

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BELABBES

# ***THESE DE DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> Cycle***

*Présentée par :*

*M<sup>lle</sup>* BENKADDOUR IMENE

*Domaine : Science de la Matière.*

*Filière : Science des Matériaux.*

*Intitulé de la formation : Modélisation et simulation numérique.*

*Intitulée*

*Etude des propriétés structurales, électroniques et  
thermique de l'alliage BaS<sub>1-x</sub>Tex par la méthode  
FP-LMTO*

*Soutenue le.....*

*Devant le jury composé de :*

*Président*

Mr. AMERI Mohamed

Pr. U.D.L (SBA)

*Directeur de thèse*

Mme. BENOSMAN Nabila

Pr. U.D.L (SBA)

*Examineurs*

Mr. ABBAR Boucif

Pr. U.D.L (SBA)

Mr. SEBANE Mokhtar

Pr. U.D.L (SBA)

Mr. ARBOUCHE Omar

MCA. (U.de SAIDA)

**Année universitaire 2014/2015**

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé à la Faculté des Sciences de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.*

*J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Madame **BENOSMANE Nabila** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, qui m'a dirigé et encadré durant mon travail.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **KHACHAI Houari** Maître de conférences (A) à l'université de Sidi Bel Abbes pour sa précieuse aide pour la réalisation de ce travail, ses conseils et son soutien.*

*Je tiens à remercier Monsieur **AMERJ Mohamed** Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbes pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*J'exprime toute ma reconnaissance aux membres de jury, Monsieur **ABBAR Boucif** Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbes, Monsieur **SEBANE Mokhar** Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbes,*

Monsieur **ARBOUCHE** Omar Maître de conférence A l'Université de  
Saïda d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de  
participer au jury.

Je remercie mes parents et mes sœurs et toute la famille, qui m'ont aidé et  
soutenu durant mes études.

***A mes parents.***

***A mes sœurs.***

***A mes frères.***

***A toute ma famille.***

***A tous ceux qui me sont chers.***

# Listes des figures

- **Figure (1.1)**: *Le cycle self-consistent dans le calcul de la DFT..... 19*
- **Figure (1.2)**: *Potentiel «Muffin-Tin».....21*
- **Figure (1.3)**: *Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse..... 30*
- **Figure (1.4)**: *Les fonctions lissées de Hankel..... 34*
- **Figure(1.5)**: *une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.....45*
- **Figure (2.1)**: *Variation de l'énergie totale de BaS (NaCl) en fonction du volume en utilisant la méthode FP-LMTO et l'approximation GGA.....59*
- **Figure (2.2)**: *Variation de l'énergie totale de BaS en fonction du volume calculée dans différentes structures.....61*
- **Figure (2.3)**: *La différence de l'enthalpie, NaCl et de la phase CsCl.....64*
- **Figure (2.4)**: *Variation de l'énergie totale de BaTe (NaCl) en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA .....67*

- **Figure (2.5)** : Variation de l'énergie totale de BaTe en fonction du volume calculée dans différentes structures.....69
- **Figure (2.6)** : La différence de l'enthalpie, NaCl et de la phase CsCl.....71
- **Figure (2.7)** : Structure de bande de BaS et BaTe (NaCl) par l'approximation GGA.....76
- **Figure (3.1)** : Variation de l'énergie totale du  $BaS_{1-x}Te_x$  pour  $x=0.25, 0.50$  et  $0.75$  (NaCl) En fonction du volume avec GGA .....85
- **Figure (3.2)** : variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration X de l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$ .....86
- **Figure (3.3)** : variation du module de compressibilité (GPa) en fonction de la concentration X de l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$  .....87
- **Figure (3.4)** : Structure de bandes du  $BaS_{0.75}Te_{0.25}$  (NaCl) : (a) Au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.....89
- **Figure (3.5)** : Structure de bandes du  $BaS_{0.5}Te_{0.5}$  (NaCl) : (a) Au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre .....90
- **Figure (3.6)** Structure de bandes du  $BaS_{0.25}Te_{0.75}$  (NaCl) : (a) Au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre .....91
- **Figure (3.7)** : : Energie du gap du l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$  (NaCl) en fonction de la concentration « x » .....92

- Figure (3.8) : Paramètres de courbure en fonction de la concentration « x » de l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$ .....95
- Figure (3.9) : La variation (a) du volume de la cellule élémentaire et (b) du module de compressibilité avec la température pour  $BaS_{1-x}Te_x$  (x=0.25, 0.5, 0.75).....97
- Figure (3.10) : La variation de la capacité calorifique  $C_v$  (a) et  $C_p$  (b) en fonction de la Température pour  $BaS_{1-x}Te_x$  (x=0.25, 0.5, 0.75).....99
- Figure (3.11) : La variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température pour  $BaS_{1-x}Te_x$  (x=0.25, 0.5, 0.75).....101

# Listes des tableaux

- **Tableau (2.1)** : Paramètres constitutifs de BaS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV.)..... 58
- **Tableau (2.2)** : Propriétés structurales de BaS en phase NaCl: Paramètre du réseau  $a_0$  , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ .....60
- **Tableau (2.3)** : Propriétés statiques de BaS (Structure NaCl et CsCl).....62
- **Tableau (2.4)** : Pression de transition structurale,  $P_t$  et volume  $V_t$ ,  $V_0$  est le volume à l'équilibre de BaS dans la phase NaCl et CsCl .....65
- **Tableau (2.5)** : Paramètres constitutifs de BaTe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO .....66
- **Tableau (2.6)** : Propriétés structurales de BaTe en NaCl : Paramètre du réseau  $a_0$  , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ .....68
- **Tableau (2.7)** : Propriétés structurales de BaTe (CsCl). : Paramètre du réseau  $a_0$  , module de Compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ .....70

- **Tableau (2.8)** : Pression de transition structurale,  $P_t$  et volume  $V_t$ ,  $V_0$  est le volume à l'équilibre de BaTe dans la phase CsCl.....72
- **Tableau (2.9)** : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ( $\Gamma-\Gamma$ ), ( $\Gamma-X$ ) de BaS dans la structure NaCl (énergie en eV).....74
- **Tableau (2.10)** : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ( $\Gamma-\Gamma$ ), ( $\Gamma-X$ ) de BaTe dans la structure NaCl (énergie en eV).....75
- **Tableau (3.1)** : Paramètres constitutifs de l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$  utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO .....84
- **Tableau (3.2)** : Propriétés statistiques du  $BaS_{1-x}Te_x$  : paramètre de réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé première  $B'_0$ .....86
- **Tableau (3.3)** : Energie du gap du l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$  (NaCl) en fonction concentration.  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  (eV) : Énergie du gap direct,  $E_{\Gamma}^X$  (eV): énergie du gap indirect .....92
- **Tableau (3.4)** : Décomposition du bowing Optique des gaps direct de  $BaS_{1-x}Te_x$  ( $x=0, 25, 0,5$  et  $0.75$ ) : Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).....94

# Sommaire

*Introduction* ..... 1

## *Chapitre 1 :*

### *Méthode de calcul*

1.1 *La théorie de la Fonctionnelle de la densité* ..... 9

    1.1.1 *Introduction* ..... 9

    1.1.2 *Equation de Schrödinger* ..... 10

    1.1.3 *L'approximation de Born-Oppenheimer* ..... 11

    1.1.4 *Théorème de Hohenberg et Kohn* ..... 12

    1.1.5 *Les équations de Khon et Sham* ..... 13

    1.1.6 *La fonctionnelle d'échange et de corrélation* ..... 14

        1.1.6.1 *L'approximation de la densité locale (LDA)* ..... 15

        1.1.6.2 *Les équations du gradient généralisé (GGA)* ..... 16

    1.1.7 *Résolution des équations de Khon et Sham* ..... 17

1.2 *La méthode FP-LMTO* ..... 20

    1.2.1 *Introduction* ..... 20

    1.2.2 *L'approximation Muffin-Tin (MT)* ..... 21

    1.2.3 *Instruction de base* ..... 22

    1.2.4 *Fonction de base* ..... 22

        1.2.4.1 *Sphères Muffin-tin* ..... 24

        1.2.4.2 *Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs* ..... 26

    1.2.5 *Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel Functions »* ..... 28

1.2.5.1 Propriétés de base .....	29
1.2.5.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées .....	31
1.2.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel .....	32
1.2.6 Intégrales analytiques de deux centres.....	35
1.2.7 Développement autour d'un site .....	36
1.2.8 Augmentation dans la méthode .....	38
1.2.9 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (Partie-MD) .....	39
1.2.10 La contribution d'échange et de corrélation .....	40
1.2.11 Les fonctions d'onde.....	41
1.2.12 Calcul de la densité de charge .....	42
1.2.13 Harmoniques sphériques.....	42
1.2.14 Augmentation LAPW et LMTO.....	43
1.2.15 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	45
1.2.16 Modèle quasi-harmonique de Debye.....	48
Références .....	51

## Chapitre 2 :

### **Propriétés structurales & Propriétés électroniques de BaS & BaTe**

2.1 Détail de calcul .....	55
2.1 Les propriétés structurales .....	57
2.2.1 Soufre de baryum BaS .....	57
2.2.2 Tellurium de baryum BaTe .....	65
2.3 Les propriétés électroniques .....	73
2.4 Structure de bande .....	73
Références .....	77

**Chapitre 3 :**

***Etude des propriétés structurales et électroniques de  
l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$***

3.1 Introduction .....	80
3.2 La méthode de calcul .....	81
3.3 Propriétés structurales de l'alliage $BaS_{1-x}Te_x$ .....	83
3.4 Propriétés électroniques de l'alliage $BaS_{1-x}Te_x$ .....	88
3-5. Propriétés thermodynamiques .....	95
Références .....	102
Conclusion générale .....	105

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

**A**vec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécanique.

La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels ceux des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté sur les semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines industries, l'électronique l'énergie solaire, etc. Ces matériaux jouent un rôle très important dans ces technologies de pointe et semblent avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle.

