltaïques prometteuses. La structure électronique de **Sb₂S₃** a montré que la partie supérieure de la bande de valence est principalement composée des états électroniques de **Sb-5p**, **Sb-5s** et **S-3p** liés par covalence. La bande de conduction est principalement constituée de contributions substantielles des états électroniques de **Sb-5p** et **S-3p** antibonding. Cependant, la valeur de gap énergétique (**E_g**), l'un des paramètres clés pour les cellules solaires, n'a pas été unanimement acceptée. Les valeurs calculées du gap énergétique (**E_g**) présentent une variation comprise entre 1,2 et 1,76 eV, tandis que les valeurs expérimentales d'E_g varient dans l'intervalle de 1,5 à 2,2 eV, en fonction des méthodes et des conditions de synthèse.

Une telle variation importante indique que la structure électronique de **Sb₂S₃** est complexe et nécessite la prise en compte de tous les effets possibles. Par exemple, les divergences pourraient découler de la présence d'une paire électronique isolée d'antimoine **Sb**, ayant un effet non négligeable sur l'écart énergétique et les propriétés de liaison dans le composé.

c-Le soufre

Le soufre joue un rôle vital dans la chimie organique et inorganique, notamment dans la production d'acide sulfurique, de fertilisants et de

caoutchoucs vulcanisés. Les réactions impliquant le soufre sont au cœur de l'industrie chimique et de la biologie, contribuant ainsi à l'avancement des sciences des matériaux et de la chimie.

I.2.1 Combinaison de ces constituants

La combinaison de **Ag**, **Sb** et **S** donne naissance aux composés binaires et ternaires d'où la famille des alliages **Ag_(x)Sb_(y)S_(z)**.

Dont ces composés binaires sont :

a-Le trisulfure d'antimoine Sb₂S₃

Le trisulfure **Sb₂S₃** possède une structure cristalline rhomboédrique, composée de couches de chaînes **Sb-S** connectées par des liaisons covalentes. Les atomes de Sb sont coordonnés par trois atomes de soufre dans un arrangement pyramidal. Cette structure cristalline est à la base du comportement semi-conducteur de **Sb₂S₃**. La liaison covalente entre les atomes d'antimoine et de soufre permet la formation d'une bande interdite d'énergie, un élément essentiel pour les semi-conducteurs. La largeur de cette bande interdite détermine la capacité du matériau à conduire l'électricité et à absorber ou émettre de la lumière, ce qui rend **Sb₂S₃** adapté aux applications optoélectroniques telles que les cellules solaires et les photo-détecteurs [11-12].

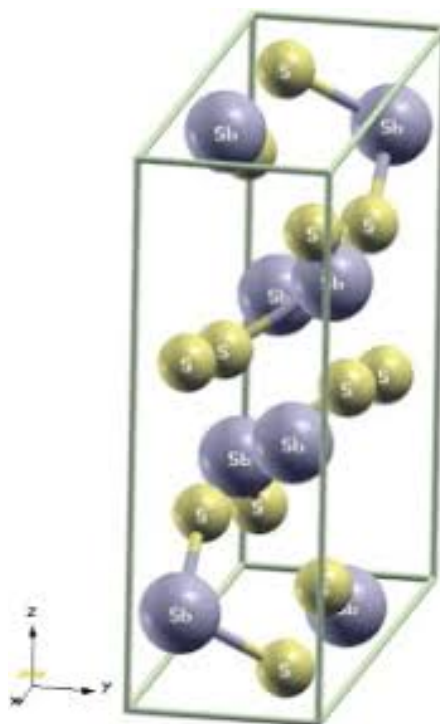


Figure I-1 : Structures cristallines des composés **Sb₂S₃** [13]

b-Le sulfure d'argent Ag₂S

Le composé de sulfure d'argent **Ag₂S** a une structure cristalline cubique [14]. Il est composé d'atomes d'**Ag** et de S interconnectés formant une maille cubique centrée [15]. Les atomes de soufre sont coordonnés par quatre atomes d'argent, et chaque atome d'argent est coordonné par quatre atomes de soufre [16-17]. Cette structure cristalline confère à **Ag₂S** ses propriétés optiques uniques[18]. L'arrangement des atomes dans le réseau cristallin influence l'absorption et l'émission de lumière [19-20]. En raison de ces caractéristiques, **Ag₂S** est un matériau prometteur pour les dispositifs optoélectroniques, y compris les **LED**, en raison de sa capacité à émettre de la lumière dans le spectre visible [21].

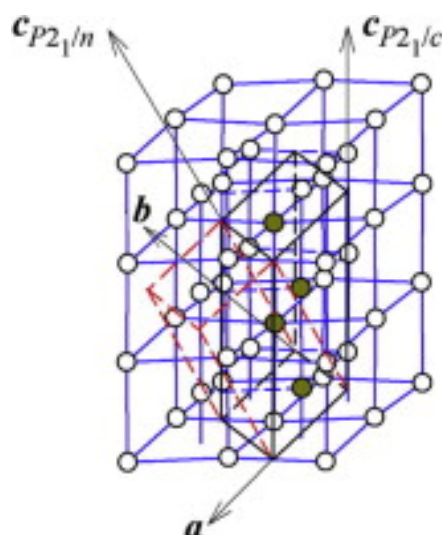


Figure I-2 : Structures cristallines des composés **Ag₂S**[22]

c- Les composés ternaires

c-1 Le **Ag₃SbS₃**

Le composé ternaire **Ag₃SbS₃** présente une structure cristalline comme observé sur la Figure I-2 différente de ces binaires ce qui influe directement sur leurs propriétés électroniques [23].

Avec cette structure cristalline de type spinelle, est composé de couches alternées d'atomes d'argent (**Ag**) et d'antimoine (**Sb**), avec les atomes de soufre (**S**) occupant les lacunes octaédriques. Cette organisation cristalline unique confère à **Ag₃SbS₃** des propriétés thermoélectriques exceptionnelles. L'arrangement des atomes favorise un transport efficace des charges et la diffusion des phonons, ce qui améliore significativement les performances thermoélectriques du matériau. Ces caractéristiques en font un candidat prometteur pour les dispositifs thermoélectriques visant à convertir la chaleur perdue en électricité [24-25].

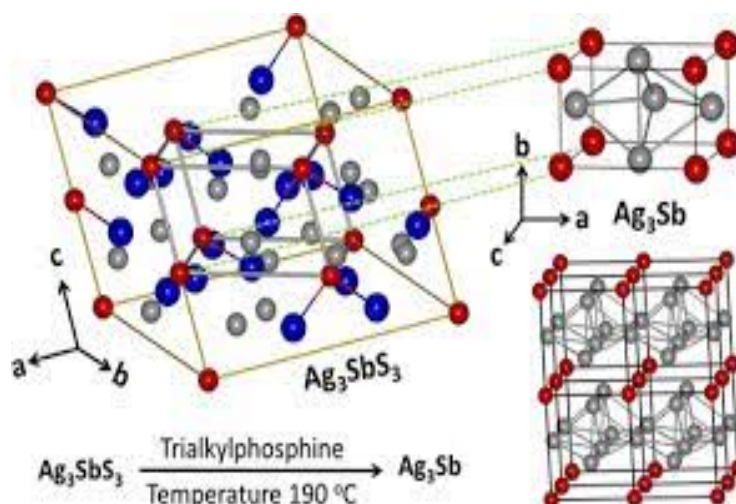


Figure I-3 : Structures cristallines des composés Ag_3SbS_3 [26]

c-2 Le composé AgSbS_2

Le composé ternaire AgSbS_2 présente une structure cristalline en couches constituée de couches empilées d'atomes d'argent (**Ag**) et d'antimoine (**Sb**), avec des atomes de soufre (**S**) intercalés entre elles. La structure en couches influence les propriétés électriques du matériau, et AgSbS_2 présente une conductivité de type *p*, indiquant un excès de porteurs de charge positifs (trous)[27]. Ce comportement est attribué à la présence de lacunes de soufre et à l'interaction entre les atomes d'argent et d'antimoine. AgSbS_2 est actuellement étudié pour ses applications potentielles dans les matériaux thermoélectriques et d'autres dispositifs électroniques [28].

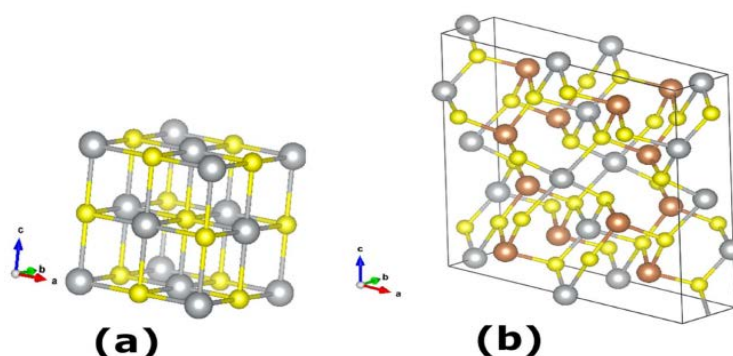


Figure I-4 : (a) Structure cristalline de la cuboargyrite cubique $\beta\text{-AgSbS}_2$ avec les atomes d'argent et d'antimoine indiscernables. (b) Structure cristalline de la miargyrite $\alpha\text{-AgSbS}_2$ monoclinique; les atomes d'argent (**Ag**) sont représentés

par des sphères argentées, l'antimoine (**Sb**) par des sphères brunes, et le soufre (**S**) par des sphères jaunes [29].

I.3 Conclusion

La famille des alliages **Ag_(x)Sb_(y)S_(z)** joue un rôle dans le domaine de la physique et ses applications et notamment en photovoltaïque. Leurs structures cristalline spécifie dans l'arrangement des atomes dans les réseaux et la connaissance de leurs position atomique et de leurs groupes spatial nous donne un coup de main et avec l'utilisation du formalisme théorique qui est l'objectif du deuxième chapitre nous allons mieux se préparer pour lancer les calculs via le code que nous avons parlé auparavant et d'entamer le dernier chapitre [13,30-31].

I. 4 Références

- [1] HALL, HENRY THOMPSON. **THE SYSTEMS SILVER-ANTIMONY-SULFUR, SILVER-ARSENIC-SULFUR, AND SILVER-BISMUTH-SULFUR: PHASE RELATIONS AND MINERALOGICAL SIGNIFICANCE.** Diss. Brown University, 1966.
- [2] Yao, Hua-Gang, et al. **"Syntheses and Characterization of a Series of Silver– Thioantimonates (III) and Thioarsenates (III) Containing Two Types of Silver– Sulfur Chains."** Inorganic chemistry **49.3** (2010): 1186-1190.
- [3] Capistrán, M. Jesús, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. **"Antimony sulfide and Silver antimony sulfide absorbers for thin film solar cells."** MRS Online Proceedings Library **1447** (2012): 25-32.
- [4] Farzaghi, MortezaRazmara. **The chemistry, structure and phase transitions of Ag (Sb, As, Bi) S₂ and Cu (Sb, BiS₂ solid solutions, and the effect of Cd, Hg and Zn substitution into Ag (Sb, As, Bi) S₂ phases.** The University of Manchester (United Kingdom), 1997.
- [5] Bertrand, Adam. **New sulfur based compounds for efficient energy production.** Diss. NormandieUniversité, 2022.
- [6] Boldish, Steven I., and William B. White. **"Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals."** American Mineralogist **83.7-8** (1998): 865-871.
- [7] Shallah, AowdaMusbah Mohamed. **Optical Properties of Doped Silver Sulfide Nanoparticles.** Diss. 2019.
- [8] Rufus, Ijeh, et al. **"Influence of manganese molarity incorporation on manganese silver sulphide semiconductor material for photovoltaic applications."** Results in Optics **12** (2023): 100464.
- [9] Quadbeck-Seeger, Hans-Jürgen. **World of the elements: elements of the world.** John Wiley & Sons, 2008.

- [10] Butterman, W. C., and H. E. Hilliard. **"Mineral commodity profiles."** Selenium. Rapport US Department of the Interior US Geological Survey (2004): 1-20.
- [11] Luo, Jiang, et al. **"Spontaneous seed formation during electrodeposition drives epitaxial growth of metastable bismuth selenide microcrystals."** Journal of the American Chemical Society **144.40** (2022): 18272-18285.
- [12] Zhu, Jiawei, et al. **"High-Performance and Stable Sb₂S₃ Thin-Film Photodetectors for Potential Application in Visible Light Communication."** ACS Applied Materials & Interfaces (2023).
- [13] Nasr, T. Ben, et al. **"Electronic structure and optical properties of Sb₂S₃ crystal."** Physica B: Condensed Matter **406.2** (2011): 287-292.
- [14] Valeeva, Albina A., Stanislav I. Sadovnikov, and Aleksandr I. Gusev. **"Polymorphic Phase Transformations in Nanocrystalline Ag₂S Silver Sulfide in a Wide Temperature Interval and Influence of Nanostructured Ag₂S on the Interface Formation in Ag₂S /ZnS Heteronanostructure."** Nanomaterials **12.10** (2022): 1668.
- [15] Belman, Nataly, Yuval Golan, and Amir Berman. **"Nanocrystalline Ag₂S on polydiacetylene Langmuir films."** Crystal growth & design **5.2** (2005): 439-443.
- [16] Frueh, Alfred J. **"The crystallography of silver sulfide, Ag₂S."** Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials **110.1-6** (1958): 136-144.
- [17] Bell, Russell A., and James R. Kramer. **"Structural chemistry and geochemistry of silver- sulfur compounds: Critical review."** Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal **18.1** (1999): 9-22.

- [18] Van Doorselaer, M. K. **"Solid state properties and photographic activity of crystalline Ag_2S -and (Ag, Au) 2S -specks at the surface of silver halide crystals."** The Journal of Photographic Science **35.2** (1987): 42-54.
- [19] Tabrizi, Nadereh, et al. **"Enhanced self-powered and visible-range photodetector performance of Ag_2S nanostructures by Cu concentrations."** Sensors and Actuators A: Physical **358** (2023): 114436.
- [20] Pan, Liang Jun, et al. **"Photoluminescence Enhancement of NIR II Emissive Ag_2S Quantum Dots via Chloride- Mediated Growth and Passivation."** Advanced Optical Materials **10.9** (2022): 2102806.
- [21] Badawi, Ali. **"Effect of the non-toxic Ag_2S quantum dots size on their optical properties for environment-friendly applications."** Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **109** (2019): 107-113.
- [22] Sadovnikov, SI A., A. I. Gusev, and A. A. Rempel. **"Artificial silver sulfide Ag_2S : crystal structure and particle size in deposited powders."** Superlattices and Microstructures **83** (2015): 35-47.
- [23] Schöнау, Kristin A., and Simon AT Redfern. **"High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 ."** Journal of applied physics **92.12** (2002): 7415-7424.
- [24] Farzaghi, Morteza Razmara. **The chemistry, structure and phase transitions of Ag (Sb, As, Bi) S_2 and Cu (Sb, BiS_2 solid solutions, and the effect of Cd, Hg and Zn substitution into Ag (Sb, As, Bi) S_2 phases.** The University of Manchester (United Kingdom), 1997.
- [25] Gusain, Meenakshi, Pooja Rawat, and RajamaniNagarajan. **"Soft chemical synthesis of Ag_3SbS_3 with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties."** Materials Research Bulletin **60** (2014): 872-875.

- [26] Jiang, Yilan, et al. **"Soft-Chemical Method for Synthesizing Intermetallic Antimonide Nanocrystals from Ternary Chalcogenide."** *Langmuir* **35.47** (2019): 15131-15136.
- [27] Mitra, Sunanda. **Chalcogenide of type IV-VI for thermoelectric applications.** Diss. Université Paris Saclay (COMUE), 2016.
- [28] Todorov, Iliya, Duck-Young Chung, and Mercouri Kanatzidis. **"Investigation of cubic PbS/AgSbS₂ system for thermoelectric applications."** *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **1044** (2007): 1044-U03.
- [29] Alharbi, Yasser T., et al. **"Direct synthesis of nanostructured silver antimony sulfide powders from metal xanthate precursors."** *Scientific Reports* **11.1** (2021): 3053.
- [30] Rudysh, M. Ya, et al. **"Electronic structure and optical properties of the Ag₃SbS₃ crystal: experimental and DFT studies."** *Physical Chemistry Chemical Physics* **25.34** (2023): 22900-22912.
- [31] Alharbi, Yasser T. **Synthesis of Selected Binary, Ternary and Quaternary Metal Chalcogenides Nanomaterials from Single Source Precursors.** The University of Manchester (United Kingdom), 2021.

Chapitre II

II Introduction

La compréhension physique de nos matériaux repose sur l'étude du problème à N corps en interaction. Un problème qui présente un déficit au niveau de l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle.

Cette absence qui reste un point noir pour notre physique fait appel à plusieurs approximations en commençant par celle de la liaison forte, par le pseudopotentiel, par les ondes sphériques et par les ondes plane augmentée à poussé Kohn de trouver le bon chemin qui traite n'importe quel matériau d'où son code.

Nous en donnerons un bref aperçu sur les outils de résolution théorique de ce problème.

II.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

Bien que les électrons et les noyaux qui composent les matériaux forment un système à N corps en interactions nous allons utiliser certaines approximations dont la plus l'abuse est celle de *Born Oppenheimer* qui permet de séparer le mouvement nucléaire du mouvement électronique ou nous faisons un escale sur l'approximation de *Hartree Fock* toute en préparant notre recette pour aborder la fameuse théorie dite Théorie de la fonctionnelle de la densité ou la variable essentielle est la densité électronique.

Cette quantité qui joue un rôle essentiel dans cette théorie nécessite deux théorèmes essentiels formulés par le meilleur savant *Khon*[1].

Alors en partant de l'équation de Schrödinger suivante :

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

Ou nous explicitions notre hamiltonien en termes qui le constitue.

L'opérateur **H** représente les différentes contributions à l'énergie totale du système [2]:

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

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

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

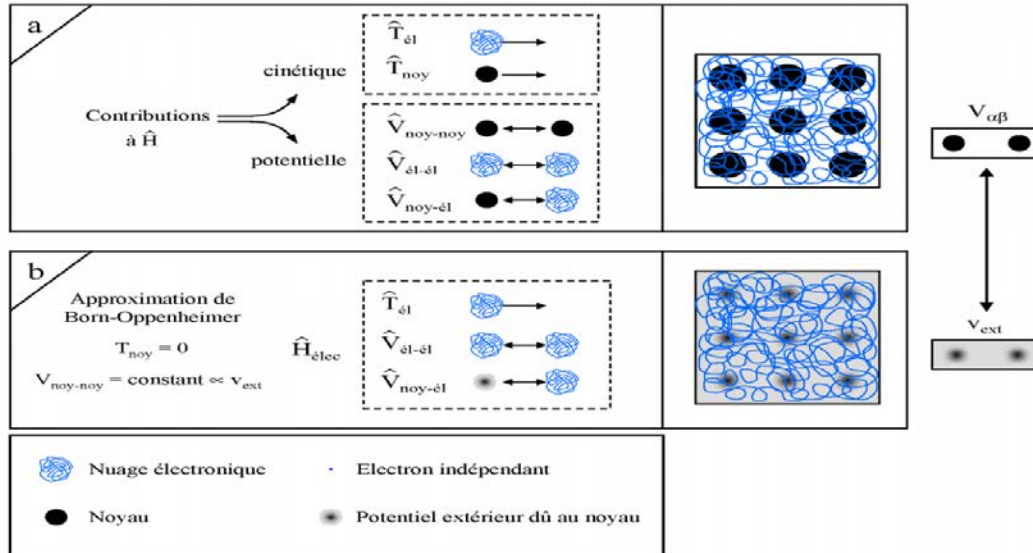
R_{km} : Distance entre les noyaux k et m ,

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

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

Z_k : Charge du noyau k .

Dont le premier terme représente l'énergie cinétique des N noyaux, le deuxième donne l'énergie cinétique des n électrons, le troisième terme correspond à l'énergie potentielle d'attraction des électrons dans le champ des noyaux, le quatrième terme donne l'énergie de répulsion électrostatique entre



les électrons et le dernier terme correspond à l'énergie de répulsion électrostatique entre noyaux[3].A ce stade l'opérateur hamiltonien $\mathbf{H}$ est dépendant de $(N + M)$ [4].Particules en interaction (Figure II.1). Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules Indépendantes. Dans ce cas, l'équation de *Schrödinger* peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela, il faut faire des approximations.

Figure II.1 :Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons [3].

L'une des solutions préconisées est le recours à des approximations appropriée set simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [5].

II.2.Approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène). Par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer (1927)[4-5]. Ont proposé une idée qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme fixées et deviennent invariables. Dans ce contexte, le mouvement du noyau par rapport aux électrons peut être négligé. Cela revient à supprimer l'opérateur $\hat{T}_N$, Le résultat est un nouvel opérateur plus simple appelé hamiltonien électronique qui ne prend en compte que le mouvement des électrons. Elle peut s'écrire dans la relation suivante :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} \quad (\text{II-3})$$

Soit :

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_e(i) - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-4})$$

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

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (\text{II-5})$$

A cette étape, nous avons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système à N électron

ressentant le potentiel des noyaux (potentiel externe). Malgré cette simplification conséquente, sa résolution paraît toujours difficile à cause de la complexité des mouvements électroniques et leurs interactions qui leurs régissent.

II.2. 1 Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock

Douglas Hartree a proposé sa méthode en 1928 [6-8] dans la continuation de ce qui a été fait pour résoudre l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'écrire des équations poly électroniques de N électrons en équations mono électroniques de N électrons. Par conséquent, le produit des N fonctions d'onde de chaque électron est écrit comme la fonction d'onde totale :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \dots \psi_n(r_n) \quad (\text{II-6})$$

Cependant, en 1930, *Slater* et *Vladimir Fock* ont montré que la méthode d'*Hartree* ne répondait pas au principe d'exclusion de *Pauli*, qui dit que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique au même instant.

La méthode *Hartree-Fock* n'a été développée qu'en 1935. Contrairement à la méthode *Hartree*, qui écrit la fonction polyélectronique comme un produit, la méthode *Hartree Fock* l'écrit comme un déterminant de *Slater* en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-7})$$

Où la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi_i(X) = \phi_i(X_i) \alpha_i(X_i) \quad (\text{II-8})$$

Avec α la fonction orthonormée de spin ($\pm 1/2$) On $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

L'approximation de *Hartree-Fock* permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, ou chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes du plusieurs électrons le calculs doit être difficiles, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.3. Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.3.1 Introduction

La théorie de la densité fonctionnelle a été développée par *Hohenberg, Kohn* et *Shamen* 1964, bien après les travaux de *Hartree Fock*. La **DFT** démontre que le niveau fondamental peut être parfaitement déterminé en utilisant la densité électronique $\rho(r)$, contrairement aux travaux ultérieurs qui prennent la fonction d'onde comme paramètre clé. *Hohenberg et Kohn*[9-10] ont généralisé ces recherches à tout système électronique en se basant sur les travaux de *Thomas*[11] et *Fermi*[12-13] qui ont démontré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électron peut être directement obtenue en utilisant sa densité électronique.

D'ailleurs ici la première approximation qui a poussé *Kohn* de travailler est d'utiliser l'approche *Thomas Fermi* qui assimile les atomes comme si c'était un gaz homogène de densité constante. Elle nous estime la distribution électronique dans l'atome. Dans cette hypothèse, il n'y a pas plus de deux électrons de spin opposé car les électrons sont uniformément répartis dans l'espace des phases.

La valeur propre de l'énergie totale E de l'équation (II-1) est exprimée par la fonction **DFT** entraînée en fonction de la densité électronique du système. Résoudre cette équation (II-1) en utilisant uniquement des quantités observables plutôt que des fonctions d'onde est le principal de ces grands objectifs. En conséquence, nous proposons une formule analytique pour cette densité électronique $\rho(r)$.

II.3.2 La Densité électronique

Bien que les électrons sont des particules indiscernables et indissociables ceci est dû au fait que l'électron ne peut pas être identifié ou localisé de manière précise dans l'espace, mais sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être évaluée et elle correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les électrons dans leur forme collective (nuage électronique).

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume d^3r centré sur la position $\mathbf{r}$ s'écrit comme suit :

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-9})$$

Où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité de présence qui est définie comme :

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \psi^*(r_1 \dots r_N) \left(\sum_i \delta(r - r_i) \right) \psi(r_1 \dots r_N) \\ \rho(r) &= N \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi(r, r_2, \dots, r_N)|^2 \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

En d'autres termes, lorsqu'elle est intégrée dans tout l'espace, elle s'annule à l'infini et est égale au nombre total d'électrons N . Par conséquent, contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable physique. Elle est suffisante pour définir complètement les caractéristiques d'un système atomique. Plusieurs tentatives ont été proposées pour créer un formalisme quantique basé sur cette quantité, mais elles se sont avérées obsolètes. Selon *Hohenberg* et *Kohn*[9,14], la fondation d'un formalisme exact énoncé sous forme de deux théorèmes est nécessaire. La densité est caractérisée par le fait que chaque position d'un atome $\rho(\vec{r})$ représente un maximum avec une valeur finie. La force attractive exercée par les noyaux

entraîne cette configuration. Comme exemple nous avons injectés la densité de la molécule d'eau pris [15]

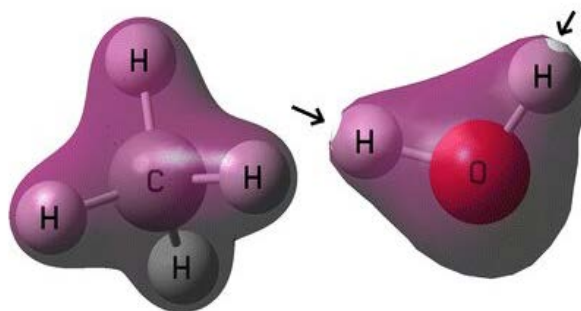


Figure. II.2 : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau[15]

II.3.3 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et *Kohn* ont mis au point en 1964 deux théorèmes fondamentaux qui représentent les piliers de leurs théories [9]. Nous en donnerons ci leurs aperçu

II.3.3.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème stipule que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ ou potentiel extérieur unique voir Figure II.4. et Figure II.5

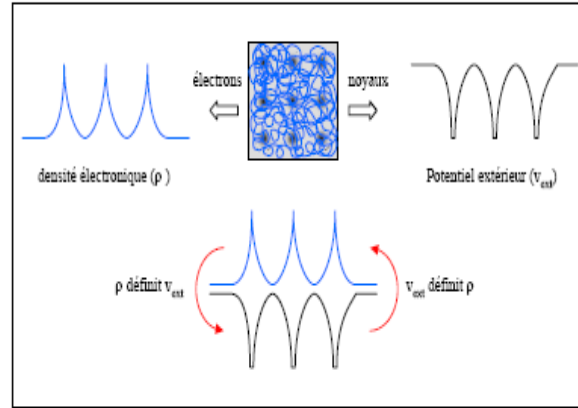


Figure II.3 : Le premier théorème de *Hohenberg et Kohn*[3]

La densité électronique $\rho(r)$ ce qui peut s'écrire comme suit :

$$E[\rho, V_{ext}] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F(\rho) \quad (\text{II-11})$$

Avec $F(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, $T[\rho]$ représentant la fonctionnelle d'énergie cinétique et V_{ee} le terme d'interaction électron-électron. L'importance de ce théorème est primordiale car il montre qu'il est possible d'obtenir toutes les caractéristiques d'un système électronique grâce à sa densité.

II.3.3.2 Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn[9]

Le deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn* stipule que pour la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ ou bien $\rho_{test}(r)$ la fonctionnelle de l'énergie du système est minimale :

$$E\rho = \text{Min}(E\rho) \quad (\text{II-12})$$

Mais comment être sûr qu'une densité donnée soit celle de l'état fondamentale ? Le principe de variance est la base de cette théorie. Ensuite, il y a une description de l'équation d'onde pour les fonctions d'un seul électron.

Pour répondre à la question précédente, nous commencerons par une énergie qui, associée à toute densité d'essai, satisfait les deux conditions.

$$\rho_{test}(r) \geq 0 \text{ et } \int \rho_{test}(r) d^3r = N \quad (\text{II-13})$$

L'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E(\rho_{fond}(r))$ est supérieure ou égale à l'énergie associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, voir Figure II.4

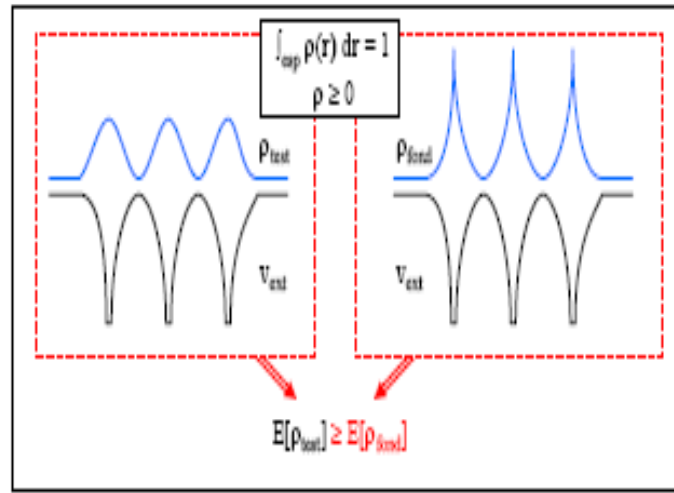


Figure II.4 : Le deuxième théorème de *Hohenberg et Kohn*. [3]

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

II.3.4 Les équations de Kohn-Sham

Une année après la publication de leurs travaux par *Lu Jeu Sham* et *Walter Kohn* [16] en 1964, le dernier problème posé par les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* a été résolu. Le problème des électrons N interagissant a été remplacé

par un problème de N particules fictives indépendantes ayant la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et se trouvant dans un potentiel V_{KS} effectif.

Par conséquent, l'équation de *Schrödinger* se transforme en N équations mono-électroniques de *Schrödinger*, également connues sous le nom d'équations de *Kohn-Sham*[17] qui s'écrit comme :

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{EFE}}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ions}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r' + \frac{\delta \epsilon_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-14})$$

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

Les équations de *Kohn* et *Sham*, qui sont formellement équivalentes au principe variationnel de *Hohenberg* et *Kohn*, satisfont aux fonctions d'onde de ces particules et à la densité correspondante. Ces formules sont :

$$\begin{cases} V_{KS}(\vec{r}) = V_{ions}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_i^M |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

Les termes dans l'expression de $V_{KS}(\vec{r})$ sont le potentiel $V_{ions}(\vec{r})$ des ions. Le potentiel d'interaction coulombienne $V_H(\vec{r})$ entre électrons (potentiel de *Hartree*) et le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ la densité électronique du système, ϕ_i et ϵ_i respectivement, la fonction d'onde monoélectronique et l'énergie qui lui correspond.

De la équation (II-15) seul $V_{xc}[\rho(r)]$ a besoin d'être approximé car toujours impossible à calculer jusqu'à nos jour.

II.3.5 Les approximations d'échange et de corrélation

La théorie de la densité fonctionnelle utilisée dans l'approche de *Kohn* et *Sham* reste formellement exacte. La **LDA** considérée comme le 1^{ème} degré d'approximation, La partie inconnue de la fonctionnelle $E[\rho]$ a progressivement été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et enfin à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. À ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation afin d'offrir une description aussi précise que possible du système.

II.3.5.1 L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale **LDA**[9], est la plus significative et probablement la plus couramment utilisée pour résoudre le problème de la corrélation fonctionnelle est **LDA**. Selon elle, il est possible de diviser un gaz à densité électronique non uniforme en parties de gaz à densité électronique uniforme. Par conséquent, l'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position $\vec{r}$ dans un gaz inhomogène est la même que celle d'un gaz homogène à densité électronique identique à celle du point $\vec{r}$.

Cette approximation, initialement proposée par *Kohn* et *Sham* dans leur article de 1965 [18], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-16})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons Homogène c'est à dire un gaz uniforme d'électrons interagissant de densité $\rho(\vec{r})$

L'approximation **LDA** ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la **LDA** est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

Au niveau des quantités, cette approximation présente des inconvénients tels que la sous-estimation de l'énergie de liaison, des paramètres de maille et des longueurs de liaison. Pour lever ces erreurs et les corriger, l'approximation du gradient généralisé résoudre ce problème.

II.3.5.2 L'approximation du gradient généralisée (GGA)

Dans l'ordre d'améliorer la **LDA** est de la rendre contribuable via l'échange et la corrélation l'approximation GGA vient de prendre la densité électronique non local mais dépendant de la position et son gradient [19-20]. La **GGA** est considérée comme la 2^{em} degré d'approximation qui tente a corrigé les défauts de la **LDA** en implémentant une dépendance au gradient de $\rho(\mathbf{r})$ au terme d'échange-corrélation. Elle permet aussi de décrire les variations locales de la densité électronique.

Elle tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, c'est-à-dire l'introduction d'une correction de gradient pour prendre en compte localement les inhomogénéités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation **Exc**. D'ailleurs dans cette approximation, l'expression d'**Exc**. s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient selon la forme suivante [21] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-17})$$

Où $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r})))$ est une fonction de la densité électronique locale et de son gradient.

Le choix $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r})))$ de donne lieu à de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle **GGA**, telles que les formes de *Becke*[22], de *Perdew et Wang*[23] et, plus répandue, de *Perdew, Burke et Enzerhoft*[24]. Au final, la fonctionnelle **GGA** donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la **LDA**, ce qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à surestimer le paramètre de maille et le gap par rapport à la **LDA**. Cependant, cette amélioration n'est pas systématique, et les résultats obtenus doivent être comparés à diverses approximations et à toutes les valeurs expérimentales disponibles.

II.3.5.3 L'approximation de la densité de spin locale LSDA

Elle permet d'introduire la notion de spin. En effet elle est nécessaire de distinguer les deux électrons de même énergie mais de spins différents dans la formulation de la densité si on tient compte de l'échange et de la corrélation d'un système avec des électrons non appariés. **LSDA** (*Local Spin Density Approximation*) est l'approximation qui tient compte de cela.

Dans cette approximation qui tient compte du spin, on considère deux densités, $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ pour les électrons majoritaires (**spin-up**) et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ pour les électrons minoritaires (**spin-down**) dans la matrice de densité, dans un potentiel $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendant du spin (**up et down**). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule [25]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}} [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène par particule. Dans le cas de matériaux fortement corrélés, l'approximation **LSDA** a tendance à sous-estimer les valeurs de gap.

II.3.6 Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves)

Elle s'intéresse à résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* fonction des fonctionnelles d'échange et de corrélation. Bien qu'elle est loin d'être évident de résoudre un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif créé par un nombre infini de noyaux ou d'ions. Elle est donc crucial d'utiliser des techniques numériques complexes. Il existe plusieurs techniques numériques utilisées pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*. Nous nous concentrerons sur les concepts clés de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [26]. Elle est utilisée avec succès pour résoudre les équations *Kohn* et *Sham* de la **DFT**.

Elle appartient aux méthodes **ab-initio** qui nécessitent seulement des données fondamentales pour les calculs en revanche pour les méthodes semi-empiriques qui utilisent des résultats expérimentaux en plus des données fondamentales en moitié moitié que pour les méthodes empiriques qui ne peuvent effectuer des calculs qu'avec des résultats expérimentaux ou plusieurs chercheurs les ont développé dans l'ordre d'ajustés avec l'expérience [44].