L'avancement technologique dans ces différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement de ces derniers. Ces techniques sont, en général, basées sur des méthodes de calcul. La simulation numérique représente, aux côtés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques.

Les applications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, l'expérience étant impossible ou imprécise. La simulation devient alors un outil incontournable. Inversement, l'étude expérimentale de certains systèmes conduit à des modélisations complexes dont l'analyse devient impossible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle.

L'étude théorique et expérimentale des matériaux bénéficie, depuis peu, de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une troisième voie d'approche des problèmes.

Notre travail est donc basé sur un choix précis, on a opté pour une méthode du premier principe, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version GGA, l'approximation du gradient généralisé, c'est celle la méthode linéaire des orbitales muffin-tin, en utilisant un Potentiel Total (FP-LMTO) pour les électrons de valence. L'exactitude des approximations existantes dans la DFT est étonnamment bonne et quelques fois assez bonne pour réaliser des prédictions en très bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement. Dans beaucoup d'autres cas, cette technique reste limitée, car une meilleure exactitude est exigée, ce qui l'a contraint de voir l'ombre durant les premiers temps de son apparition. Mais au fil des années, un grand effort a été orienté pour lui concevoir des approximations améliorées comme celle de l'approximation du gradient généralisé (GGA), ce qui a enfin permis de dégager la poussière sur cette méthode, et elle a pu être réintroduite avec succès. Cette technique, la DFT, a offert le prix Nobel (1998) à son instigateur, Walter Kohn.

En parallèle à ceci, et depuis plus de 40 ans, période où a été découvert le transistor, les semi-conducteurs ont eu une importante primordiale en électronique, et par conséquent dans notre vie de tous les jours.

Depuis la découverte des lasers émettant dans le bleu-vert basés sur le ZnSe par Haase al [1]. Un progrès rapide a été accompli dans l'amélioration des dispositifs. Bien que les premiers lasers ont permis seulement un fonctionnement à température 77 K et ont eu une durée de vie plutôt courte. Un développement semblable s'est produit avec les lasers de GaAs avant que leur vie ait excédé

10000 H. Les premiers dispositifs étaient les diodes simples avec les densités des courants de seuil importantes [2]. L'introduction du principe d'hétérostructure par Kroemer [3] a marqué un progrès significatif et la première opération de D.C a été réalisée en 1980 par Alferov et autres. [4] et par Hayashi et all [5].

Cela a pris plusieurs années pour obtenir des durées de vies permettant des applications techniques. On l'a bientôt identifié que l'origine de la dégradation était les recombinaisons non radiatives aux défauts dans les dispositifs. Actuellement, une situation semblable est observée pour les lasers basés sur ZnSe. Il est apparu clairement que les recombinaisons non radiatives aux défauts dans la zone active limite la durée de vie. Ainsi, des efforts systématiques pour réduire la densité des défauts ont mené à une augmentation régulière de la durée de vie.

Cependant, la situation pour les lasers basés sur le ZnSe diffère légèrement de celle dans la GaAs, parce que les dispositifs d'II-VI sont souvent fabriqués par heteroepitaxie sur des substrats de GaAs. Il est apparu clairement que les défauts d'empilement existant à l'interface GaAs-ZnSe ont une tendance à se développer lors du fonctionnement, limitant ainsi la durée de vie active d'une diode de laser de ZnSe. La densité des défauts à l'interface dépend également de la densité de dislocation du substrat de GaAs. L'augmentation de la durée de vie des lasers de ZnSe de quelques secondes plus de 100 h, résulte principalement de l'utilisation des substrats avec une densité de dislocation de moins que  $10^3 \text{cm}^{-2}$ . Si les défauts linéaires étaient la seule raison de la dégradation, une augmentation substantielle de la vie a dû être prévue à de telles basses densités de dislocation. Il s'est avéré cependant, cela que la vie n'a pas augmenté selon les espérances [6]. En conséquence, les autres défauts ou défauts plus complexes ont dû être évoqués.

A la fin des années soixante-dix, avec l'introduction de nouvelles techniques de croissance cristalline contrôlée (MOCVD, Colloïdes, MBE, Sol-Gel...), il est devenu possible de faire croître des solides de plus basse dimensionnalité (deux, une ou même zéro). Ce type de solides est très intéressant, tant du point de vue application, que théorique (il permet à la fois la vérification d'anciennes théories et la naissance de nouvelles). Par exemple, les lasers pour la lecture des compacts discs sont fabriqués à partir d'un film de semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs II-VI occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux. Notre étude se base essentiellement sur deux composés binaires du groupe II-VI à base de Baryum, à savoir le sulfure de baryum (BaS) et le tellure de baryum (BaTe).

En raison de leurs diverses propriétés électroniques avantageuses, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique, utilisés en optique pour la détection infrarouge (HgCdTe) et la détection de rayonnement ionisants (CdTe:Cl, CdZnTe) et ils sont introduits dans la plupart des modulateurs électro-optique.

Dans notre travail, nous étudierons les propriétés structurales et électroniques des deux semi-conducteurs binaires et leur ternaires dans les trois concentrations (0.25, 0.5 et 0.75) par la méthode FP-LMTO couplée à la GGA. Nos résultats seront confrontés aux données expérimentales, et théoriques.

La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants :

- Le premier chapitre, rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode FP-LMTO.
- Le deuxième chapitre traite les résultats de nos calculs et leurs interprétations. Il est subdivisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude des propriétés structurales (Paramètre du réseau, module de

compressibilité et sa dérivée premières) des composés binaires à base de Baryum BaS et BaTe à l'état d'équilibre et sous l'effet de la pression hydrostatique, et la deuxième à l'étude de leurs propriétés électroniques.

- Enfin, le dernier chapitre est dédié aux calculs des propriétés structurales, électroniques, thermique et les paramètres de courbures (bowing) à l'état d'équilibre des ternaires à base de Baryum en utilisant la méthode de Zunger.
- Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

### Références

- [1] M.A. Haase, J. Qui, J.M. dePuydt, H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 59 (1991)1272.
- [2] R.N. Hall et al., Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 366.
- [3] H. Kroemer, Proc. IEEE Conf. 51 (1963) 1782.
- [4] Zh. Alferov et al., Fiz. Tech. Pol. 4 (1970) 1826.
- [5] Hayashi et al., Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 109.
- [6] A. Ishibashi, M. Ukita, S. Tomiya, in: M. Scheffler, R. Zimmermann (Eds.), 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Berlin, vol. 4, World Scientific, Singapore, 1996, p. 3155.

**CHAPITRE 1**  
**METHODE DE**  
**CALCUL**



# CHAPITRE 1

## METHODE DE CALCUL

### *1.1. La théorie fonctionnelle de la densité :*

#### **1.1.1. Introduction :**

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans presque tous les domaines des Sciences. On peut alors les qualifier « d'expériences numériques ». En science des matériaux, des approches numériques se sont développées pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Ces simulations numériques, qui sont nécessairement quantiques, sont capables d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes.

Une méthode de calcul ab-initio est décrite dans ce chapitre. Des calculs de ce type permettent de prédire des propriétés électroniques différentes des matériaux, et en principe aucune information expérimentale n'est nécessaire pour effectuer ces calculs.

La théorie de la fonctionnelle de densité permet de simplifier fortement le problème de l'équation multiélectronique de Schrödinger peut être transformé à une autre équation pour un électron dans un champ effectif. Et cette dernière équation peut être résolue à l'aide des ordinateurs modernes. C'est pourquoi les calculs ab-initio sont devenus aujourd'hui très populaire dans le monde scientifique.