Elles sont appelées aussi comme méthodes de premiers principes car leurs calculs se base sur des informations des interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui composent le solide[45].

Dans ce contexte nous trouvons plusieurs citant par exemple la **LCAO**[27-28], l'**OPW**[28-29], l'**APW**[30]...etc. Les techniques linéarisées d'Andersen [26], telles que les ondes planes augmentées et linéarisées (**LAPW**) et les orbitales linéarisées « *Muffin-Tin* », ont permis d'économiser

beaucoup de temps de calcul. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (**LAPW**), créée par Andersen[26], est essentiellement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (**APW**) créée par Slater [31-32]. Pour bien comprendre la méthode **LAPW**, il faut d'abord comprendre les principes de base de la méthode **APW**.

II.3.6.1 La méthode (FP-LAPW)

Les équations **DFT** qui en découlent se résolvent à l'aide de diverses techniques de calcul de la structure électronique. La forme du potentiel utilisé et les fonctions d'onde utilisées comme base diffèrent de ces méthodes. L'une des méthodes est la méthode *Enhanced Linear Planar Wave* (**FP-LAPW**).

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

Slater en 1937[33], a proposé deux conditions dépendant de la forme du potentiel pour résoudre l'équation de Schrödinger. Pour un potentiel constant, la solution est une onde plane et pour un potentiel sphérique, une fonction radiale. Pour décrire le potentiel cristallin, une approximation dotée de (*muffin-tin*) (**MT**) est introduite. Selon cette approximation, le système se divise en deux régions Figure II.5. Les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont utilisées sont décrites dans la première région, tandis que la deuxième région décrit la région interstitielle restante avec l'expansion des bases d'ondes planes. Les fonctions d'ondes ψ_s et ψ_I définissent ces deux régions (sphériques et interstitielles).

$$\psi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \exp(i(G+k)r) \text{ si } r \geq R_\alpha \text{ Région II} \quad (\text{II-19})$$

$$\psi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \text{ si } r \leq R_\alpha \text{ Région I} \quad (\text{II-20})$$

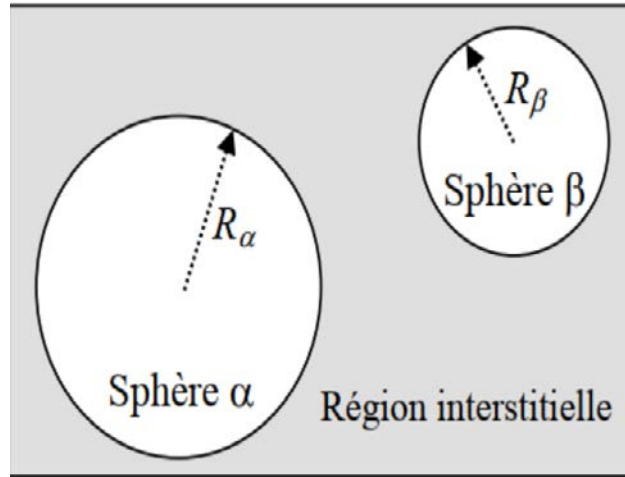


Figure II.5 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons *muffin-tin* R_α et R_β , respectivement

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

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

$$\left(\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E_l\right)U_l(r) = 0 \quad (\text{II-21})$$

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

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation *muffin-tin* (**MT**) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [34].

Pour assurer la continuité de la fonction $\psi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l((K+g)R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-22})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode **APW**. Les fonctions individuelles, étiquetées par $\mathbf{G}$ deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (**APW**).

II.3.6.2 La méthode APW

Les techniques **LAPW** sont une version améliorée des techniques **APW**. Les ondes planes sont toujours les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle, mais les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales U_l et de leurs dérivées $U_l(r)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. Les fonctions sont définies de la même manière que la méthode **APW** et doivent répondre à l'équation suivante [35] :

$$\left(\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-23})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\psi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \exp(i(G+k)r) \text{ si } r \geq r_\alpha \quad (\text{II-24})$$

$$\psi(r) = \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l(r)') Y_{lm}(r) \text{ si } r \leq r_\alpha \quad (\text{II-25})$$

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

II.3.6.3 Les avantages de la méthode APW par rapport à la méthode LAPW

On peut les résumer en quelques points :

- 1- Dans la méthode **LAPW**, les énergies des bandes (au point **K** donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation, tandis que dans la méthode **APW**, l'énergie pour chaque bande est calculée.
- 2- L'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) garantit le non-découpage des ondes planes et des orbitales locales, ce qui signifie que le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans **LAPW**.
- 3- Les fonctions de base de la méthode **LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle, tandis que dans la méthode **APW**, le paramètre d'énergie est prié fixe plutôt que variationnel.
- 4- La convergence est rapidement atteinte avec la méthode **LAPW** car le temps de calcul est considérablement réduit.

II.3.7 La méthode du pseudo- potentiel

Les deux approches de la famille des méthodes fonctionnelles de densité de *Kohn-Sham* sont distinctes. L'approche de tous-électrons (**AE** ; all-électrons) traite les électrons de cœur et de valence, tandis que l'approximation de **pseudo-potentielle** élimine l'effet des électrons de cœur.

Les deux méthodes sont étroitement liées. Les calculs d'**AE** (*All-Electron*) sont généralement coûteux en informatique, sauf pour les systèmes à petit nombre atomique, car ils nécessitent un grand nombre de fonctions de base pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique fonctionnant près des noyaux. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, l'équation de Schrödinger devient plus difficile à résoudre et le temps de calcul augmente rapidement. De plus, les électrons de valence ne sont impliqués que dans les propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires les plus étudiés.

Ainsi, il est logique de ne pas traiter directement les électrons du cœur et de les remplacer par un potentiel fictif, également connu sous le nom de pseudo-potentiel, qui affecte les électrons de valence [36].

Dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, l'approximation du pseudo-potentiel est très utile car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, ce qui permet d'augmenter considérablement les ressources informatiques nécessaires au calcul [37]. Cette méthode repose sur le fait que le comportement des électrons de valence détermine la plupart des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Seuls les électrons périphériques (en petit nombre) participent à la formation des liaisons chimiques dans un atome, tandis que les électrons du cœur (en grand nombre) sont fortement liés au noyau atomique et sont donc peu sensibles à l'environnement proche de l'atome.

Le pseudo-potentiel décrit l'état d'un électron de valence se déplaçant dans le solide, y compris les effets relativistes, et permet de remplacer le potentiel fort entre ion-électron par un potentiel beaucoup plus faible. Par conséquent, les pseudo-électrons de valence et les pseudo-noyaux remplacent maintenant le solide original [38].

Ces pseudo-électrons, qui ont exactement le même potentiel que les électrons originaux en dehors de la région de cœur, offrent des possibilités intéressantes beaucoup plus faibles à l'intérieur de la région de cœur. Le potentiel plus faible simplifie les solutions de l'équation de Schrödinger en permettant l'expansion des fonctions d'onde dans un ensemble relativement petit d'ondes planes [39].

C'est pourquoi il est nécessaire de remplacer le potentiel réel dans les équations de *Kohn-Sham* par un pseudo-potentiel. Cela comprend le potentiel de Hartree des électrons de cœur, l'interaction du noyau avec les électrons de cœur et le potentiel d'échange-corrélation causé par l'interaction entre les électrons de cœur et de valence. L'objectif est d'étudier le système **{noyau+électrons}** et de calculer :

$$E_{ext} [\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II-26})$$

Où, V_{ext} est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus, et Ω représente le volume de la cellule.

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau + électron} mais

$$\{[\text{noyau} + \text{électrons de cœur}] + \text{électrons de valence}\} = \{\text{ions} - \text{électron de valence}\}.$$

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur

Pour répondre à la contrainte d'orthogonalité, les fonctions d'onde des électrons de valence oscillent rapidement dans la région du noyau. Comme la taille de l'ensemble de base serait prohibitive, il est impraticable de représenter de telles fonctions en utilisant les ondes planes.

Un pseudo-potentiel plus faible agit sur un ensemble de pseudo-fonctions et remplace l'interaction des électrons de cœur et du potentiel fort de coulomb

par l'approximation pseudo-potentielle [37]. Un nombre limité de coefficients de *Fourier* peut être utilisé pour représenter ce potentiel. Les pseudo-fonctions devraient idéalement être régulières à l'intérieur des régions cérébrales et nécessitent donc une base peu réglée [40].

La méthode utilisée pour générer un pseudo-potentiel n'est pas unique, ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potentiels, y compris les pseudo-potentiels dits à norme conservée et ultra-soft, également appelés "pseudo-potentiels de Vanderbilt".

Pour obtenir un pseudo-potentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudo-fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précis [41] :

- 1- Les énergies propres obtenues par un calcul tout électron (*AE* ; *all-electron*) et les pseudo-énergies sont égales pour une configuration atomique de référence.
- 2- Les pseudo-fonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde réelle de valence tout électron sont identiques au-delà d'un certain rayon de cœur R_c choisi arbitrairement.
- 3- L'intégration de 0 à R_c pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme).
- 4- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde de type tout électron (*AE* ; *All-Electron*) et de la pseudo-fonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tous $r \geq R_c$.

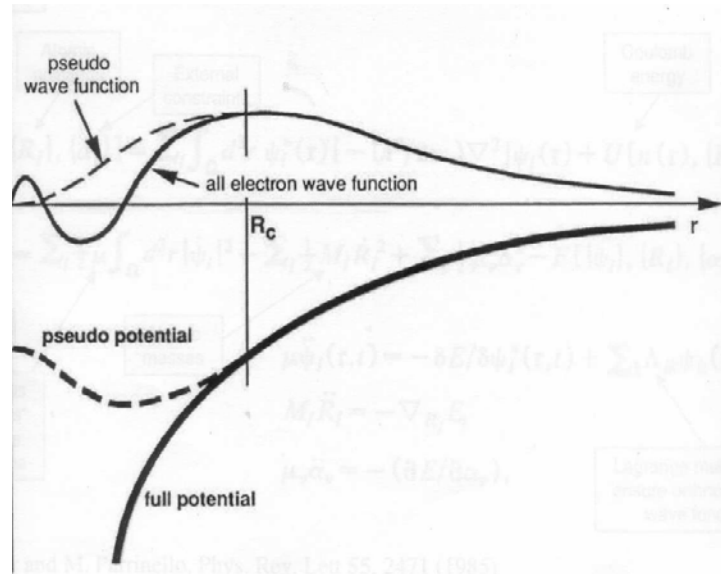


Figure II.6 : Illustration Schématise le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes[42].

Un pseudo-potentiel valide doit être doux et transférable, et la pseudo-charge doit reproduire aussi précisément que possible la densité de charge de valence. Le terme doux signifie que peu d'ondes planes doivent être utilisées pour développer les pseudo-fonctions d'onde de valence.

La transférabilité est liée à la reproduction par un pseudo-potentiel généré par une configuration atomique spécifique, d'autres configurations de manière précise. C'est un point crucial pour les calculs des états solides. Pour atteindre cet objectif, l'idée de la conservation de la norme est utilisée [43].

Les pseudo-fonctions sont construites pour être égales aux fonctions d'onde réelles en dehors d'un rayon de cœur spécifique R_c . Les pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'ondes réelles diffèrent pour $r < R_c$, mais leurs

normes sont imposées comme identiques, comme le montre l'équation suivante :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \phi^{ps*}(r) \phi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \phi^*(r) \phi(r) \quad (\text{II-27})$$

Dans cette équation les fonctions d'onde ayant une symétrie sphérique c'est-à-dire que la fonction d'onde et la valeur propre associée varient en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudo-potentiel est dit "semi-local", un pseudo-potentiel $V^{ps}(r)$ étant généré pour chaque valeur de l .

II.4 Références

- [1] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. **"Self-consistent equations including exchange and correlation effects."** Physical review **140.4A** (1965): A1133.
- [2] Hugenholtz, N. M., and David Pines. **"Ground-state energy and excitation spectrum of a system of interacting bosons."** Physical Review **116.3** (1959): 489.
- [3] S. Kouidri **Polycopie Méthode de calcul de la structure électronique** (2016).
- [4] X. Blase, **DFT - les fondements**, Ecole Semat, (2000).
- [5] Born, M. **"Born, and R. Oppenheimer, 1927, ann. phys.(leipzig) 84, 457."** Ann. Phys.(Leipzig) **84** (1927): 457.
- [6] Koch, Wolfram, and Max C. Holthausen. **A chemist's guide to density functional theory.** John Wiley & Sons, 2015..
- [7] Slater, John C. **"The theory of complex spectra."** Physical Review **34.10** (1929): 1293.
- [8] Slater, John Clarke. **"Quantum theory of atomic structure."** (No Title) (1960).
- [9] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. **"Inhomogeneous electron gas."** Physical review **136.3B** (1964): B864.
- [10] Cottenier, Stefaan. **"Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction."** Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium **4.0** (2002): 41.
- [11] Thomas, Llewellyn H. **"The calculation of atomic fields."** Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society. Vol. **23**. No. 5. Cambridge University Press, 1927.

- [12] Fermi, Enrico. **"Statistical method to determine some properties of atoms."** Rend. Accad. Naz. Lincei **6.602-607** (1927): 5.
- [13] Fermi, Enrico. **"Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente."** Zeitschrift für Physik **48.1** (1928): 73-79.
- [14] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. **"Self-consistent equations including exchange and correlation effects."** Physical review **140.4A** (1965): A1133.
- [15] Astrakas, Loukas G., and Maria I. Argyropoulou. **"Key concepts in MR spectroscopy and practical approaches to gaining biochemical information in children."** Pediatric radiology **46** (2016): 941-951.
- [16] Kohn, W., and L. J. Sham. **"Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas."** Physical Review **137.6A** (1965): A1697.
- [17] Pople, John A., Peter MW Gill, and Benny G. Johnson. **"Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set."** Chemical physics letters **199.6** (1992): 557-560.
- [18] Sahni, Virat, and Marlina Slamet. **"Interpretation of electron correlation in the local-density approximation for exchange."** Physical Review B **48.3** (1993): 1910.
- [19] Perdew, John P. **"Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas."** Physical Review B **33.12** (1986): 8822.
- [20] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. **"Generalized gradient approximation made simple."** Physical review letters **77.18** (1996): 3865.

- [21] Kohn, Walter. **"Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals."** Reviews of Modern Physics **71.5** (1999): 1253.
- [22] Becke, Axel D. **"Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior."** Physical review A **38.6** (1988): 3098.
- [23] Hamdani, F., et al. **"Magnetorefectance and magnetization of the Co-based wurtzite-structure diluted magnetic semiconductor Cd 1– x Co x Se."** Physical Review B **45.23** (1992): 13298.
- [24] Perdew, J. P. **"Electronic Structure of Solids' 91, edited by P. Ziesche and H. Eschrig Akademie-Verlag, Berlin 1991; JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof."** Phys. Rev. Lett **77** (1996): 3865.
- [25] Gilleßen, Michael, and Richard Dronskowski. *Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz: über die quantenchemischen Untersuchungen einiger ternärer intermetallischer Verbindungen.* No. RWTH-CONV-113777. Fachgruppe Chemie, 2010.
- [26] Hohenberg, P., and W. J. P. R. Kohn. **"Density functional theory (DFT)."** Phys. Rev **136.1964** (1964): B864.
- [27] Bloch, Felix. **"Quantum mechanics of electrons in crystal lattices."** Z. Phys **52** (1928): 555-600.
- [28] Slater, John Clarke, and James C. Phillips. **"Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self- Consistent Field for Molecules and Solids."** Physics Today **27.12** (1974): 49-50.
- [29] Herring, Conyers. **"A new method for calculating wave functions in crystals."** Physical Review **57.12** (1940): 1169.

- [30] Slater, John C. **"Wave functions in a periodic potential."** Physical Review **51.10** (1937): 846.
- [31] Schrödinger, Erwin. **"An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules."** Physical review **28.6** (1926): 1049.
- [32] Kiréev, P. **"La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir."** (1975).
- [33] Razafinjanahary, H., et al. **"DFT investigations of structural and energetical features of [H₂O₂] n (n= - 1, 0, 1) potential energy surfaces."** AIP Conference Proceedings. Vol. 330. No. 1. AIP Publishing, 1995..
- [34] Hassan, Fouad El Haj. **Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre.** Diss. Université Paul Verlaine-Metz, 2000.
- [35] Ismail, Khawar, et al. **"Theoretical study of electronic, magnetic, optical and thermoelectric properties of XMnO₂ (X= Au, Ag, Cu) oxides by DFT."** Journal of Solid State Chemistry **314** (2022): 123432.
- [36] Segall, M. D., et al. **"Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials."** Physical Review B **54.23** (1996): 16317.
- [37] Payne, Mike C., et al. **"Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients."** Reviews of modern physics **64.4** (1992): 1045.
- [38] Srivastava, G. P., and D. Weaire. **"The theory of the cohesive energies of solids."** Advances in Physics **36.4** (1987): 463-517.

- [39] Milman, V., et al. **"Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study."** International Journal of Quantum Chemistry **77.5** (2000): 895-910.
- [40] Al-Allak, Haider M., and Stewart J. Clark. **"Valence-band offset of the lattice-matched β -FeSi₂ (100)/Si (001) heterostructure."** Physical Review B **63.3** (2001): 033311.
- [41] Hamann, D. R., M. Schlüter, and C. Chiang. **"Norm-conserving pseudopotentials."** Physical Review Letters **43.20** (1979): 1494.
- [42] Payne, Mike C., et al. **"Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients."** Reviews of modern physics **64.4** (1992): 1045.
- [43] Topp, William C., and John J. Hopfield. **"Chemically motivated pseudopotential for sodium."** Physical Review B **7.4** (1973): 1295.
- [44] Johansson, Mikael P., Ville RI Kaila, and Dage Sundholm. **"Ab initio, density functional theory, and semi-empirical calculations."** *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols* (2013): 3-27.
- [45] Gonze, Xavier, et al. **"ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties."** *Computer Physics Communications* **180.12** (2009): 2582-2615

Chapitre III

III.1 Introduction

Nous arrivons à la partie la plus laborieuse de notre travail où nous avons utilisé le code Wien discuté auparavant pour déterminer toutes les propriétés de nos composés à étudier. Alors basé sur les calculs par **DFT** nous avons pu avoir des informations sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de notre famille de matériau synthétisé selon la formule $\text{Ag}_{(x)}\text{Sb}_{(y)}\text{S}_{(z)}$. Dans un premier temps nous commençons par les composés binaires Sb_2S_3 et Ag_2S et dans un second nous passons aux composés ternaires qui en résultent AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 .