Une des méthodes ab-initio est utilisée pour calculer la structure de Bande des semi-conducteurs: LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) cette méthode est très efficace (elle est linéaire) et assez précises. Des cristaux avec plusieurs centaines

d'atomes pour une maille élémentaire peuvent être calculés assez facilement par cette méthode.

### 1.1.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules : les ions et les électrons.

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence de forces électrostatique d'interaction: répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électron)

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.2)$$

Où  $T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (1.1) conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de

trouver des états propres approximatés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

### *1.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :*

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (1.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.3)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (1.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [2]. Ces auteurs ont démontré que tous les

aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde.

#### ***1.1.4. Approximation de Hohenberg et Kohn:***

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (1.4)$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.5)$$

*$\rho_0$  : la densité de l'état fondamental.*

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (1.6)$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.7)$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

### ***1.1.5. Les équations de Kohn et Sham :***

Kohn et Sham [3] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{ext}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.8)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_c} \cdot \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N \quad (1.9)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.10)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (1.9), appelés équations de **Kohn** et **Sham**. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

### **1.1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation :**

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : **L'effet d'échange**, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas

intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Phi$ .

**La corrélation de coulomb** est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de **la correction de 'self-interaction'**, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Khon- Sham impose au terme d'échange- corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations

#### **1.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$  ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (1.12)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation)*, où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (1.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.14)$$

$\varepsilon_x$  Est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [4], Ceperly et Alder [5], Perdew et Zunger [6], Kohn et Sham [3], Hedin et Lundqvist [7] et Perdew et Wang [8].

### **1.1.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans

laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.15)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [9], et Perdew et al. (1996) [10]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [11] et Perdew [12].

### **1.1.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :**

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum c_{ji} \phi_i(k, r) \quad (1.16)$$

Où les  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $c_{ji}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $c_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale in  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (1.17)$$

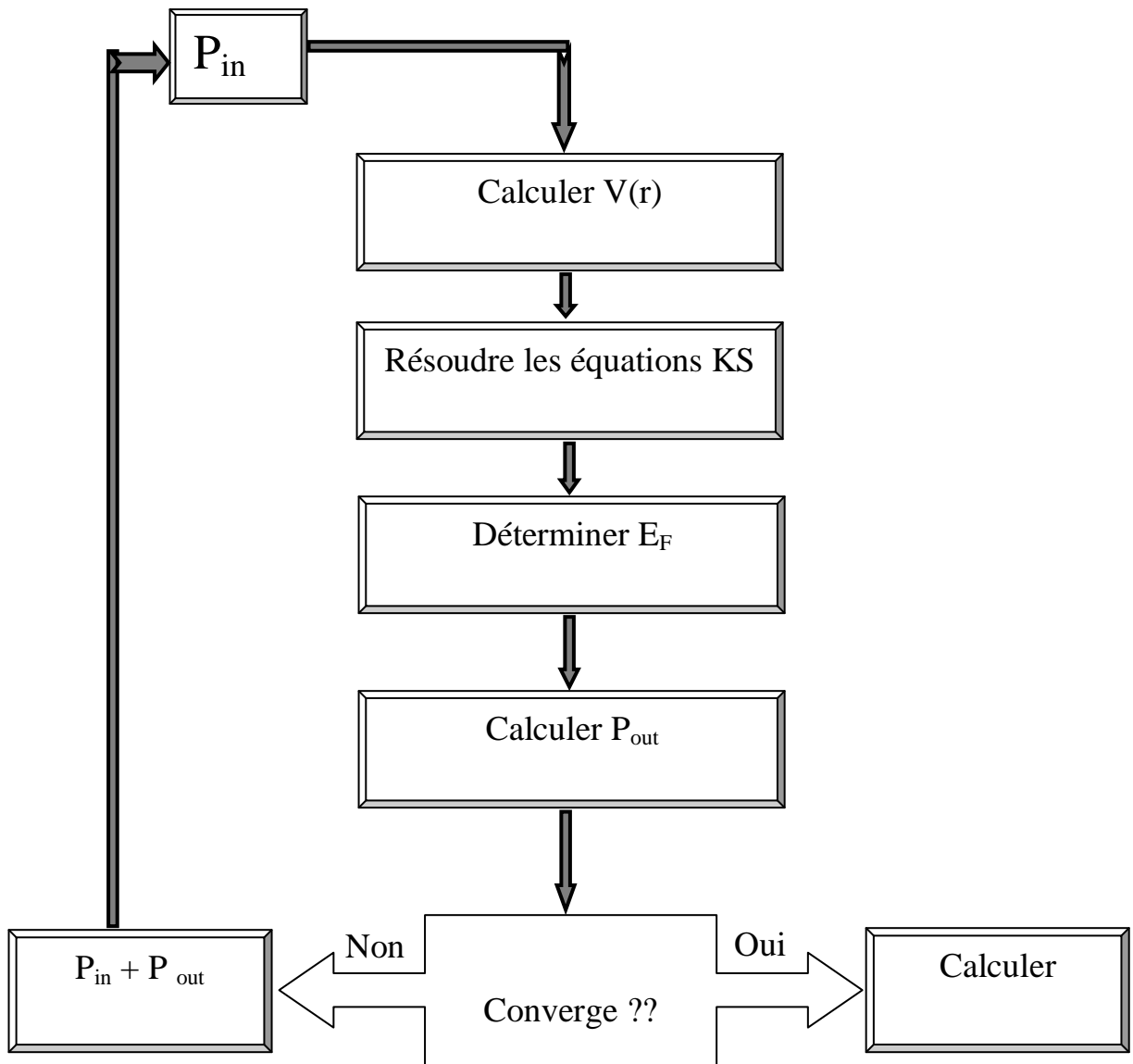
Où  $H$  représente-la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge out  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.11).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges in  $\rho_{in}$  et out  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

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

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [13], figure (1.1).



**Figure 1.1:** Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle  
De densité.

### **1.2. La méthode FP-LMTO**

#### **1.2.1 Introduction**

La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées LMTO est une approche (ou technique) de calcul très performante pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité dans le cas des atomes isolés ou assemblés pour former un matériau cristallin, elle est de ce fait très utilisée en physique de la matière condensée. Elle se caractérise par deux points :

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

Globalement, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode LMTO, l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode LMTO-ASA est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (FP : full-potential) dépasse ASA ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté. Puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Pour plus d'efficacité, les fonctions de base de la méthode LMTO sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base soit plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel plus réduit. En même temps, une reformulation du procédé

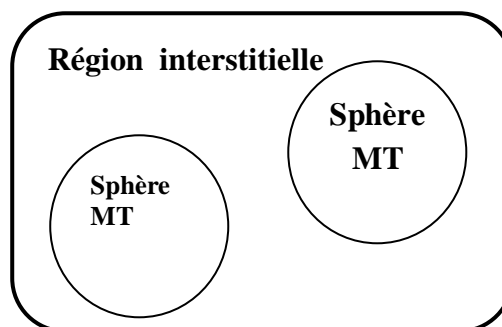
d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple Methfessel [14] a développé la méthode FP-LMTO en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode LMTO. Par contre, Savrasov[15] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

Les généralisations de FP à ASA-LMTO ont été utilisées avec succès pour le calcul de diverses propriétés des solides : structure d'équilibre [16,17], dynamique du réseau [18,22], interaction d'électron-phonon [23,24], magnétisme [25,28], réponse diélectrique [28], et topologie de la surface du fermi [29].

### 1.2.2 L'approximation Muffin-Tin (MT)

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin, qui englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse ou varie très lentement.