Basé sur nos résultats trouvés nous avons constaté que l'atome d'antimoine a joué un rôle crucial dans la stabilisation de la liaison du fait de l'analyse des courbes de densité d'états que nous les entamons au dessous.

De toute façon, avant d'aborder ce que nous avons signalés auparavant, nous allons passer aux étapes suivies pour la détermination de la structure physique dit aussi l'algorithme suivis.

III.2 Les étapes suivies lors de la résolution numérique par DFT :

Les étapes de ce modeste travail se basent effectivement sur l'utilisation du code *wien2K*. Un code qui utilise comme fonction de base la méthode *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW), qui permet d'étudier un cristal infini et périodique.

Formés par des sous programmes qui s'exécutent lors d'un calcul self consistant en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densité atomique.

Le code s'exécute selon une série de sous programme pour les converger d'une manière auto-cohérente. Les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'onde plane augmentées et les valeurs

propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore) se déterminent d'une façon exacte. La succession de ces sous programmes constitue une itération.

Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence par type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé de spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). Les paramètres de base sont $R_{\max}$ et $K_{\max}$ qui correspondent au produit entre le petit rayon de sphère atomique et leur choix est approprié par la plus grande valeur de K_r . Les vecteurs K_r qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon $K_{\max}$. Les paramètres $R_{\max}$ et $K_{\max}$ permettent donc de définir la taille de la base ce qui conduit à un échantillonnage de la première zone de Brillouin [36].

Finalement, le test des résultats trouvés est basé sur un critère de convergence qui affiche les calculs lorsqu'on passe d'une itération i à une itération $(i+1)$. Si ce critère n'est pas satisfait on recalcule la nouvelle densité électronique pour une bonne précision nous en dresserons l'organigramme suivi dans la Figure III-1

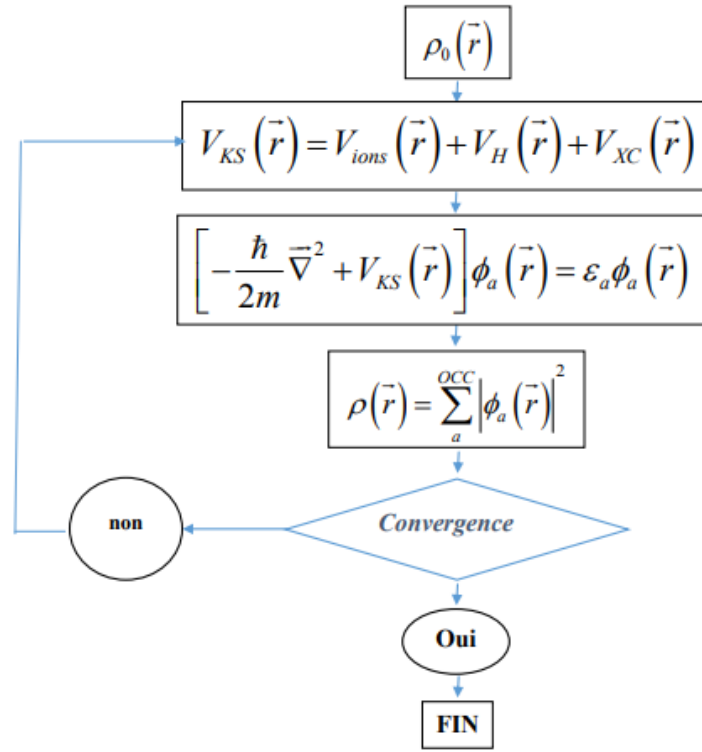


Figure III-1 : Processus itératif utilisé pour la résolution numérique des équations de *Kohn et Sham*

Notons aussi que lors de la résolution de l'équation de Kohn et Sham une base mixte constituée par les ondes planes et les orbitales atomiques dans la zone interstitielle sera utilisée et la convergence est atteinte selon le choix d'un bon échantonnage et le bon choix des rayons du Muffin-Tin de chaque atome composant le matériau à étudier. Les Tableaux III-1 et III-2 reportent nos valeurs des rayons de *Muffin-Tin* utilisé pour chaque atome constituant le composé ainsi que l'échantonnage de nos vecteurs d'onde utilisés.

Composé	Sb_2S_3	Ag_2S	AgSbS_2	Ag_3SbS_3
Valeurs de	$\text{Sb} : 2.3$	$\text{Ag} : 2.5$	$\text{Ag} : 2.5$	$\text{Ag} : 2.5$
$R_{\text{MT}} (\text{\AA})$	$\text{S} : 1.8$	$\text{S} : 2.3$	$\text{Sb} : 2.3$	$\text{Sb} : 2.3$
			$\text{S} : 1.8$	$\text{S} : 1.9$

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

III.3 Méthodes de calcul utilisé

Les structures électroniques et les propriétés optiques de nos composés synthétisés dans la formule $\text{Ag}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ [22-26] ont été étudiées à l'aide de la méthode des ondes planes linéarisé à potentiel complet (*FP-LAPW*) auto-cohérent implémentée dans le package *WIEN2k* [20-21].

Les cellules unitaires des groupes d'espace *Pnma*, *P21/c* et *P1* sont divisée en sphères *muffin-tin* non chevauchées autour des sites atomiques et interstitiels. Différents ensembles de bases ont été utilisés pour déterminer l'évolution des équations de *Kohn-Sham* (*KSE*) [28] dans ces deux types de régions. Pour une meilleure convergence, l'onde de base dans la région interstitielle a été choisie pour obéir à la condition $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 7$. L'équation de *Kohn-Sham* (*KSE*) est résolue de manière auto-cohérente et le potentiel d'échange-corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [29]. Les rayons des sphères *MT* pour les atomes constituant les deux composés binaires sont les suivants : 2,3, 1,8 et 2,0 *Bohr* pour **Sb**, **S** et **Ag**, respectivement. Pour AgSbS_2 , les rayons sont de 1,98, 2,4 et 1,62 *Bohr* pour les atomes **Ag**, **Sb** et **S**, et pour Ag_3SbS_3 , ils sont de 2,21, 2,23 et 1,81 *Bohr*. La composante maximale du moment angulaire utilisée pour le développement de la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère *muffin-tin* est de

10, tandis que la densité de charge peut aller jusqu'à $G_{\max} = 12$. Les points k spéciaux de *Monkorst-Pack* dans la zone irréductible de la zone de **Brillouin** (**IBZ**) sont distribués comme suit : 120 points k ($5 \times 15 \times 5$), 196 points k ($13 \times 6 \times 5$), 201 points k ($5 \times 16 \times 5$) et 240 points k ($7 \times 17 \times 8$) pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, respectivement. Notez que toutes les calculs sont basés sur les configurations de valence de chaque élément chimique constituant les composés, à savoir **Ag** : ($4p^6 4d^{10} 5s^1$), **Sb** : ($4d^{10} 5s^2 5p^3$) et **S** : ($3s^2 3p^4$). Les paramètres cristallins tels que les positions atomiques, les groupes d'espace et les constantes de réseau des composés étudiés sont répertoriés dans le Tableau III-2, et ces paramètres sont le point de départ de nos calculs numériques. Pour assurer la cohérence et la validité de nos résultats de calcul, nous avons comparés nos résultats aux travaux théoriques réalisés par d'autres méthodes.

Tableau III-2 : Position atomique et groupe spatial de Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3

Composés	Atoms	Positions atomiques			S-G	α	β	Γ
		x	y	z				
Sb₂S₃								
	Sb1	0.5293	0.2500	0.1739	Pnma	90	90	90
	Sb2	0.1495	0.7500	0.0360				
	S1	0.6251	0.7500	0.0614				
	S2	0.7079	0.2500	0.3083				
	S3	0.4503	0.7500	0.3769				
Ag₂S								
	Ag1	0.0712	0.0169	0.3075	P21/c	90	125	90
	Ag1	0.7250	0.3210	0.4360				
	S	0.5000	0.7383	0.3694				
AgSbS₂								
	Ag	0.0000	0.0000	0.0000	P1	90	98.57	90
	Sb	0.2554	0.9306	0.3766				
	S1	0.1434	0.3140	0.4496				
	S2	0.8566	0.6144	0.0505				
Ag₃SbS₃								
	Ag1	0.6954	0.8113	0.7646	P21/c	90	90	120
	Ag2	0.3621	0.2174	0.5979				
	Ag3	0.1886	0.8840	0.7646				
	Sb	0.0000	0.0000	0.9017				
	S1	0.0479	0.8440	0.5265				
	S2	0.7145	0.5371	0.3599				
	S3	0.1559	0.2038	0.5265				

III.4 Resultats et discussion

Alors basé sur ce que nous avons exposés au-dessus nous avons bien déterminés tous nos structure électroniques de nos composés choisis et notamment les propriétés structurales et électroniques des composés binaires (Sb_2S_3 et Ag_2S) et ternaires (AgSbS_2 et Ag_3SbS_3) via le code *WIEN2k*[19, 20], Les résultats trouvés montrent que l'augmentation de la concentration d'**Ag** dans les composés ternaires est accompagnée par une modification légère des paramètres de réseau et la taille des composés. Les énergies de cohésion des composés ont été calculées et montrent une stabilité fascinante de ces candidats.

III.5 Les structures électroniques

Connaitre les propriétés électroniques de cette famille $\text{Ag}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ (composés structures de bandes + densité d'états (**DOSS**)) revient a mieux s'informer sur le caractère de leurs gap que se soit directe ou indirecte.

Bien qu'il directe pour Ag_2S et les composés ternaires, et indirecte pour Sb_2S_3 . Ça n'empêche pas a dire que ces composés tendent vers la caractère la plus dominant du composé binaire.

Les bandes de valence sont formées essentiellement par les états S 3s et Ag 5s pour Ag_2S , et par les états S 3s et **Sb4d** pour Sb_2S_3 . La bande de conduction d' Ag_2S est formée principalement par les états **Ag 4p**, tandis que celle de Sb_2S_3 est formée par les états **Sb 5p**. Les résultats de cette étude sont en accord avec les études théoriques et expérimentales précédentes [6, 17].

III.5. 1 les properties Structurales

Les propriétés structurales de nos composés : Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 se basent sur les propriétés d'équilibre de l'état fondamental tels que les paramètres de réseau (**a**, **b** et **c**), le module de compression volumique (**B**) et sa dérivée de pression (**B'**) qui ont été calculées et comparées aux valeurs

théoriques et expérimentales antérieures [14,30-32,34]. Les structures cristallines des composés sont présentées dans les Figures III-2 (a-d) et les données obtenues des courbes d'optimisation géométrique sont affichées dans la Figure III-3. Notons également que lorsque la concentration d'argent (**Ag**) augmente, les paramètres de réseau *a* et *c* augmentent également, ce qui affecte la taille des composés.

Pour optimiser les propriétés structurales des composés **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃** à savoir le paramètre de réseaux , le module de compressibilité *B* (*Bulk modulus*) et sa dérivée *B'* par rapport à la pression . On a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie total pour plusieurs paramètres du réseau pour $\left\langle a, b, c, \frac{c}{a}, \frac{b}{a} \right\rangle$ et le volume *V* au voisinage du paramètre expérimental *a*₀ de la maille initiare après opération de optimisation nous avons ajusté les valeurs de paramètre de réseau obtenues par l'équation de Murnaghan () qui est données par l'expresion suivante

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

*E*₀ : L'énergie totale.

*B*₀ : Le module de compression.

*V*₀ : Le volume à l'équilibre.

B' : Le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression est déterminé au minimum de la courbe *E(V)* par les Figures III.3

La compressibilité *B* est donnée par :

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

Avec P est déterminé par :

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

Donc :

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

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

L'optimisation des rapports $\frac{c}{a}$, $\frac{b}{a}$ et le volume V , le module compressibilité B ainsi que sa dérivée B' . Les résultats sont portés sur le Tableau III-3.

Les valeurs optimales de a, b, c sont présentées dans le Tableau III-3 on remarque que nos résultats pour les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les autres résultats données théoriques et expérimentales mais pour le module de compression et sa dérivée B' il n'y a ni résultats expérimentaux ni théoriques disponibles pour les comparer avec leurs résultats calculés, seulement il y en a pour le binaire Sb_2S_3 par conséquent, toutes les tailles de composés sont augmentées en raison de la grande différence entre le rayon atomique du thallium, de l'antimoine et du soufre ce qui indique que les propriétés d'état fondamental obtenues sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents ; [10].

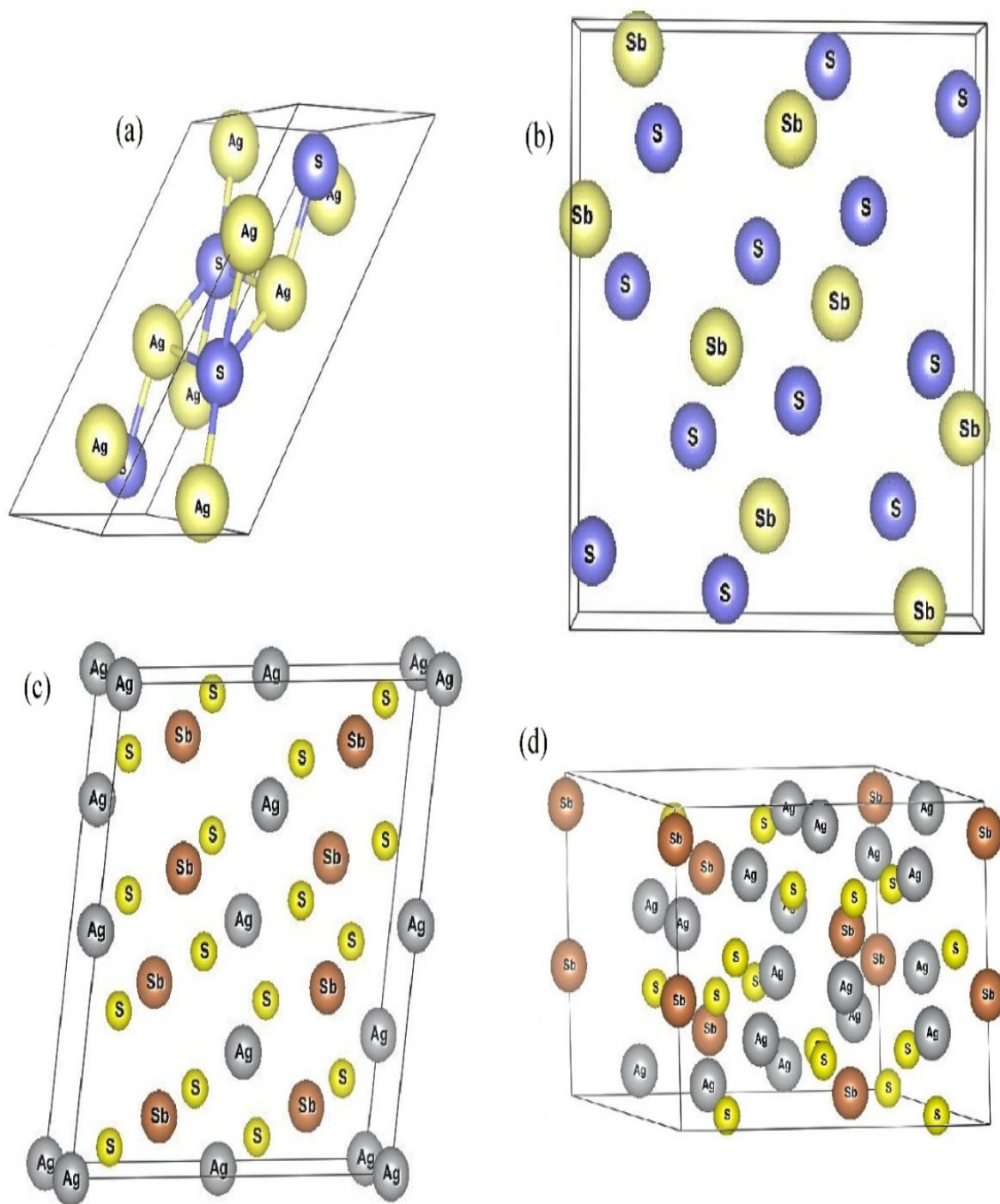


Figure III-2 : Structure cristalline des composés (a) Ag_2S , (b) Sb_2S_3 , (c) AgSbS_2 et (d) Ag_3SbS_3

Tableau III-3 : Les paramètres de réseau d'équilibre calculés (**a**, **b** et **c**), le module de masse (**B**) et la dérivée de pression du module de masse (**B'**) ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales pour Sb₂S₃, Ag₂S, AgSbS₂ et Ag₃SbS₃.