**Figure 1.2 :** Potentiel «Muffin-Tin».

### 1.2.3 Instruction de base

On décrit donc l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisée en sphères d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (1.18)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (1.19)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (1.20)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (1.21)$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau} | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (1.22)$$

### 1.2.4 Fonction de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) SR entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{int}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger

radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :  $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon)$  avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne  $\varepsilon_v = k_v^2$ . En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $k_v^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques. De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \quad r_\tau < s_\tau \quad (1.23)$$

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \quad r_\tau > s_\tau \quad (1.24)$$

Où  $\Phi_{Lk\tau}^H$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\phi_v$  et  $\phi'_v$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

### 1.2.4.1 Sphères Muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\begin{aligned}\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) &= \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) \\ &= \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau)\end{aligned}\quad (1.25)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.26)$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L'\tau'L\tau}^k$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$ , alors la relation (1.25) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.27)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que , où est une combinaison linéaire de  $\sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$  de  $\phi_v$  et  $\phi'_v$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}^H(\mathbf{r}_{\tau})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.28)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.29)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \phi'_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (1.30)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^{\tau}(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^J \phi'_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (1.31)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\phi'_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (1.32)$$

$$b_{lk\tau}^H = +W\{\phi_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (1.33)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\phi'_{vlk\tau} j_{lk\tau}\} \quad (1.34)$$

$$b_{lk\tau}^J = +W\{\phi_{vlk\tau} j_{lk\tau}\} \quad (1.35)$$

Avec  $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$  et les coefficients  $a_{lk\tau}$  et  $b_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\phi_{lk\tau}$ . Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{s_\tau} \phi_{lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\phi'_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau}\} = 1 \quad (1.36)$$

$$\int_0^{s_\tau} \phi'_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (1.37)$$

#### 1.2.4.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles  $\Omega_{int}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < s_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{krL}$ . La représentation du pseudo LMTO  $|\tilde{\chi}_{kRL}^K\rangle$  sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(K+G)r} \quad (1.38)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est  $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$  d'énergie  $k^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction  $H_{kL}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{l-2}$  pour des grandes valeurs de  $k$ . La partie divergente de  $H_{kL}(r)$  doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère  $s$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [19], la fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{kL}$  et la dérivée de son énergie  $J_{kL}$  ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à  $k^{-4}$ , les dérivées de l'énergie

$J_{kL}^{(n)}$  sont inclus afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre  $n$ . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [30]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur  $k^{-(3+n)}$  mais il y'a une augmentation de la valeur  $(2l + 2n + 3)!!$  et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de  $n$ . La même procédure a été employée dans la méthode LMT0 de Wills [31]. Par contre S. Savrasov [15] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [32]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{S}\right)' e^{-r^2\eta^2 + k^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad 1.39$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre  $a_l$  est une constante de normalisation telle que  $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} S^{2l+1} / (2l - 1)!!$ . Le paramètre le plus important est  $\eta$ . Il est choisi de telle sorte qu'à  $r > s$  la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de  $l$  ainsi que du rayon de la sphères. La solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . La fonction  $\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r})$  peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \frac{(2S)^{2l+1}}{\sqrt{\pi}(2l - 1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi \quad (1.40)$$

Quand  $\eta \rightarrow \infty$  l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier  $\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r})$  qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \frac{2 S^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk J_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (1.41)$$

Le pseudo LMTO  $\tilde{\chi}_{lk\tau}(\mathbf{r})$  sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde  $k$ , les coefficients de Fourier  $\tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G)$  sont donnés par :

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) &= \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c(2l-1)!! |k+G|^2 - K^2} \\ &\times e^{(K^2-|k+G|^2)/4\eta_{Rl}} Y_L(k+G) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{Rl}$  peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire  $\tilde{H}_{kl}(S_R)/\tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta$ . L'erreur  $|\delta|$  est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $l=2$ , nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

### **1.2.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »**

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par

une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

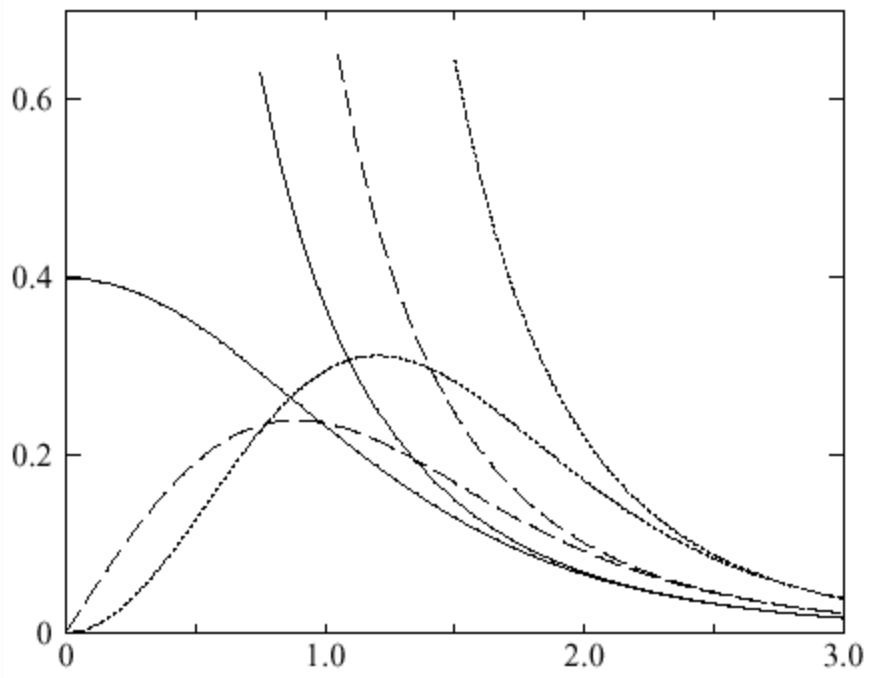
- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

### **1.2.5.1 Propriétés de base**

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [33,34] peut être prise de la figure (I.2). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $\exp(-ikr)$ , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif  $\epsilon=-k^2$ .

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $r^l$  près de  $r = 0$ . Une fois multiplier par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$ , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est à dire pour  $r>3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de  $r=0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de  $r$ , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.



**Figure 1.3 :** Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour  $l=0$  (lignes continues),  $l=1$  (tiret) et  $l=2$  (lignes pointillées). L'énergie  $\varepsilon=-1$  et le rayon lisse  $R_{sm}=1.0$ . Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme  $r^l$  tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à  $1/r^{l+1}$ .

### 1.2.5.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est  $h_0(r) = e^{-kr}/r$  où  $k$  définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de  $r = |\mathbf{r}|$  dans l'espace tridimensionnel,  $h_0$  satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (1.43)$$

Où  $\varepsilon = -k^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur  $\Delta + \varepsilon$  appliquée à  $h_0$  est partout nulle excepté à  $r=0$ , où la fonction delta résulte une singularité  $1/r$  de  $h_0$ . Exprimée différemment,  $h_0(r)$  la réponse de l'opérateur  $\Delta + \varepsilon$  pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (1.44)$$

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r) = C \exp(r^2/R_{sm}^2)$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . Pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante  $r^l$  pour  $r \rightarrow 0$ . Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état  $s, p, d$  etc. Ceux ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $y(r) = r^l Y_L$  est un polynôme en  $x, y$ , et  $z$ , par exemple  $C(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivées partielles  $-\partial_x, \partial_y$  et  $\partial_z$  pour  $x, y$  et  $z$  respectivement, l'opérateur

recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à  $g_0(r)$  donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre  $L$  sont  $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$  et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (1.45)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [34].

### ***1.2.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel***

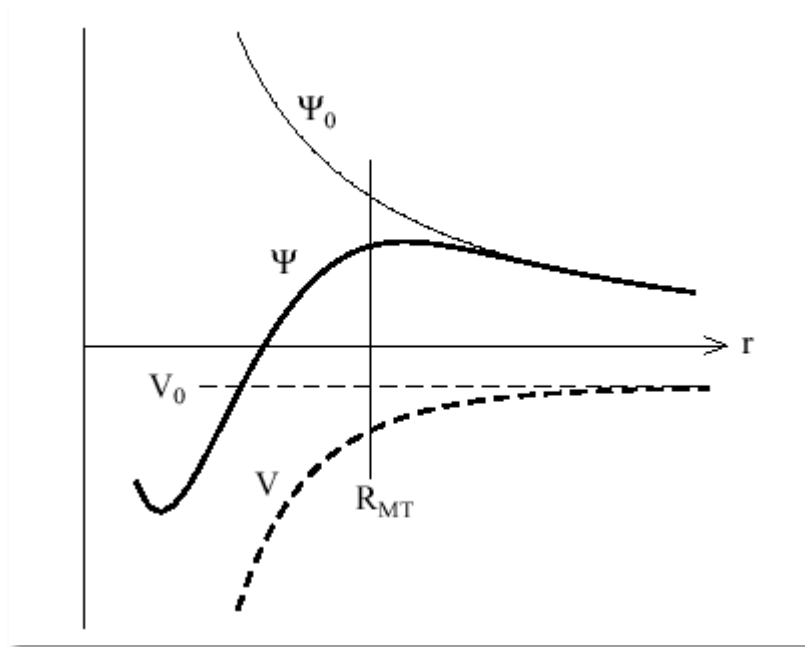
La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (I.3), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme

typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états  $d$  dans un atome  $sp$  peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre( $N^3$ ), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r)V(r)H_j(r)dr \quad (1.46)$$



**Figure 1.4** : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant  $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale  $\Psi_0$  est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel  $V$  commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte  $\Psi$  se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la

sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

### ***1.2.6 Intégrales analytiques de deux centres***

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}(r) * \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}(q) * \hat{f}_2(q) dq \quad (1.47)$$

Et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel  $H_L(r)$  située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iqR} \quad (1.48)$$

Où  $\gamma = R_{sm}^2/4$  est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles  $q^2$  résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon de  $y_L(-iq) * y_{L'}(-iq)$ . Ainsi le facteur de phase est  $exp[iq.(R_1 - R_2)]$ , le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de  $q^2$  signifient que les fonctions  $\Delta H_L, \Delta H_L^2, \dots$  sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique  $-\Delta$  aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