Parameters	Composés								
	Sb ₂ S ₃		Ag ₂ S		Exp	AgSbS ₂		Ag ₃ SbS ₃	
	Notre travail	Autres travaux	Notre travail	Autres travaux		Notre travail	Autres travaux	Notre travail	Autres travaux
Constantes du réseau									
(a)	10.054	11.311 ^{exp[30]}	4.18	4.19 ^[32]	4.231 ^[33]	13.82	12.86 ^[6]	11.53	11.039 ^[35]
Constantes du réseau									
(b)	3.175	3.839 ^{exp[30]}	6.85	6.86 ^[32]	6.93 ^[33]	4.61	4.41 ^[6]	11.53	11.039 ^[35]
Constantes du réseau									
(c)	10.054	11.223 ^{exp[30]}	9.41	9.44 ^[32]	9.52 ^[33]	13.43	13.22 ^[6]	9.109	8.719 ^[35]
(B(GPa))	61.67	71.624 ^[30] 59.711 ^[31]	40.42	69.58 ^[32]		68.132	68.31 ^[14] 74.31 ^[14]	46.96	30.9 ^[34]
Dérivée de la module de compressibilité									
(B')	4.18	5 ^[30] 5.1269 ^[31]	2.97	5.98 ^[32]		5.72	4.25 ^[14] 4.58 ^[14]	5.363	5.7 ^[34]

III.5.2 L'énergie de cohésion

L'énergie de cohésion est une mesure de l'énergie nécessaire pour séparer matériau en ses atomes constitutifs, et elle reflète la stabilité du matériau. Les valeurs négatives de l'énergie de cohésion obtenues pour tous les composés étudiés indiquent qu'ils sont énergétiquement stables et ne se décomposeront pas spontanément en d'autres phases élémentaires.

$$\Delta E_{Coh} = E_{tot}^{Ag_x Sb_y S_z} - [val. x E_{Ag} + val. y E_{Sb} + val. z E_S] \quad (\text{III-6})$$

L'énergie de cohésion la plus élevée est observée pour **Ag₂S** (-38,068 eV), ce qui est cohérent avec le fait que c'est un isolant.

La plus faible énergie de cohésion est observée pour **Ag₃SbS₃** (-6,78 eV), ce qui est attendu car il s'agit d'un composé ternaire contenant plus d'éléments.

Les valeurs d'énergie de cohésion obtenues pour les composés sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents.

L'énergie cohésive la plus élevée est observée pour **Ag₂S** (-38,068 eV), ce qui est cohérent avec le fait qu'il s'agit d'un isolant. L'énergie cohésive la plus faible est observée pour **Ag₃SbS₃** (-6,78 eV), ce qui est attendu car il s'agit d'un composé ternaire contenant plus d'éléments [10]. Les valeurs d'énergie cohésive obtenues pour les composés sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents [35–41].

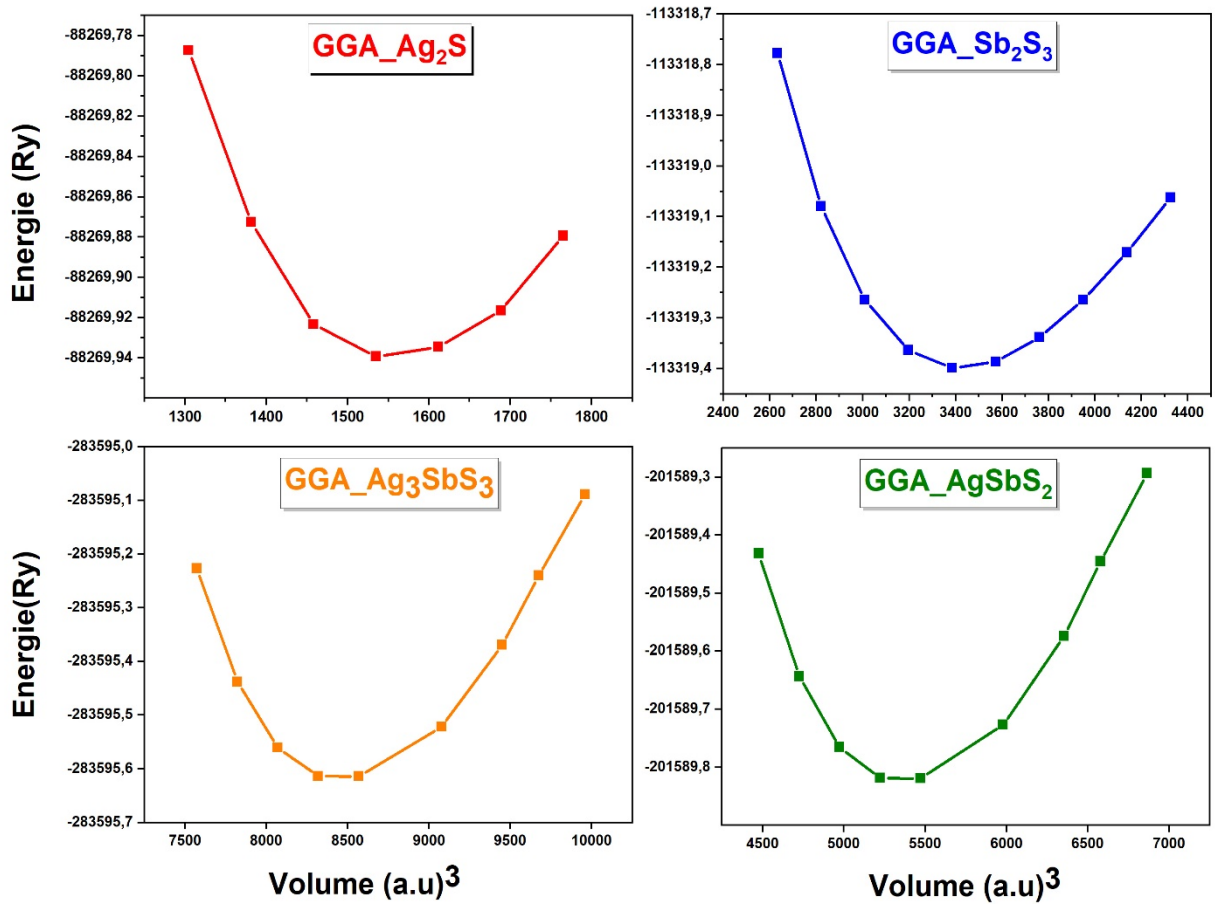


Figure III-3 : Optimisation du volume pour les composés Sb₂S₃, Ag₂S, AgSbS₂ et Ag₃SbS₃.

III.5.3 Les structures électroniques

III.5.3.1 Les composés binaires

III.5.3.1.1 Le composé Ag₂S

La Figure III-4 montre l'évolution des structures électroniques du composé Ag₂S.

La bande de valence supérieure et la bande de conduction la plus basse sont au même point de symétrie le plus élevé Γ , ce qui conduit à un gap de bande

direct de 1.18eV. La bande de valence correspondante est composée par deux parties.

La première partie se situe dans la plage d'énergie $[-11,2 \text{ eV}, -11,5 \text{ eV}]$ d'une largeur de 0,3 eV au point Γ . Elle est constituée des bandes associées aux états S 3s et Ag 5s résultant principalement de l'interaction de type $ss\sigma$. La deuxième partie se trouve dans une plage d'énergie $[-3,7 \text{ eV}, 0,0 \text{ eV}]$ d'une largeur de 3,7 eV au point Γ . Elle est formée de faibles bandes associées aux états Ag 4p et de forts états S 3p qui donnent une forte interaction de type $pp\pi$. La bande de conduction est formée des bandes correspondant aux états Ag 4p. Sa largeur varie en traversant les différents points de haute symétrie.

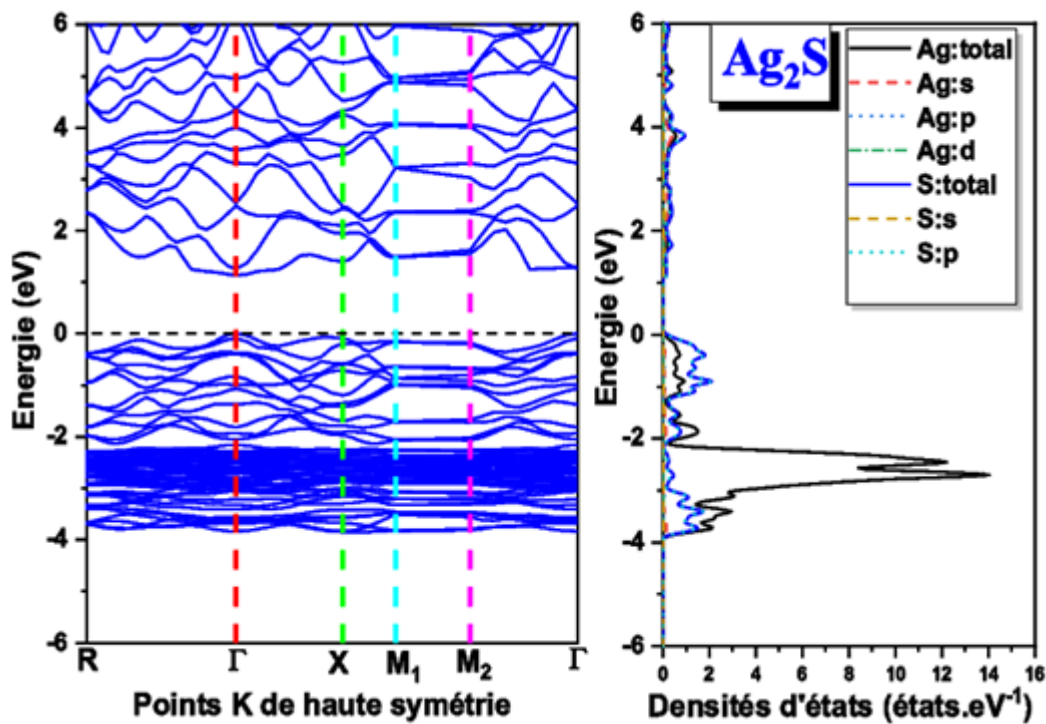


Figure III-4: La structure de bande et densités d'états partielles et totales d'Ag₂S

III.5.3.1.2 Le composé Sb₂S₃

Le gap de bande direct du composé Sb₂S₃ est de 1,546 eV au centre de la zone de Brillouin (**BZ**). À partir des **DOSs** calculés Figure III-5, on voit que la

bande de valence est formée de deux parties. Une première partie se situe dans la plage d'énergie $[-14,0 \text{ eV}, -11,3 \text{ eV}]$ d'une largeur de $1,700 \text{ eV}$ au point Γ . Elle est constituée des bandes associées aux états $S \ 3s$ résultant principalement de l'interaction de type $ss\sigma$, et au-dessus de cette bande se trouve la présence des états $Sb \ 4d$. Une seconde partie se trouve entre $[-5,3 \text{ eV}, 0,0 \text{ eV}]$ d'une largeur de $5,3 \text{ eV}$ au point Y . Elle est principalement formée des bandes d'hybridation des états $S \ 3p$ et $Sb \ 5p$, donnant une forte interaction de type $pp\pi$. Tandis que la bande de conduction est principalement constituée des états $Sb \ 5p$. Sa largeur varie en traversant les différents points de haute symétrie.

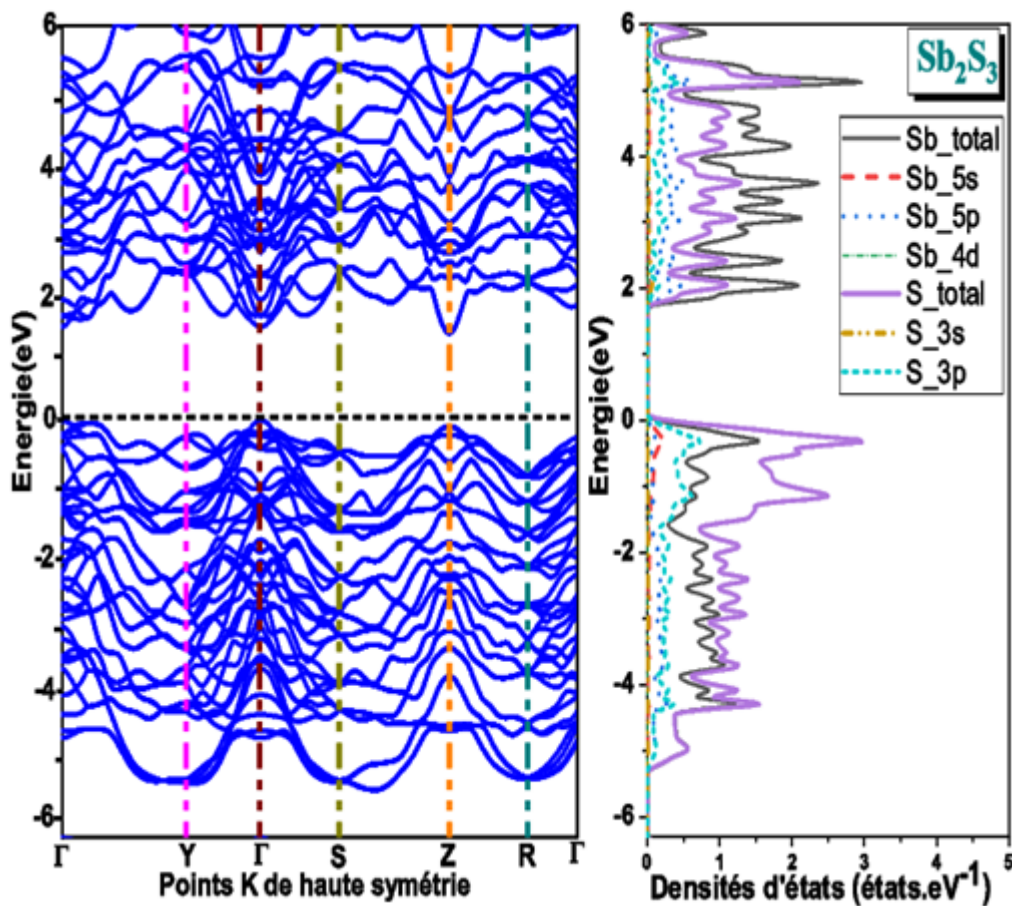


Figure III-5: La structure de bande et densités d'états partielles et totales de Sb_2S_3

III.5.3.2 Les composés ternaires

Pour les composés ternaires AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 , nos calculs montrent des gaps de bande directs et indirects de 1,64 eV et 1,492 eV, respectivement (voir les Figures III-6 et Figures III-7. Leurs bandes les plus occupées ont une forte occupation des orbitales **S** 3*p* mélangées avec les orbitales **Sb** 5*p*, ce qui conduit à une forte hybridation et à une interaction de type *pp π* .

À partir du Tableau III-4, on peut voir que nos résultats concordent bien avec les résultats comparés d'autres auteurs, qui ont utilisé d'autres Méthodes basées sur les données expérimentales *XPS*. Cet accord est justifié par la performance de la méthode *DFT* qui décrit toutes les bandes avec succès [35–41]. Dans l'ensemble, les structures de bandes et les *DOS* fournissent des informations précieuses sur les propriétés électroniques des matériaux, ce qui peut aider à la conception et à l'optimisation des matériaux pour diverses applications.

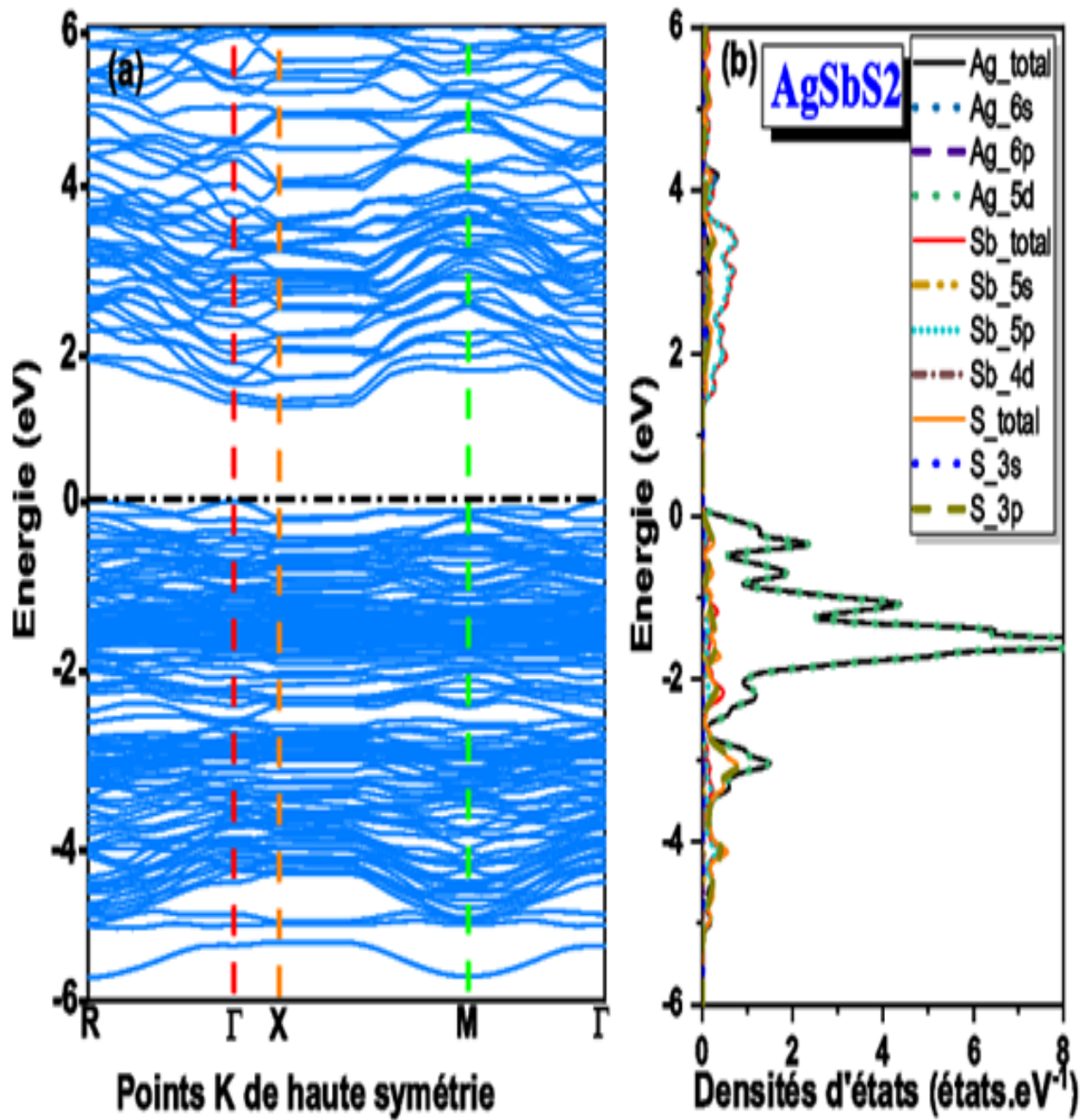


Figure III-6: La structure de bande et densités d'états partielles et totales de AgSbS_2