### ***1.2.7 Développement autour d'un site***

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie  $G_{kL}(r)$  en appliquant des opérateurs différentiels à la fonction  $g_0(r) = C \exp(-rR_{sm}^2)$  :

$$G_{kL}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (1.49)$$

Il faut construire des polynômes bi-orthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes  $P_{kL}(r)$  avec la propriété suivante :

$$\int G_{kL}(r)P_{k'L}(r)dr = \delta_{kK'} \delta_{LL'} \quad (1.50)$$

En fait, il s'avère que  $P_{kL}$  est juste  $G_{kL}$  divisé par  $g_0(r)$  multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire  $f(\mathbf{r})$  comme une somme de  $P_{kL}$ , chaque coefficient doit être calculé par l'intégral de  $f(\mathbf{r})$  avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kL} A_{kL} P_{kL}(\mathbf{r}) \quad (1.51)$$

Où

$$A_{kL} = \int f(\mathbf{r})G_{kL}(r)d\mathbf{r} \quad (1.52)$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de  $k$ , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers  $f(\mathbf{r})$  dans la rangée où  $g_0(r)$  est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand  $f(\mathbf{r})$  est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure  $p_{max}$  pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre  $p_{max}$ . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte et déterminer en lissant le rayon  $R_{sm}$  de la projection gaussienne  $G_{KL}$ . Quand le choix de  $R_{sm}$  est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de  $p_{max}$ . Choissant  $R_{sm}$  dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

### ***1.2.8 Augmentations dans la méthode***

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissées « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [35], les solutions

numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [36] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

### ***1.2.9 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)***

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (1.53)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} \quad (1.54)$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 - V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \quad (1.55)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \quad (1.56)$$

### **1.2.10 La contribution d'échange et de corrélation**

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (1.57)$$

Alors

$$\begin{aligned} V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] &= V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \\ &+ \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \end{aligned} \quad (1.58)$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (1.59)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (1.60)$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \quad \eta^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (1.61)$$

### 1.2.11 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation 1.21 est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (1.62)$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (1.63)$$

Où  $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$  sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et  $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$  sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'k'} S_{L'k'\tau'}^K(k) A_{L'k'\tau'}^{K\lambda} \quad (1.64)$$

### 1.2.12 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{L\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_\tau) \quad (1.65)$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$ , en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (1.66)$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante:

$$\tilde{T}_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 k' l m_2 k}^{\tilde{g}^{-1}(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (1.67)$$

### 1.2.13 Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (1.68)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (1.69)$$

Et  $P_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (1.70)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (1.71)$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que  $m - m'$  et  $l'' = |l - l'|, |l - l'| + 2, \dots, l + l'$ . Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m'-m} \quad (1.72)$$

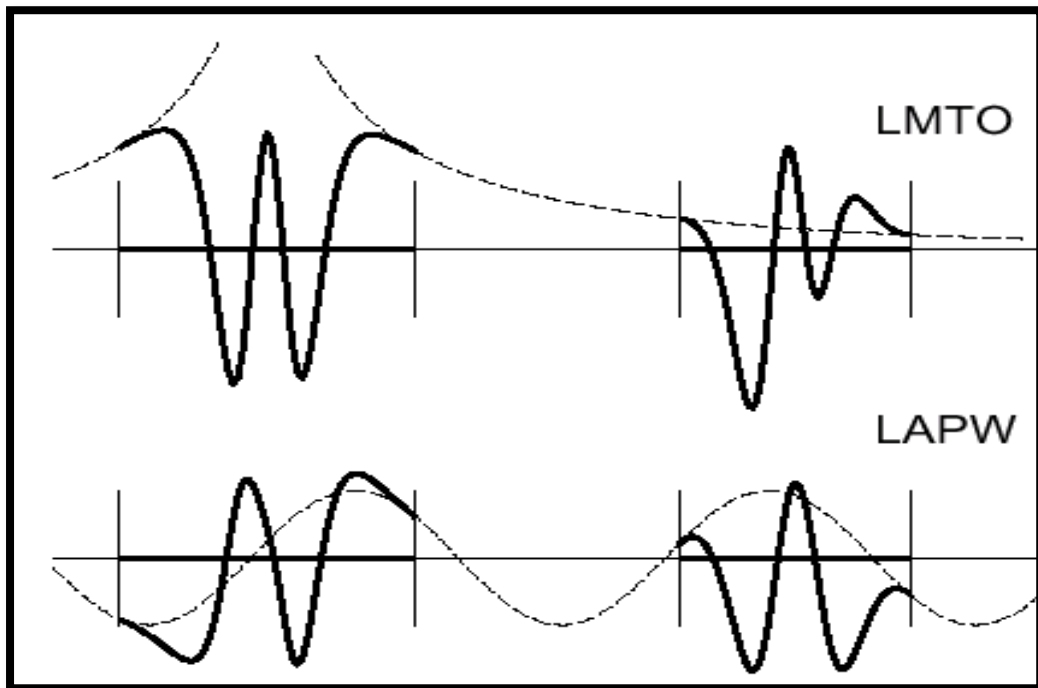
### 1.2.14 Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de

Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide »  $H_L(\mathbf{r}) = h_l(k\mathbf{r})Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ , se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini  $L = (l, m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (I.4)



**Figure 1.5** : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

### 1.2.15 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la

forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un septième du temps machine.

- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique  $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$  où  $\varepsilon = -k^2$  est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $i\nabla$  entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

### 1.2.16 Modèle quasi-harmonique de Debye

Par la suite, nous allons utiliser le modèle quasi-harmonique de Debye [37], implémenté dans le pseudo-code Gibbs, pour rendre compte des réactions d'un matériau aux variations de la température et de la pression. Dans ce modèle la fonction non-équilibrée de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  peut s'écrire sous la forme suivante:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(T, \theta(V)) \quad (1.73)$$

Où  $E(v)$  est l'énergie totale par unité de cellule,  $PV$  correspond à la constante de la pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye et  $A_{\text{vib}}$  est le terme vibrationnel de l'énergie libre de Helmholtz. En utilisant le modèle de Debye de la densité de modes et en tenant compte de l'approximation quasi-harmonique, le terme vibrationnel  $A_{\text{vib}}$  s'écrit comme [38,39]:

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nKT \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (1.74)$$

Où  $D(y)$  représente l'intégral de Debye donnée par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (1.75)$$

$$\text{Avec } y = \frac{\theta_D}{T}$$

$n$  est le nombre d'atomes par formule-unité,  $\theta_D$  est la température de Debye, qui est une caractéristique de chaque substance et pour le solide isotrope est déterminée d'après [38] par :

$$\theta = \bar{h}(6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{K^2 M}} \quad (1.76)$$

où  $M$  est la masse moléculaire par formule-unité,  $B_s$  est le module de compression adiabatique, qui peut être estimé par la compressibilité statique [37].

$$B_s \approx B(V) = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (1.77)$$

Où  $E$  est l'énergie totale du matériau à 0K. Étant donné que l'énergie du matériau considéré ( $E$ ) en fonction du volume ( $V$ ) est calculée au moyen de la méthode de FP-LMTO à l'état statique ( $T = 0$  K), le modèle quasi-harmonique de Debye permet de reproduire la température de Debye  $\theta_D$  à partir des équations (1.76) et (1.77).

et  $f(\sigma)$  est une fonction (scaling function) donnée par [40,41].

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (1.78)$$

Où  $\sigma$  est le coefficient de poisson.

Par conséquent, la fonction de Gibbs non-équilibrée  $G^*(V; P, T)$  en fonction de ( $V; P, T$ ) peut être minimisée en respectant le volume  $V$ .

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (1.79)$$

En résolvant l'équation (1.79) nous obtenons l'équation d'état thermique EOS  $V(P, T)$  et le module de compression isotherme  $B_T$ ,

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (1.80)$$

La capacité thermique  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_v$  sont donnés respectivement par [41]

$$C_V = 3nK \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (1.81)$$

$$\alpha_v = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (1.82)$$

Ou  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen, et est exprimé par :

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (1.83)$$

### Référence :

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [4] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [5] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [7] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [9] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D.J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [12] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [13] S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968).
- [14] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [15] S.Y.Savrasov Phys.Rev.B 54 16470 (1996).
- [16] B.P.burton,J.E.Osburn and A.Pasturel Phys.Rev.B 45 7677(1992).
- [17] V. Fiorentini, M. Methfessel and M.Scheffler Phys. Rev. B47 13 353 (1993)
- [18] K.H. Weyrich Phys. Rev. B37 10269 (1987).

- [19] K.H. Weyrich, L. Brey and N.E. Christensen Phys. Rev. B38 1392 (1988).
- [20] C.O. Rodriguez, R.A. Casali, E.L. Peltzer, O.M. Capannini and M. Methfessel Phys. Rev. B40 3975 (1989).
- [21] S.YSavrasov Phys. Rev. Lett; 69 2819 (1992).
- [22] S.YSavrasov, D.Y. Savrasov and O.K Andersen Phys. Rev. Lett. 72 372 (1994)
- [23] K. Hummler and M Fähnle Phys. Res B 53 3272 (1996)
- [24] Hummler K and M Fähnle Phys. Res B 53 3290 (1996)
- [25] P, Uebele, K. Hummler and M Fähnle Phys. Res B 53 3296 (1996)
- [26] Ahuja R, Auluck S, Wills J M, Alouani M, Johansson B and Eriksson O phys. Rev. B 55 4999 (1997)
- [27] Ahuja R, Auluck S, Wills J M, Alouani M, O.Eriksson, P. Söderlind and Johansson B and phys. Rev. B 5018003 (1994)
- [28] WIEN 2K, développé par l'institut de chimie physique et théorique de l'université de technologie de Vienne (Autriche).  
P.Blaho, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Wien 2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Edité par Karlheinz Schwarz, Techn. Universität(Autriche), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [29] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, solid state physics, Copyright by harcourt, Inc (1976).
- [30] M.weinert, J Mht.Phys.22,2433(1981)
- [31] J.M.Wills and B.R.Cooper,phys.Rev.B 36,3809(1987)

- [32] M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, "A full-potential LMTO method based on smooth functions", lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [33] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986)
- [34] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [35] O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).
- [36] G. B.Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199(1982).
- [37] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).
- [38] M. A. Blanco, A. Martin Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368, 245 (1996).
- [39] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martin Pendás, Phys. Rev. B 66, 144112 (2002).
- [40] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco and A. Martin Pendás, J. Phys. Chem. 102, 1595 (1998).
- [41] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63, 094107 (2001).

**CHAPITRE 2**  
**LES PROPRIÉTÉS**  
**STRUCTURALES &**  
**ÉLECTRONIQUES**  
**DE  $BaS$  &  $BaTe$**

# Chapitre 2

## Les propriétés structurales & électroniques de BaS&BaTe

### 2.1 Détails de calcul

La compréhension profonde des propriétés électroniques, et thermiques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la détermination des propriétés structurales est une première étape, très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques.

Ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés II-VI notamment sur les composés à base de Baryum. L'attrait pour ces composés binaires provient de leurs applications potentielles dans les télécommunications et les dispositifs optoélectroniques [1-4].

L'ensemble de ces études est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5] [6], dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé [7]. Le potentiel d'échange et de corrélation utilisé ici est celui de Perdew et Wang [8]. Dans ce contexte, notre étude a pour but de calculer par la méthode FP-LMTO les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de

compressibilité et sa dérivée première) à l'équilibre des composés, ainsi que de déterminer la pression de transition.

Nos calculs ont été effectués avec le logiciel (MStudio MindLab 5.0), la première étape de ce travail consiste à déterminer l'énergie de cut-off  $E_C$  pour assurer la convergence de l'énergie totale  $E_T$  et les paramètres **constitutifs** de la méthode. La seconde étape est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2) en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ , ensuite on déterminera l'état fondamental. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan [9] donnée par :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B' P}{B} \right)^{1/B'} \quad (2.1)$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$ , et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.2)$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminé par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (2.3)$$

Où  $(V)$  représente l'énergie de l'état fondamental .

### 3.2 Les propriétés structurales

Pour faire une classification des deux semi-conducteurs, on doit connaître pour chacun d'entre eux les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et de sa dérivée première,  $a$ ,  $B$  et  $B'$  respectivement. La mesure du module de compressibilité nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est-à-dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide.

Les courbes de l'énergie totale pour la structure du  $NaCl$  de  $BaS$  et  $BaTe$  sont montrées respectivement dans les figures (2.1) et (2.4). Ainsi, l'énergie de l'état fondamental et le paramètre du réseau d'équilibre sont obtenus à travers l'optimisation de l'énergie totale par rapport aux valeurs du volume à l'aide de l'équation d'état non linéaire de Murnaghan [9].

#### 2.2.1 Soufre de baryum $BaS$

Dans nos calculs nous avons utilisé une énergie de *cutoff*  $E_c = 91.7544Ry$  pour assurer la convergence de l'énergie total. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente. Le rayon de la sphère MT (RMT) et le nombre des ondes planes utilisées (PW) sont donnés dans le tableau (2.1).

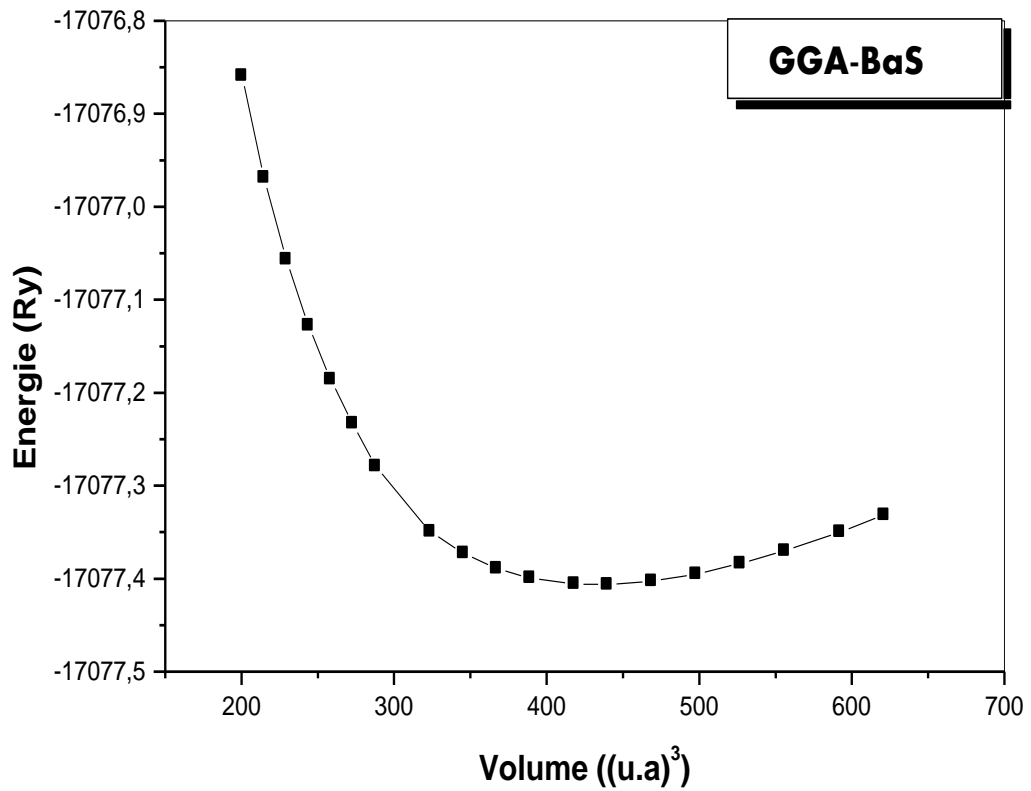
	NaCl (B <sub>1</sub> )	CsCl (B <sub>2</sub> )
<b><u>PW</u></b>	6566	7152
<b><u>RMT (u.a.) BaS</u></b>	3.321	3.732
	2.717	2.759
<b><u>Cutoff(Ry)</u></b>	91.7544	113.3855

***Tableau (2.1) : Paramètres *constitutifs* de BaS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV).***

Par comparaison, nous notons que la GGA surestime légèrement les constantes de réseau, d'environ 0.03% par rapport à celles trouvés expérimentalement par S. Yamaoka et ces collaborateurs [10].

Les valeurs du module de compressibilité obtenues par nos calculs sont données dans le tableau (2.2) et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. Cette valeur trouvée est surestimée d'environ 7.85% par rapport à la valeur expérimentale trouvée par S. Yamaoka [10].

Par ailleurs nous remarquons que nos valeurs sont en bon accord avec les autres travaux théoriques.



**Figure (2.1)** : Variation de l'énergie totale de BaS (NaCl) en fonction du volume en utilisant la méthode FP-LMTO et l'approximation GGA.