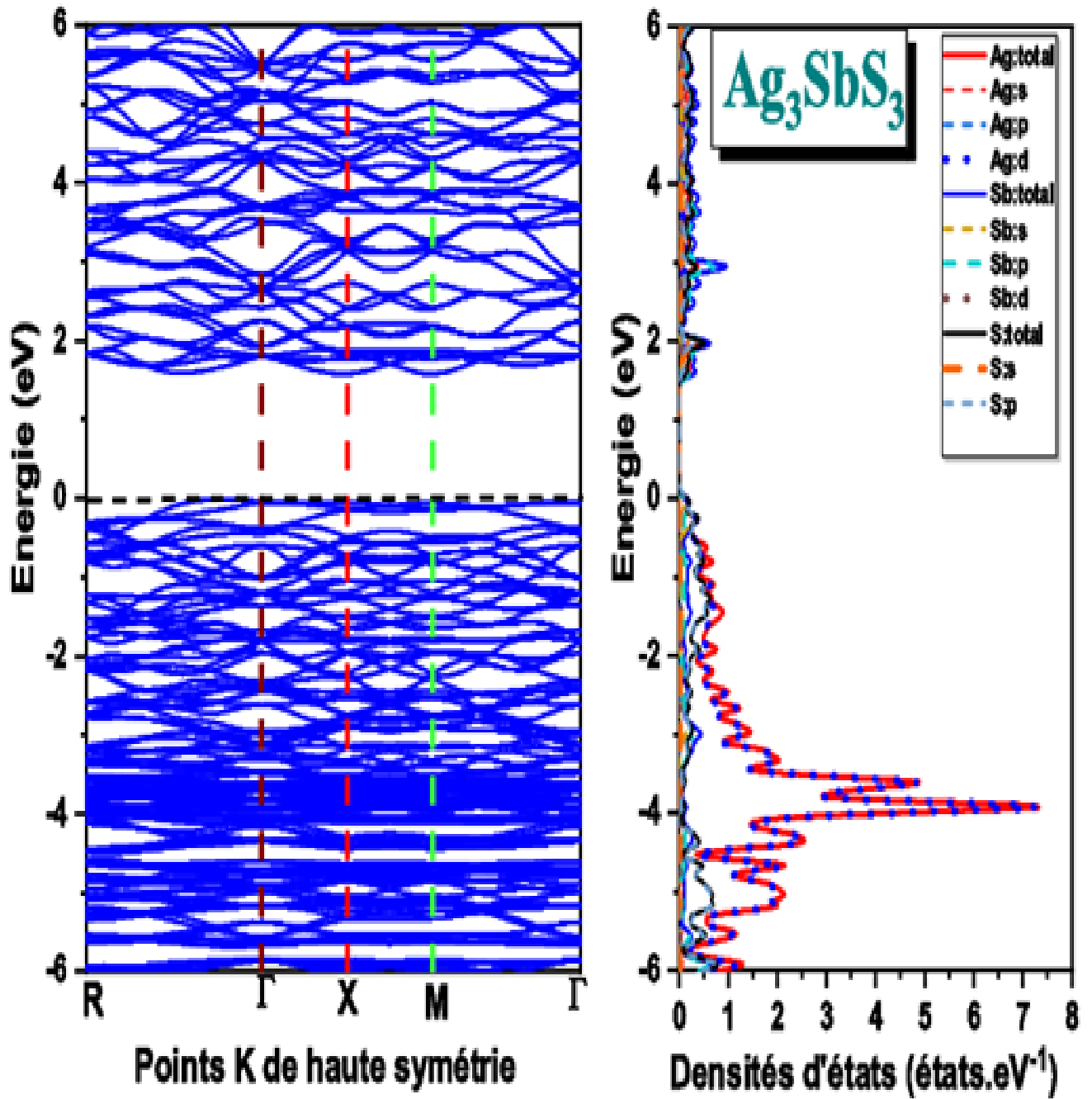


Figure III-7 : Structure de bande et densités partielles totales d'états pour Ag_3SbS_3

Tableau III-4 : Bande interdite calculée de Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 à partir de l'approximation GGA.

Composés	Bande interdite énergétique (eV)					
	Notre travail (eV)		Autres travaux (eV)		Experimental (eV)	
	Value	Direction	Value	Direction	Value	Direction
Sb_2S_3	1.54	$\Gamma^v - \Gamma^c$. Direct	1.55 ^[36]	$\Gamma^v - \Gamma^c$. Direct	1.71 ^[38]	Indirect
			1.88 ^[37]	$\Gamma^v - Z^c$.	1.56 ^[39]	Indirect
			1.78 ^[10]	Indirect		
Ag_2S	1.18	$\Gamma^v - \Gamma^c$. Direct	0.87 ^[40]	$\Gamma^v - \Gamma^c$. Direct	1.07 ^[41]	Direct
			0.98 ^[42]		1.1 ^[33]	
AgSbS_2	1.64	$\Gamma^v - \Gamma^c$. Direct	1.63 ^[43]	Direct	1.57 ^[45]	Direct
			1.2 ^[44]		1.61 ^[35]	Direct
			1.96 ^[44]		1.74 ^[35]	Indirect
Ag_3SbS_3	1.49	$\Gamma^v - M^c$. Indirect	1.82 ^[46]	Direct		Direct
			1.20 ^[46]	Indirect	1.5 ^[54]	
			1.32 ^[35]	Indirect	1.7 ^[54]	
			1.68 ^[35]	Direct		

III.5.4 Les densités de charge

Afin d'expliquer la nature de la longueur de liaison mis en jeu dans ces composés, nous présentons la densité de charge électronique. Une grandeur physique assez importante pour nous renseigner sur la nature et le caractère de chaque liaison entre **Ag**, **Sb** et **S**.

La Figure III-8 montre les résultats de notre calcul de contour **2D** dans le plan (110) via l'approximation (**GGA**). On peut voir que les résultats obtenus sont topologiquement similaires pour tous les composés étudiés en

raison de la présence d'un atome d'antimoine qui joue un rôle fondamental dans la stabilisation de la liaison et de sa forme sphérique pour tous les états.

En revanche, pour le composé **Ag₂S**, la densité de charge est elliptique, ce qui illustre que les niveaux **Ag 4p** sont partiellement remplis. Les résultats de calcul de contour **2D** de la densité de charge électronique dans le plan (110) sont présentés dans la Figure III-8. Une topologie assez similaire pour tous les composés étudiés. Cette similarité est due à la présence d'un atome d'antimoine, qui joue un rôle fondamental dans la stabilisation de la liaison, et à sa forme sphérique pour tous les états. En revanche, pour le composé **Ag₂S**, la densité de charge est elliptique, indiquant que les niveaux **Ag 4p** sont partiellement remplis. Ce résultat fournit des informations sur le caractère de la liaison entre **Ag** et **S** dans **Ag₂S**, qui est différent des autres composés étudiés.

Dans l'ensemble, la densité de charge électronique fournit des informations importantes sur la nature de la longueur de liaison et le caractère de chaque liaison dans les composés étudiés.

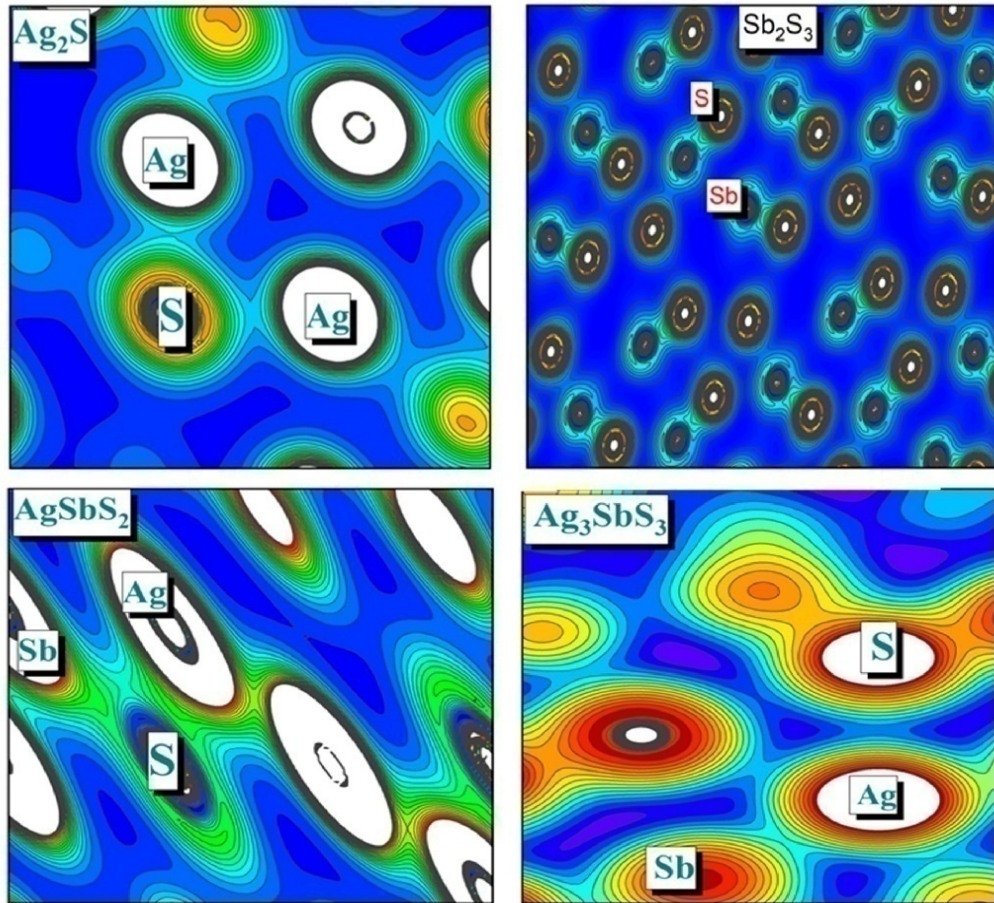


Figure III-8 : Densités de charge de Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3

III.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques, telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ ont également été calculés et présentés dans les Figures III-9 et III-10. Les écarts optiques et d'autres paramètres optiques importants ont été fournis dans les Tableaux III-5 et (III-6). Les résultats montrent que les propriétés optiques des composés sont affectées par la présence de l'élément **Ag** et l'arrangement atomique des composés. Dans l'ensemble, les propriétés électroniques et optiques obtenues fournissent des informations sur les applications potentielles de ces composés dans les dispositifs optoélectroniques.

Pour aller plus loin dans la discussion et mieux comprendre le mystère de ces composés, nous étudions l'évolution de la fonction diélectrique via l'indice de réfraction. Bien que cette constante diélectrique statique (ϵ_0) soit définie comme la somme de la réponse ionique haute fréquence à un champ électrique externe, sa composante complexe $\epsilon(\omega)$ est telle que [48]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-7})$$

Sont leurs parties réelle et imaginaire, respectivement. Notez ici que $\epsilon_1(\omega)$ est lié à la polarisation du milieu. $\epsilon_2(\omega)$ décrit l'absorption du matériau. Une autre méthode permet de déterminer ces quantités séparément à partir de l'élément de matrice de moment entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées dans les règles de sélection où la fonction diélectrique complexe peut être obtenue à l'aide de la relation de *Kramers-Kronig* [50]. Leurs expressions théoriques sont données par :

$$\epsilon_2^{ij} = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{kn n' \sigma} \langle kn \sigma | p_i | kn' \sigma \rangle \langle kn' \sigma | p_j | kn \sigma \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(e_{kn} - e_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{III} - 8)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III} - 9)$$

Le paramètre important de la fonction $\epsilon_1(\omega)$ est celui de la fréquence nulle $\epsilon_1(0)$, appelé constante diélectrique statique (où seule la contribution électronique est prise en compte). Il est lié à la bande électronique et expliqué par le modèle de *Penn* [49] donné par l'expression suivante :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right) \quad (\text{III} - 10)$$

La fonction $\epsilon_1(\omega)$ possède un paramètre important, la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ à fréquence zéro (où seule la contribution électronique est prise en compte). Elle est liée à la bande interdite électronique et expliquée par le

modèle de *Penn* [48], donné par l'expression suivante :

Où $\hbar\omega_p$ est l'énergie de plasma pour une petite bande d'énergie qui donne une grande valeur de $\epsilon_1(0)$. Maintenant, nous définissons le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$. Ces quantités importantes sont définies comme toutes les autres constantes optiques telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$, qui peuvent être tabulées en fonction de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ via les relations suivantes[51-52]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (\text{III} - 11)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III} - 12)$$

$$\begin{aligned} k(\omega) &= \left(-\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III} R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \\ &= \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III} - 13) \end{aligned}$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (\text{III} - 14)$$

Le passage décrit les propriétés optiques des composés étudiés. La fonction diélectrique, qui est la somme de la réponse ionique haute fréquence à un champ électrique externe, à des composantes réelle ($\epsilon_1(\omega)$) et imaginaire ($\epsilon_2(\omega)$). La partie réelle est liée à la polarisation du milieu, tandis que la partie imaginaire décrit l'absorption du matériau. La fonction diélectrique complexe peut être obtenue en utilisant la relation de *Kramers-Kronig*. La constante diélectrique statique ($\epsilon_1(0)$) est liée à l'écart électronique et est expliquée par le modèle de *Penn*. Le coefficient d'extinction ($k(\omega)$) et l'indice de réfraction ($n(\omega)$) peuvent être définis en utilisant les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. D'autres constantes optiques telles que le coefficient

d'absorption ($\alpha(\omega)$), la réflectivité ($R(\omega)$), et la perte d'énergie ($L(\omega)$) peuvent être calculées en fonction de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$. Le coefficient d'extinction, $k(\omega)$, décrit la capacité du matériau à absorber la lumière, tandis que l'indice de réfraction, $n(\omega)$, donne la vitesse de la lumière dans le matériau par rapport à celle dans le vide. La réflectivité, $R(\omega)$, mesure la fraction de lumière réfléchie depuis la surface du matériau, tandis que la perte d'énergie, $L(\omega)$, donne la fraction d'énergie perdue par le matériau en raison de l'absorption.

III.6.1 Les fonctions diélectriques $\varepsilon(\omega)$

Les fonctions diélectriques $\varepsilon(\omega)$ **sont** les quantités les plus importantes qui sont déterminées par la moyenne sur les composantes selon les trois axes x, y et z, comme suit :

$$\varepsilon_{1,2}(\omega) = \frac{\varepsilon_x(\omega) + \varepsilon_y(\omega) + \varepsilon_z(\omega)}{3} \quad (\text{III} - 15)$$

L'analyse du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ montre que le premier point critique se produit à environ 1,19 eV, 0,95 eV, 1,07 eV et 1,05 eV pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, ce qui présente le seuil de transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction Γ_v - Γ_c . En outre, la conductivité électrique de ces composés peut s'améliorer à partir de hautes énergies d'excitation où la contribution la plus importante à ce seuil peut probablement être attribuée aux transitions inter-bandes formées par le transfert d'électrons entre des états occupés, dominés par les états **S-3p**, et des états non occupés formés par l'hybridation des états **Sb-5p** et **Ag-4p**. Par exemple, le pic principal, qui reflète le maximum d'absorption, est situé à 4,21, 2,61, 2,63 eV et 2,70 eV pour les composés **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**. La Figure III-9.a illustre la variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**. À ce stade, la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et l'absorption devient maximale. Nous précisons ici que les valeurs de la

constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ sont des quantités importantes. Elles sont données en fonction des données de la limite inférieure $\epsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ des composés pour Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 .

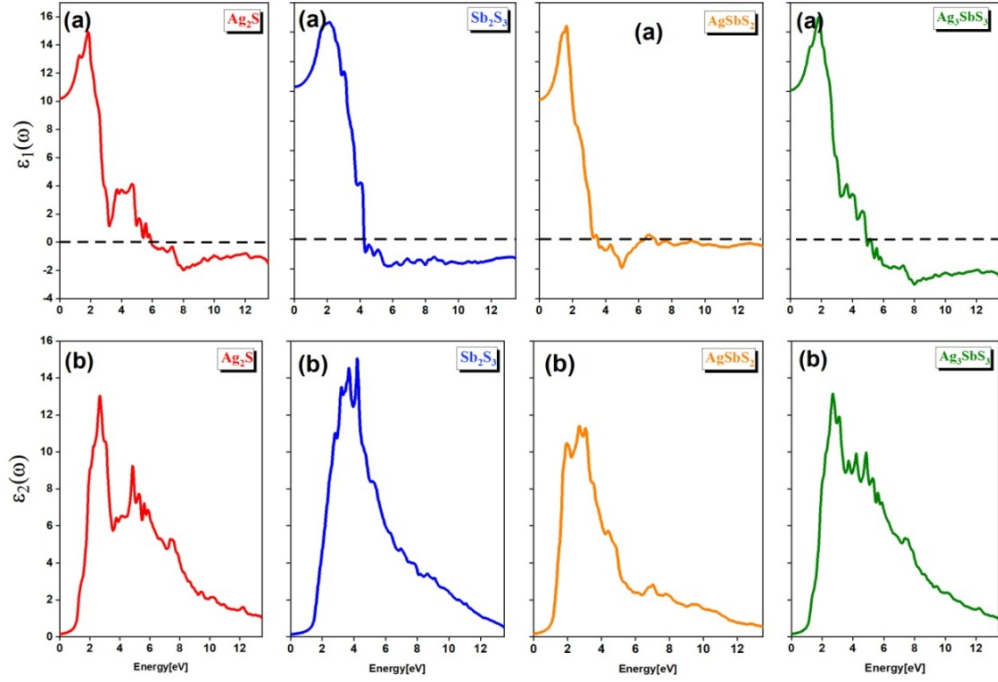


Figure III-9 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3

La fonction diélectrique est une quantité importante dans l'étude des propriétés optiques des matériaux. Elle décrit la réponse d'un matériau à un champ électrique appliqué et est une fonction de la fréquence du champ. La partie réelle de la fonction diélectrique, $\epsilon_1(\omega)$, est liée à l'indice de réfraction du matériau, qui détermine dans quelle mesure la lumière est réfractée lorsqu'elle traverse le matériau.