	Paramètre du réseau $a_0$ (Å)	Module de compressibilité $B_0$ (GPa)	$B'_0$
<b>Nos calculs</b>	6.391	42.79	2.8090
<b>Résultats expérimentaux</b>	6.389 <sup>a</sup>	39.42 <sup>a</sup>	-
<b>Autres calculs</b>	6.46 <sup>b</sup> , 6.4 <sup>c</sup> , 6.19 <sup>d</sup> , 6.245 <sup>c</sup> , 6.44 <sup>e</sup>	42.36 <sup>b</sup> , 52.46 <sup>d</sup> , 40.93 <sup>e</sup>	4.16 <sup>e</sup> 5.36 <sup>b</sup> 5.81 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ref [10];<sup>b</sup>Ref [11];<sup>c</sup>Ref [12];<sup>d</sup>Ref [13];<sup>e</sup>Ref [14];

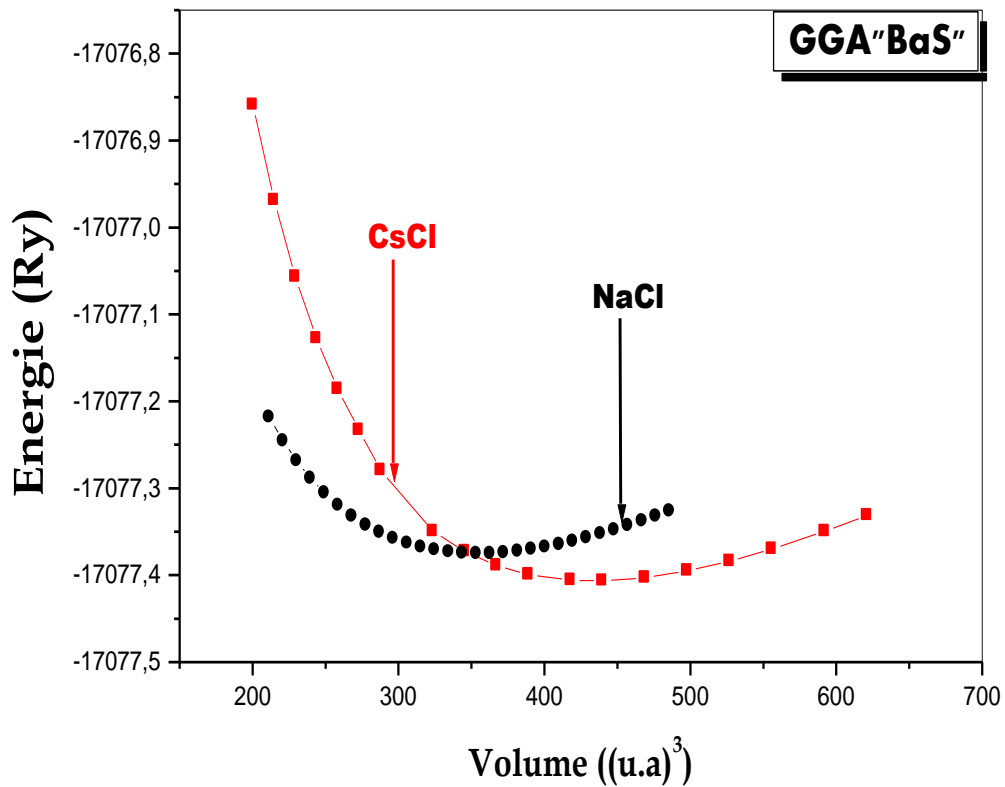
**Tableau (2.2) :** Propriétés structurales de BaS en phase NaCl: Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ .

A fin d'étudier la stabilité de notre matériaux, BaS, nous avons représentez la variation de l'énergie total dans les deux phases a savoir NaCl et CsCl.

D'après la figure (2.2), on constate que la structure la plus stable est la structure NaCl vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Dans le tableau (2.2) et (2,3), nous reportons les valeurs calculées des paramètres du réseau, les modules de compressibilités et les dérivées premières

calculés dans les deux structures (NaCl et CsCl) On note le bon accord entre les valeurs calculées par différents auteurs.



**Figure (2.2) :** Variation de l'énergie totale de BaS en fonction du volume calculée dans différentes structures.

	Paramètre du réseau $a_0$ (Å)	Module de compressibilité $B_0$ (GPa)	$B'_0$
<b>CsCl</b>	3.747	42.93	2.4813
<b>Nos calculs</b>			
<b>Résultats expérimentaux</b>	-	34.02 <sup>a</sup>	-
<b>Autres calculs</b>	3.850 <sup>b</sup> 3.706 <sup>d</sup>	45.25 <sup>b</sup> 45.25 <sup>b</sup> 60.84 <sup>d</sup> 43.60 <sup>h</sup>	4.38 <sup>b</sup> 4.38 <sup>b</sup> 43.60 <sup>h</sup>

<sup>a</sup>Ref [10];<sup>b</sup>Ref [11];<sup>d</sup>Ref [13];<sup>h</sup>Ref [15];

**Tableau (2.3) :** Propriétés structurales de BaS en phase CsCl.

La valeur de la pression de transition structurale peut être prédite de deux manières différentes, soit en utilisant un calcul classique de l'énergie totale, soit en utilisant l'approche de Zaoui [16] basée sur le comportement de l'ionicté sous l'effet de la pression hydrostatique.

Pour notre travail, nous avons utilisé la méthode des enthalpies pour le calcul de la pression de transition (enthalpies égales  $H = H_Y, Y = NaCl$  et  $CsCl$ ) avec  $H = E + PV$ .

D'après la figure (2.2), nous constatons que le composé binaire BaS cristallise dans la structure NaCl sous l'effet de la pression hydrostatique. Les

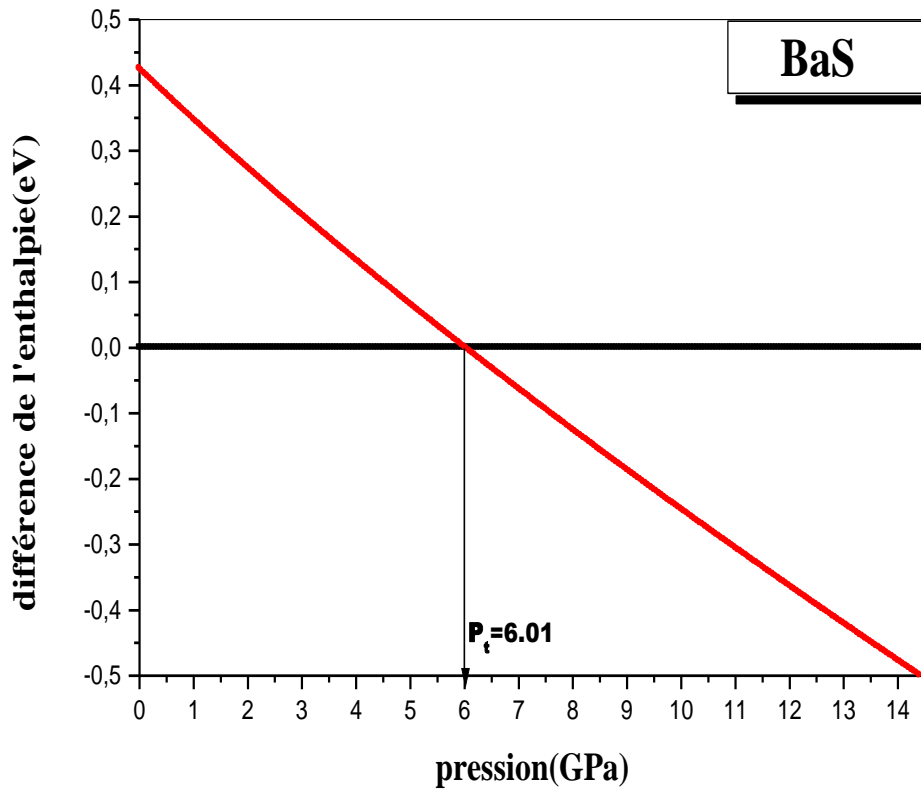
résultats sont donnés dans le Tableau (2.4) et représentés dans la figure (2.3). La pression correspondante est alors donnée par l'équation :

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2.4)$$

Où  $V_0$  est le volume à l'équilibre, et P la pression pour un volume V.

La valeur de la pression de transition structurale est déterminée à partir de la tangente commune aux courbes ajustées. A partir d'une certaine valeur de la pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure NaCl.

Les valeurs ainsi trouvées donnent l'ordre de grandeur de la valeur de la pression de transition de phase structurale pour BaS et confirment ainsi que la nouvelle phase adaptée sous pression qui ne peut être que *CsCl*.