Dans l'équation (III – 10), la fonction diélectrique est calculée comme la moyenne de la constante diélectrique le long des axes x, y et z pour chaque composé. Les points critiques dans le spectre de $\epsilon_2(\omega)$ indiquent les niveaux

d'énergie auxquels des transitions directes se produisent entre le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction.

Le pic principal dans le spectre d'absorption reflète l'énergie à laquelle l'absorption est maximale. L'énergie du pic varie pour chaque composé et est liée aux transitions inter-bandes entre les états occupés et non occupés.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est une quantité importante qui peut être utilisée pour déterminer les données de limite inférieure pour les composés.

III.6.2 Le coefficient d'Absorption $\alpha(\omega)$

La fonction d'absorption est une quantité importante dans l'étude des propriétés optiques des matériaux. Elle décrit la réponse d'un matériau à un champ électrique appliqué et est une fonction de la fréquence du champ. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est déterminé à partir de la loi de *Beer-Lambert* qui relie l'intensité de la lumière absorbée à la concentration de la substance absorbante et à l'épaisseur du matériau.

La Figure III-10.a montre la variation de $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie dans une plage allant de 0,0 eV à 13,5 eV. Le premier pic est dû à la transition des états **S-3p** situés au sommet de la bande de valence vers les états **Ag-6p** et **Sb-5p** situés au fond de la bande de conduction, ce qui conduit à une première absorption à 1,47 eV, 1,02 eV, 1,6 eV et 1,15 eV pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, respectivement. La deuxième absorption via une plage visible est à [1,59-3,24] eV, les écarts optiques de précision pour les composés **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃** calculés à partir des structures électroniques sont donnés dans le La bande optique est la différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le fond de la bande de conduction, et c'est un paramètre important qui détermine les propriétés d'absorption d'un matériau. Dans ce cas, les écarts optiques pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃** sont

calculés à partir des structures électroniques et sont donnés dans le Tableau III.4. Ces valeurs se situent dans la plage de 1,51 eV à 1,77 eV, ce qui est cohérent avec le deuxième pic d'absorption observé dans la Figure III-10.a pour la région de [1,59-3,24] eV.

III.6.3 L'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$

L'évolution de l'indice de réfraction résulte du changement de la fonction de l'excitation externe et dépend également de la température de traitement thermique. Comme nous l'avons discuté précédemment, le principal paramètre qui permet de décrire avec succès les propriétés optiques inspirées par l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ obtenus pour ces composés sont tracés dans les Figures III-10.b et III-10.c . À partir de ces figures, on peut constater que le profil de ces dernières quantités est presque similaire pour ces composés.

Dans la Région visible [1,56-3,24] eV, l'indice de réfraction varie entre (1,91-2,14). Dans la région ultraviolette [3,24-12,20] eV, on peut constater que $n(\omega)$ diminue avec l'augmentation de l'énergie photonique. L'indice de réfraction statique $n(0)$ pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃** est respectivement de 3,22, 3,27, 3,04 et 3,32 **Tableau III-6**. Tandis que l'indice de réfraction maximum atteint des valeurs de 2,16, 1,88, 1,57 et 2,09 eV pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, respectivement. Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ représente le phénomène d'absorption dans l'indice de réfraction complexe, il est directement lié au coefficient d'absorption. Le coefficient d'extinction commence à augmenter à partir d'un seuil représenté par le gap optique ; ce seuil est égal à 1,47, 1,02, 1,6 et 1,15 eV pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃** (voir Figure III-11). Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ représente le phénomène d'absorption dans l'indice de réfraction complexe, il est directement lié au coefficient d'absorption. Le coefficient d'extinction commence à augmenter à partir d'un seuil représenté par le gap optique ; ce

seuil est égal à 1,47, 1,02, 1,60 et 1,15 eV pour Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 .

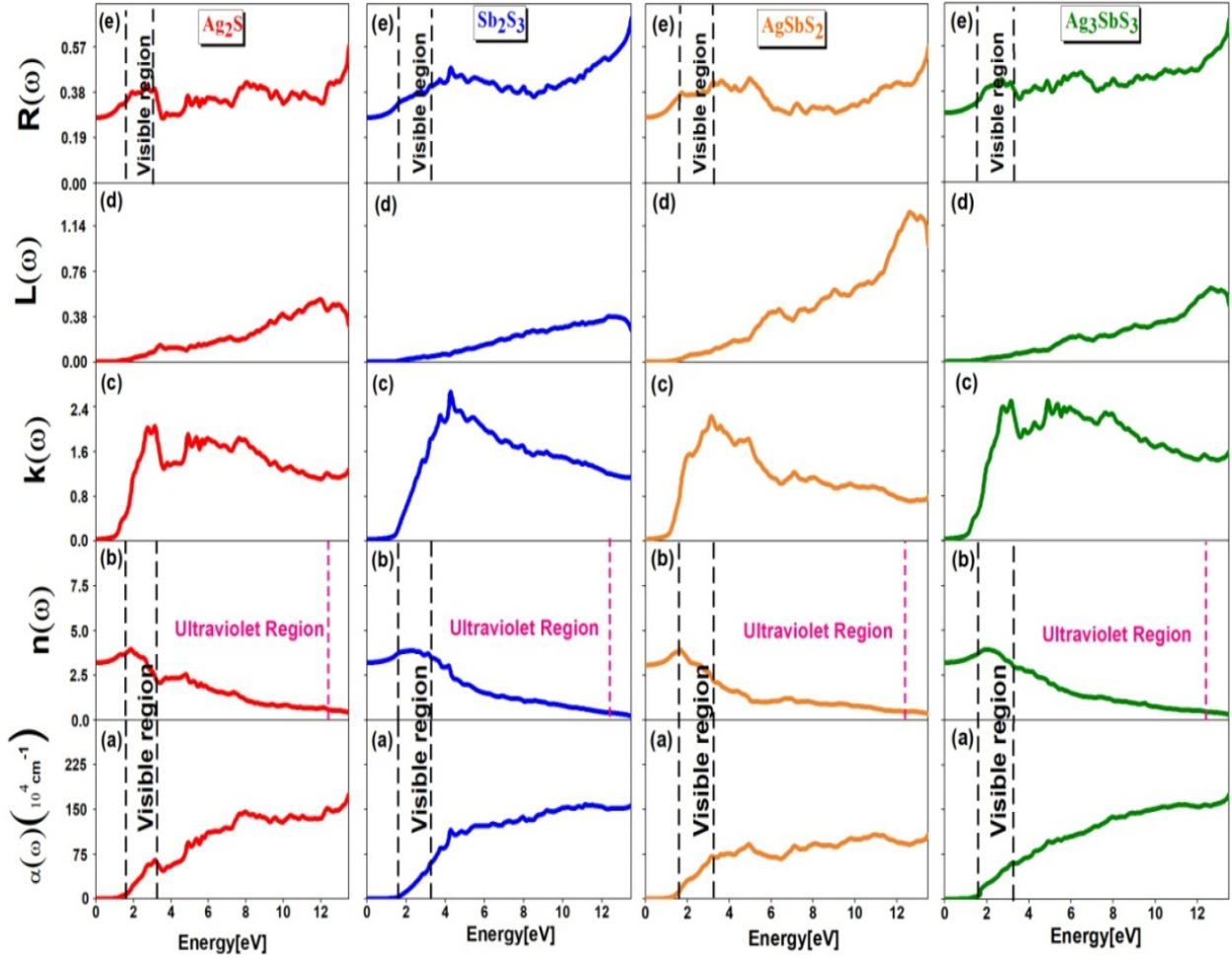


Figure III-10 : Variation de (a) la réflectivité $R(\omega)$, (b) la perte d'énergie $L(\omega)$, (c) le coefficient d'extinction $k(\omega)$, (d) l'indice de réfraction $n(\omega)$ et (e) le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie pour Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont des quantités importantes qui décrivent le comportement de la lumière lorsqu'elle interagit avec un matériau. L'indice de réfraction représente le changement de

la vitesse de la lumière lorsqu'elle pénètre dans un matériau, tandis que le coefficient d'extinction décrit l'absorption de la lumière par le matériau. Dans la région visible [1,56-3,24] eV, l'indice de réfraction varie entre 1,91-2,14 pour les composés **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**. Dans la région ultraviolette [3,24-12,2] eV, alors(ω) diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons. Les indices de réfraction statiques $n(0)$ pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃** sont respectivement de 3,22, 3,27, 3,04 et 3,32 (Tableau III -5). Les valeurs maximales d'indice de réfraction sont de 2,16, 1,88, 1,57 et 2,09 eV pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, respectivement. Le coefficient d'extinction commence à augmenter à partir d'un seuil représenté par le gap optique, qui est égal à 1,47, 1,02, 1,60 et 1,15 eV pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, respectivement. Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ est directement lié au coefficient d'absorption et représente le phénomène d'absorption dans l'indice de réfraction complexe.

Tableau III -5 : Bandes interdites optiques calculées pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**.

Composés	gap Optique (eV)	
	Notre travail (eV)	Autres travaux
		(eV) (Experimental)
Sb₂S₃	1.47	1.70 ^[46] , 2.02 ^[15]
Ag₂S	1.02	0.92 ^[4] - 1.51 ^[47]
AgSbS₂	1.60	1.72 ^[4] - 1.83 ^[15]
Ag₃SbS₃	1.15	1.65 ^[16] - 1.74 ^[15]

III.6.4 La réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$

Les Figures III-10.d et III-10.e illustrent les spectres de réflectivité optique $R(\omega)$ et les spectres de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, respectivement. Nos résultats montrent que la réflectivité commence à augmenter à partir d'une valeur relative faible de 28%, 26,5%, 27,7% et 28,7% pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, respectivement. Dans la région visible (moins de 15%), elle diminue rapidement pour des énergies plus élevées, ce qui est lié au caractère semi-conducteur du matériau. Une autre quantité importante est la fonction $L(\omega)$ qui décrit avec précision la perte d'énergie d'un électron rapide traversant le matériau. Dans ce cas, nous présentons la fonction $L(\omega)$ sur la plage d'énergie de [0,00 ; -13,5 eV]. Les pics qui apparaissent présentent une propriété associée à la résonance plasma causée par une oscillation collective des électrons de valence se produisant à la fréquence de plasma $\omega(p)$ [53]. Leurs positions sont situées à des énergies de 12,42, 11,96, 12,61 et 12,66 eV pour **Sb₂S₃**, **Ag₂S**, **AgSbS₂** et **Ag₃SbS₃**, correspondant à des réductions abruptes de $R(\omega)$. En résumé, le Tableau III-6 donne les valeurs du coefficient de réflectivité statique $R(0)$.

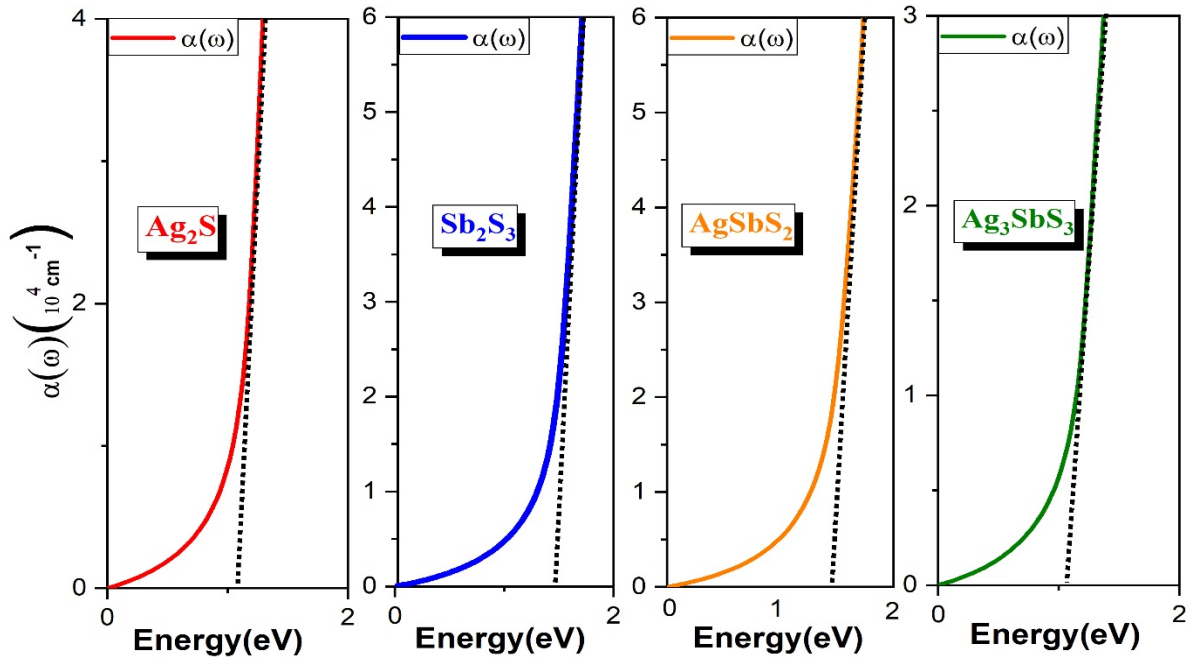


Figure III-11 : Détermination de la bande interdite optique pour les composés Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 par extrapolation de la région linéaire du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique (eV).

Les propriétés optiques des quatre composés sont caractérisées par leur spectre de réflectivité $R(\omega)$ et de leur spectre de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$. Les spectres de réflectivité $R(\omega)$ pour les quatre composés commencent à une faible valeur relative dans la région visible (moins de 15%) et diminuent rapidement pour les énergies plus élevées en raison de la nature semi-conductrice des composés. Les spectres de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ sont présentés sur une plage d'énergie de 0,00 à -13,5 eV et présentent des pics correspondant à la résonance plasma causée par une oscillation collective des électrons de valence se produisant à la fréquence plasma $\omega(p)$. Les positions de ces pics sont situées aux énergies de 12,42, 11,96, 12,61 et 12,66 eV pour Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 , respectivement, ce qui correspond

à des réductions abruptes de $R(\omega)$. Les valeurs du coefficient de réflectivité statique $R(0)$ pour les quatre composés sont données dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$, indice de réfraction statique $n(0)$ et réflectivité statique $R(0)$ pour les composés Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 et Ag_3SbS_3

Composés	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)(\%)$
Ag_2S	10.97	3.22	28.00
Sb_2S_3	10.21	3.27	26.50
AgSbS_2	10.11	3.04	27.70
Ag_3SbS_3	10.84	3.32	28.71

III.7 Conclusion

Dans notre travail de thèse nous avons déterminés avec succès les propriétés de notre famille $\text{Ag}(x)\text{Sb}(y)\text{S}(z)$. Les courbes de densité d'état des composés binaires Sb_2S_3 et Ag_2S mettent en évidence trois caractéristiques distinctives dans la bande de valence : un pic de type cœur, à -9eV en dessous du maximum de la bande de valence, provenant principalement de $\text{S } 3s$, et une structure à deux pics en haut de la bande de valence formée à partir des états $\text{Sb } 5p$, Ag et $\text{S } 3p$. Tandis que pour le composé AgSbS_2 , une forte contribution de l'état $\text{S } 3p$ par rapport à l'état $\text{Sb } 5p$ est responsable de la formation de la bande de valence dont la largeur est d'environ 6,11 eV, ce qui donne un bon accord avec d'autres résultats théoriques.

De plus, nous concluons que le soufre intervient fortement dans les bandes de valence, contrairement à l'antimoine et à l'argent qui dominent les bandes de conduction. Enfin, les paramètres optiques en fonction de la longueur d'onde ont été calculés jusqu'à 13,00 eV pour confirmer l'efficacité optoélectronique des composés étudiés.

En revanche, AgSbS_2 a une bande de valence plus large d'environ 6,11 eV en raison de la forte contribution de l'état $\text{S } 3p$ par rapport à l'état $\text{Sb } 5p$. L'étude conclut que S intervient fortement dans les bandes de valence, tandis que Sb et Ag dominent les bandes de conduction. Enfin, les paramètres optiques des composés ont été calculés jusqu'à 13,00 eV pour évaluer leur efficacité optoélectronique.

III.8. References

- [1] Busch, Georg. **"Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred years."** European Journal of Physics **10.4** (1989): 254.
- [2] Laeri, Franco, et al., eds. **Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals.** John Wiley & Sons, 2006.
- [3] Łukasiak, Lidia, and Andrzej Jakubowski. **"History of semiconductors."** Journal of Telecommunications and information technology **1** (2010): 3-9.
- [4] Boldish, Steven I., and William B. White. **"Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals."** American Mineralogist **83.7-8** (1998): 865-871.
- [5] Medina-Montes, M. I., et al. **"Physical properties of photoconductive Ag-Sb-S thin films prepared by thermal evaporation."** Materials Science in Semiconductor Processing **137** (2022): 106167.
- [6] Keighin, C. William, and R. M. Honea. **"The system Ag-Sb-S from 600 C to 200 C."** Mineralium Deposita **4** (1969): 153-171.
- [7] Nadukkandy, Aiswarya, et al. **"Monoclinic AgSbS₂ thin films for photovoltaic applications: Computation, growth and characterization approaches."** Materials Science in Semiconductor Processing **135** (2021): 106074.
- [8] Ezema, F. I., et al. **"SOLID STATE PROPERTIES AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Sb₂S₃ AND Tl₂S THIN FILMS."** Journal of Ovonic Research **5.5** (2009).
- [9] Koç, Hüsnü, et al. **"First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of Sb₂S₃ and Sb₂Se₃ compounds."** Solid State Sciences **14.8** (2012): 1211-1220.

- [10] Meliani, S., et al. **"First-principles prediction of asymmetric electronic structures, optoelectronic features, and efficiency for Sb_2S_3 , Ti_2S , TiSbS_2 , and TiSb_3S_5 compounds."** Solid State Communications 357 (2022): 114973.
- [11] Liang, Ting-Yu, et al. **"Inactive Cu_2O cubes become highly photocatalytically active with Ag_2S deposition."** ACS Applied Materials & Interfaces 13.9 (2021): 11515-11523.
- [12] Lee, Sang-Ju, et al. **"Approach to transparent photovoltaics based on wide band gap Sb_2S_3 absorber layers and optics-based device optimization."** ACS Applied Energy Materials 3.12 (2020): 12644-12651.
- [13] Saksornchai, E., et al. **"Simple wet chemical synthesis of surfactant-free silver antimony sulphide (AgSbS_2) flower-like nanostructures."** Chalcogenide Letters 14.11 (2017): 483-488.
- [14] Berri, Saadi, et al. **"First principles study of structural, electronic and optical properties of AgSbS_2 ."** Materials science in semiconductor processing 16.6 (2013): 1439-1446.
- [15] Daniel, T., et al. **" AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 absorber materials for photovoltaic applications."** Materials Chemistry and Physics 181 (2016): 415-421.
- [16] Chou, Chia-Ling, et al. **" Ag_3SbS_3 liquid-junction semiconductor-sensitized solar cells."** Journal of the Electrochemical Society 163.6 (2016): H445.
- [17] Meléndez, Angel M., Rubén Arroyo, and Ignacio González. **"On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects."** Phys Chem 11.13 (2010): 2879-2886.

- [18] Harrison, Walter A. **"Bond-orbital model and the properties of tetrahedrally coordinated solids."** Physical Review B **8.10** (1973): 4487.
- [19] Blaha, Peter, et al. **"WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids."** The Journal of chemical physics **152.7** (2020).
- [20] Singh, David J., and Lars Nordstrom. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method.** Springer Science & Business Media, 2006.
- [21] Al-Qaisi, Samah, et al. **"First-principles investigations of Na₂CuMCl₆ (M= Bi, Sb) double perovskite semiconductors: materials for green technology."** Materials Science in Semiconductor Processing **150** (2022): 106947.
- [22] Belkacem, A. A., et al. **"The stability analysis and efficiency of the new MAX-phase compounds M₃GaC₂ (M: Ti or Zr): A first-principles assessment."** Results in Physics **38** (2022): 105621.
- [23] Tagrerout, A., et al. **"An extensive computational report on the quinary alloys Cu₂Zn¹⁻ xCd_xSnS₄ for the solar cell systems: DFT simulation."** Computational Condensed Matter **31** (2022): e00670.
- [24] Azzouz-Rached, Ahmed, et al. **"Pressure effects on the structural, elastic, magnetic and thermodynamic properties of Mn₂AlC and Mn₂SiC MAX phases."** Journal of Alloys and Compounds **885** (2021): 160998.
- [25] Rached, Habib. **"Prediction of a new quaternary Heusler alloy within a good electrical response at high temperature for spintronics applications: DFT calculations."** International Journal of Quantum Chemistry **121.12** (2021): e26647.
- [26] Mahmood, Q., et al. **"First-principles study of lead-free double perovskites K₂Pt (Cl/Br) 6 for optoelectronic and renewable energy applications."** Journal of Solid State Chemistry **301** (2021): 122294.

- [27] Mahmood, Q., et al. **"Room temperature ferromagnetism and thermoelectric behavior of calcium based spinel chalcogenides CaZ_2S_4 ($\text{Z} = \text{Ti, V, Cr, Fe}$) for spintronic applications."** Journal of Physics and Chemistry of Solids **167** (2022): 110742.
- [28] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. **"Self-consistent equations including exchange and correlation effects."** Physical review **140.4A** (1965): A1133.
- [29] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. **"Generalized gradient approximation made simple."** Physical review letters **77.18** (1996): 3865.
- [30] Nasr, T. Ben, et al. **"Electronic structure and optical properties of Sb_2S_3 crystal."** Physica B: Condensed Matter **406.2** (2011): 287-292.
- [31] Radzwan, Afiq, et al. **"First-principles calculations of structural, electronic, and optical properties for Ni-doped Sb_2S_3 ."** Computational Condensed Matter **24** (2020): e00477.
- [32] Nasr, T. Ben, et al. **"First principles calculations of electronic and optical properties of Ag_2S ."** Solid-state sciences **26** (2013): 65-71.
- [33] Sadanaga, Ryoichi, and SigehoSueno. **"X-ray study on the α - β transition of Ag_2S ."** Mineralogical Journal **5.2** (1967): 124-143.
- [34] Block, S., et al. **"Isothermal phase behavior of Ag_3SbS_3 , ZnGeP_2 , and ZnS ."** Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **156.1** (1989): 341-352.
- [35] He, Xin, et al. **"Dielectric behavior as a screen in rational searches for electronic materials: Metal pnictide sulfosalts."** Journal of the American Chemical Society **140.51** (2018): 18058-18065.

- [36] Caracas, Razvan, and Xavier Gonze. **"First-principles study of the electronic properties of A_2B_3 minerals, with A= Bi, Sb and B= S, Se."** Physics and chemistry of minerals **32** (2005): 295-300.
- [37] Nasr, T. Ben, H. Maghraoui-Meherzi, and N. Kamoun-Turki. **"First-principles study of electronic, thermoelectric and thermal properties of Sb_2S_3 ."** Journal of Alloys and Compounds **663** (2016): 123-127.
- [38] L Guo, B Zhang, S Li, Q Zhang, M Buettner, L Li, X Qian and F Yan **APL Materials 7 041105** (2019)
- [39] Zhang, Baiyu, and Xiaofeng Qian. **"Competing superior electronic structure and complex defect chemistry in quasi-one-dimensional antimony chalcogenide photovoltaic absorbers."** ACS Applied Energy Materials **5.1** (2022): 492-502.
- [40] Fouddad, Fatma Zohra, et al. **"Low temperature study of the structural stability, electronic and optical properties of the acanthite α - Ag_2S : Spin-orbit coupling effects and new important ultra-refraction property."** Materials Science in Semiconductor Processing **107** (2020): 104801.
- [41] Diware, M. S., et al. **"Dielectric function of polycrystalline α - Ag_2S by spectroscopic ellipsometry."** Applied Physics Letters **107.17** (2015).
- [42] Du, Chunyan, Jiayuan Tian, and Xiaojie Liu. **"Effect of intrinsic vacancy defects on the electronic properties of monoclinic Ag_2S ."** Materials Chemistry and Physics **249** (2020): 122961.
- [43] N Hosni, N Bouaniza, W Selmi, K Assili and H Maghraoui Meherzi J. **Alloys Compd. 778 913** (2018)

- [44] Hu, Cong, et al. **"Advantageous units in antimony sulfides: exploration and design of infrared nonlinear optical materials."** ACS applied materials & interfaces **10.31** (2018): 26413-26421.
- [45] Zhou, Bin, et al. **"Monodisperse AgSbS₂ Nanocrystals: Size Control Strategy, Large Scale Synthesis, and Photoelectrochemistry."** Chemistry–A European Journal **21.31** (2015): 11143-11151.
- [46] M Lawal, A Radzi Mat Isah, and M A. Saeed, Proceeding of 2nd International Science Postgraduate Conference ISPC2014 (Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia) (2014)
- [47] Kondrotas, Rokas, Chao Chen, and Jiang Tang. **" Sb₂S₃ solar cells."** Joule **2.5** (2018): 857-878.
- [48] Feng, Jiangjiang, et al. **"2D ductile transition metal chalcogenides (TMCs): novel high performance Ag₂S nanosheets for ultrafast photonics."** Advanced Optical Materials **8.6** (2020): 1901762.
- [49] Reshak, Ali Hussain, Z. Charifi, and H. Baaziz. **"First-principles study of the optical properties of PbFX (X= Cl, Br, I) compounds in its matlockite-type structure."** The European Physical Journal B **60** (2007): 463-468.
- [50] V BorisovichBobrov, S A Trigger, G J F van Heijst, and P P J M Schram, Europhysics Letters **901 0003** (2010)
- [51] Yakubovich, Semyon B. **"On the index integral transformation with Nicholson's function as the kernel."** Journal of mathematical analysis and applications **269.2** (2002): 689-701.
- [52] Settouf, A., et al. **" DFT calculations of structural, optoelectronic and thermodynamic properties of BxAl1-xP alloys."** Computational Condensed Matter **19** (2019): e00377.

[53] Ould Moussa, M., et al. **"Theoretical investigation on the optoelectronic properties of $\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ tetragonal hypothetical alloys from zircon family."** Applied Physics A**128.3** (2022): 231.

[54] Y Xu, L Yuan, R Xie, L Wang, Q Liang, Z Geng, H Liu and K Huang Cryst. Growth Des. **18 864** (2018)

[55] **User's Guide, WIEN2k 11.1** (Release 11.04.2011), and <http://www.wien2k.at/>

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Les travaux de ma thèse de doctorat portaient sur l'étude des propriétés électroniques et optiques de la famille des matériaux synthétisée selon la formule $\text{Ag}_{(x)}\text{Sb}_{(y)}\text{S}_{(z)}$ via une simulation numérique basée sur un code appelé *Wien2k* élaboré par le meilleur savant *H. Kohn* et ses collaborateurs [1-3] qui utilise comme méthode de base la *FL-LAPW*. Une méthode assez performante qui se repose sur une variable non pas la fonction d'onde mais son module au carré qui n'est autre que la densité électronique.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales pour pouvoir s'informer sur les différentes longueurs de liaisons mis en jeu entre atomes et les angles spécifiques qui leurs emportent de notre famille citée auparavant toute en commençant par les composés binaires Ag_2S et Sb_2S_3 puis passer aux composées ternaires qui en résultent ou nous avons choisis que AgSbS_2 et Ag_3SbS_3 .

L'étude vise en premier lieu les candidats binaires ceci du fait qu'ils représentent les deux piliers de notre famille de matériau. Alors en se reposant sur toutes les données expérimentales de ces deux derniers, nous avons pu calculer leurs structures cristallines, électroniques et optiques et compléter toute l'information possible.

Au sein de notre famille de matériau le Ag_3SbS_3 est connu par son indice de réfraction bien spécifique et son gap directe de l'ordre 1.15eV qui autorise de potentiels applications en optoélectronique notamment en photovoltaïque [5,12].

Les propriétés électroniques inspirées par le calcul de la structure de bande et de la densité d'état et le caractère du gap de notre famille de matériau font également d'excellents candidats pour la construction des fibres optique [11].

Conclusion générale

Notons aussi l'intervention de la densité de charge dans notre travail et nos résultats trouvés nous ont aidé à mieux s'informer sur la nature des liaisons mis en jeu entre atomes pour tous nos composés.

D'ailleurs ici nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs d'autres auteurs avec d'autres méthodes autre que la FL-LAPW [5,11-12].

En gros-modo nos résultats, en accord avec les [7-11] disponibles ont souligné le rôle majeur de l'atome d'antimoine Sb dans la stabilisation des matériaux. L'excellent accord avec les [5-9] ainsi cités nous a permis de publier ce modeste travail dans un journal de rang A. Nos résultats ont notamment montré que parmi ces composés on peut choisir le **Ag₃SbS₃** comme un bon candidat pour la construction des cellules photovoltaïques [5,11-12].

References

- [1] Meliani, S., et al. **"First-principles prediction of asymmetric electronic structures, optoelectronic features, and efficiency for Sb_2S_3 , Tl_2S , TlSbS_2 , and TlSb_3S_5 compounds."** Solid State Communications **357** (2022): 114973.
- [2] Ajayi, A. A., E. Oyeniyi, and O. M. Oshakuade. **"Bulk and surface properties of liquid Ag–Cu, Ag–Sb and Cu–Sb alloys."** Pramana **97.2** (2023): 72.
- [3] Sharma, Sheetal, A. S. Verma, and V. K. Jindal. **"Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of silver gallium dichalcogenides (AgGaX_2 : $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)."** Materials Research Bulletin **53** (2014): 218-233.
- [4] Qaiser Rafiq, Sardar Sikandar Hayat, Sikander Azam et al. **Ab-Initio Investigation of Electrical, Optical and Thermoelectric Properties of Sb_2S_3 By Ag, Au and Cu Doping**, 29 November 2023, PREPRINT (Version 1) available at Research Square
- [5] Benslimane, A., et al. **"Electronic structures and optical responses of Sb_2S_3 , Ag_2S , AgSbS_2 , and Ag_3SbS_3 compounds: an assessment of DFT calculations."** Indian Journal of Physics (2023): 1-12.
- [6] Jena, Biplab Jyotiranjana, et al. **"An experimental and computational study for enhancement in optical nonlinearity and dielectric behaviour in thermal annealing induced Ag diffusion at Ag/Sb-S-Se interface."** Surfaces and Interfaces (2023): 103114.
- [7] Rafiq, Qaiser, Sardar Sikandar Hayat, and Sikander Azam. **"Ab-Initio Investigation of Electrical, Optical and Thermoelectric Properties of Sb_2S_3 By Ag, Au and Cu Doping."** (2023).

- [8] Daniel, T., et al. "**AgSbS₂ and Ag₃SbS₃ absorber materials for photovoltaic applications.**" *Materials Chemistry and Physics* **181** (2016): 415-421.
- [9] Chou, Chia-Ling, et al. "**Ag₃SbS₃ liquid-junction semiconductor-sensitized solar cells.**" *Journal of the Electrochemical Society* **163.6** (2016): H445.
- [10] He, Xin, et al. "**Dielectric behavior as a screen in rational searches for electronic materials: Metal pnictide sulfosalts.**" *Journal of the American Chemical Society* **140.51** (2018): 18058-18065.
- [11] Y Xu, L Yuan, R Xie, L Wang, Q Liang, Z Geng, H Liu and K Huang *Cryst. Growth Des.* **18 864** (2018).
- [12] Rudysh, M. Ya, et al. "**Electronic structure and optical properties of the Ag₃SbS₃ crystal: experimental and DFT studies.**" *Physical Chemistry Chemical Physics* **25.34** (2023): 22900-22912.

الملخص

تستخدم هذه الدراسة حساب DFT لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والاستجابات البصرية للمركبات الثنائية الأنتيمونية Sb_2S_3 و Ag_2S ، بالإضافة إلى مركباتها الثلاثية $AgSbS_2$ و Ag_3SbS_3 الناتجة عنها. تبين الدراسة أن ذرة الأنتيمون تلعب دوراً حاسماً في استقرار الروابط الكيميائية في هذه المركبات. تكشف هياكل الفراغات الإلكترونية وكثافات الحالة عن فجوات طيفية مباشرة وغير مباشرة تبلغ 1.492 eV و 1.64 eV لـ Ag_3SbS_3 و $AgSbS_2$ ، على التوالي ، في حين تم الحصول على فجوة طيفية مباشرة بلغت 1.546 eV و 1.18 eV للمركبات الثنائية Sb_2S_3 و Ag_2S كما حسبت الدراسة مختلف المعلمات البصرية بوصفها دالة لطول الموجة وحددت كفاءة الكرونيات البصرية لهذه المواد. بشكل عام، تشير النتائج إلى أن هذه المركبات هي مرشحات محتملة لتطبيقات الخلايا الشمسية .

Résumé

Cette étude utilise le calcul **DFT** pour examiner les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires à base d'antimoine **Sb_2S_3** et **Ag_2S** , ainsi que de leurs composés ternaires résultants **$AgSbS_2$** et **Ag_3SbS_3** . Étude révèle que atome d'antimoine joue un rôle crucial dans la stabilisation des liaisons dans ces composés. Les structures de bande électronique et les densités d'états révèlent des bandes interdites indirectes et directes de 1,492 eV et 1,64 eV pour **Ag_3SbS_3** et **$AgSbS_2$** , respectivement, tandis que des bandes interdites directes de 1,546 eV et 1,18 eV sont obtenues pour les composés binaires **Sb_2S_3** et **Ag_2S** . L'étude calcule également divers paramètres optiques en fonction de la longueur d'onde et détermine

L'efficacité optoélectronique de ces matériaux. Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que ces composés sont des candidats potentiels pour des applications photovoltaïques.

Les mots-clés : $AgSbS_2$, Ag_3SbS_3 , DFT, réponses optiques, applications photovoltaïques.

Abstract

This study applies a DFT calculation to investigate the structural properties, electronic structures, and optical responses of binary antimony compounds Sb_2S_3 and Ag_2S , as well as their resulting ternary compounds $AgSbS_2$ and Ag_3SbS_3 . The study finds that the antimony atom plays a crucial role in bonding stabilization in these compounds. The electronic-band structures and state densities reveal indirect and direct band gaps of 1.492 eV and 1.64 eV for Ag_3SbS_3 and $AgSbS_2$, respectively, while a direct band gap of 1.546 eV and 1.18 eV are obtained for the binary compounds Sb_2S_3 and Ag_2S . The study also calculates various optical parameters as a Function of wavelength and determines the optoelectronic efficiency of these materials. Overall, the results suggest that these compounds are potential candidates for photovoltaic applications.

The keywords: $AgSbS_2$, Ag_3SbS_3 , DFT, optical responses, photovoltaic applications.