***Figure (2.3) :*** La différence de l'enthalpie, NaCl et de la phase CsCl.

	$P_t$ (GPa)	$V_t$ (u.a) <sup>3</sup>	$V_t/V_0$	$\Delta V\%$
<b>Nos calculs</b>	6.011	391.1915( <b>B1</b> )	0.8883( <b>B1</b> )	19.51
		314.8489( <b>B2</b> )	0.8868( <b>B2</b> )	
<b>Résultat expérimental</b>	6.5 <sup>a</sup>	-	0.896 <sup>a</sup> ( <b>B1</b> )	13.7 <sup>a</sup>
		-	0.773 <sup>a</sup> ( <b>B2</b> )	
<b>Autres calculs</b>	7.3 <sup>h</sup>	-	-	-
	6.025 <sup>c</sup>	-	0.873 <sup>c</sup> ( <b>B1</b> )	13.8 <sup>c</sup>
		-	0.773 <sup>c</sup> ( <b>B2</b> )	
6.51 <sup>b</sup>		0.890 <sup>b</sup> ( <b>B1</b> )	11.0 <sup>b</sup>	
			0.753 <sup>b</sup> ( <b>B2</b> )	

<sup>a</sup>Ref [10];<sup>b</sup>Ref [11]; <sup>c</sup>Ref [12]; <sup>d</sup>Ref [13]; <sup>h</sup>Ref [15];

**Tableau (2.4)** : Pression de transition structurale,  $P_t$  et volume  $V_t$ ,  $V_0$  est le volume à l'équilibre de BaS dans la phase NaCl et CsCl.

### 2..2.2 Tellure de baryum BaTe

Nous avons choisi une énergie de cutoff  $E_c = 75.72881$  Ry pour assurer la convergence de l'énergie totale. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau (2.5).

	<i>NaCl (B<sub>1</sub>)</i>	<i>CsCl (B<sub>2</sub>)</i>
<b>PW</b>	6566	7152
<b><u>RMT (u.a.) Ba</u></b>		
<b><u>Te</u></b>	3.522	3.634
	3.124	3.222
<b><u>Cutoff(Ry)</u></b>	75.72881	90.67806

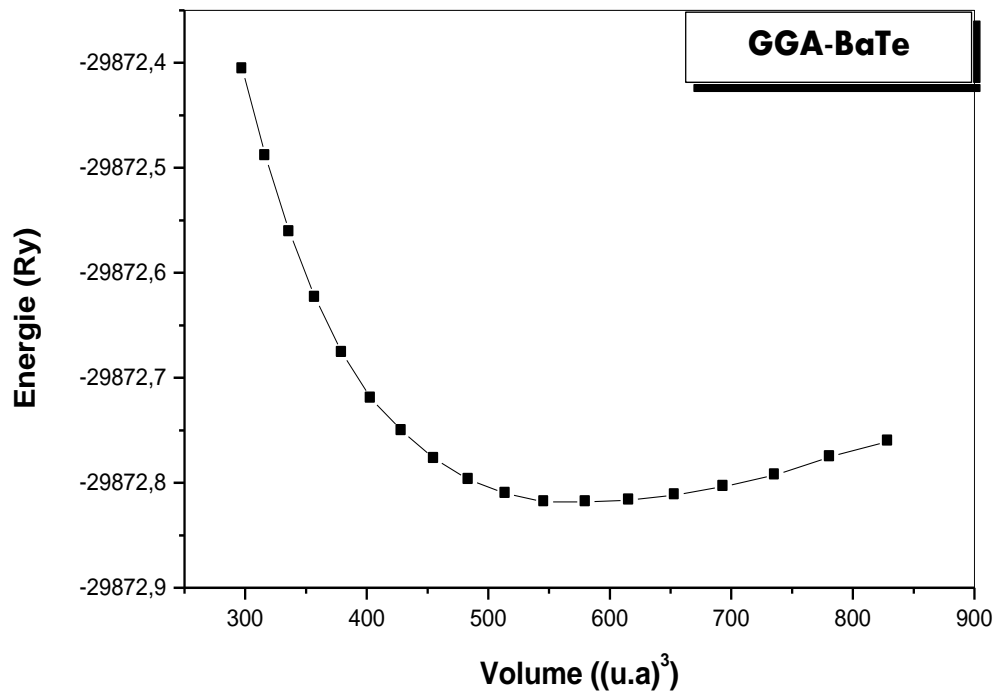
**Tableau (2.5)** : Paramètres *constitutifs* de BaTe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

A partir de l'ajustement des courbes de la figure (2.4) et de la figure (2.5) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9], nous avons calculé le paramètre du réseau  $a_0$  à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée première. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les Tableaux (2.6) et (2.7). Ils sont comparés avec des résultats expérimentaux et avec des calculs *ab-initio*.

Par comparaison, nous notons que l'approximation GGA surestime légèrement les constantes de réseau, d'environ 0.4% pour le paramètre d'équilibre par rapport à celles trouvés expérimentalement par T.A. Grzybowkices collaborateurs [2].

Les valeurs du module de compressibilité obtenues par notre calcul sont affichées dans le tableau (2.6) et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. Le résultat trouvé indique surestimation d'environ 0.02% par rapport à la valeur expérimentale trouvée par G.Q. Lin [12].

Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.



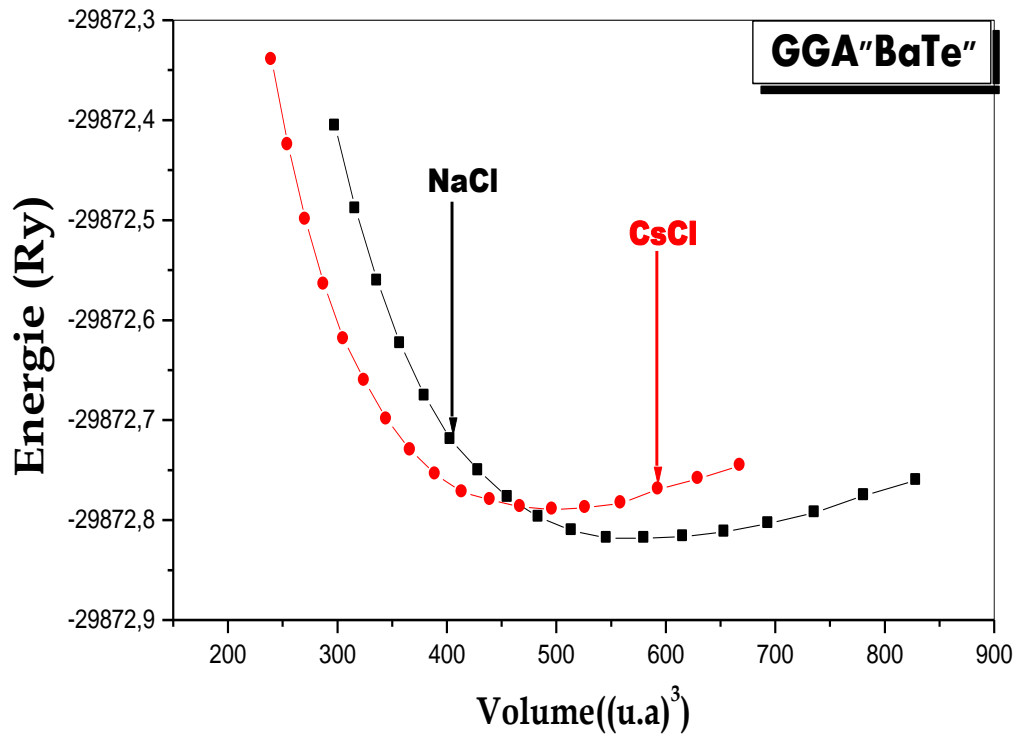
**Figure (2.4)** : Variation de l'énergie totale de BaTe (NaCl) en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA.

	Paramètre du réseau $a_0$ (Å)	Module de compressibilité $B_0$ (GPa)	$B'_0$
<b>Nos calculs</b>	7.0348	29.4062	3.34
<b>Résultats expérimentaux</b>	7.007 <sup>f</sup>	29.4 <sup>c</sup>	7.4 <sup>c</sup>
<b>Autres calculs</b>	6.95 <sup>d</sup>	28.7 <sup>b</sup>	5.42 <sup>b</sup>
	7.06 <sup>g</sup>	33.75 <sup>d</sup>	4.27 <sup>g</sup>
	6.63 <sup>g</sup>	33.75 <sup>d</sup>	4.27 <sup>g</sup>
	6.989 <sup>c</sup>	27.04 <sup>e</sup>	4.64 <sup>i</sup>
	6.869 <sup>c</sup>	36.78 <sup>g</sup>	
	7.07 <sup>e</sup>	35.40 <sup>i</sup>	
	7.12 <sup>b</sup>		
	6.98 <sup>c</sup>		
	6.95 <sup>d</sup>		

<sup>a</sup>Ref [10];<sup>b</sup>Ref [11]; <sup>c</sup>Ref [12]; <sup>d</sup>Ref [13]; <sup>e</sup>Ref [14]; <sup>f</sup>Ref [2];<sup>g</sup>Ref [17];<sup>h</sup>Ref [15]; <sup>i</sup>Ref [18].

**Tableau (2.6):** Propriétés structurales de BaTe en NaCl : Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ .

La figure (2.5) représente l'énergie totale de BaTe en fonction du volume du réseau primitif pour les structures, NaCl et CsCl. Les valeurs des propriétés structurales calculées sont données dans le tableau (2.7).



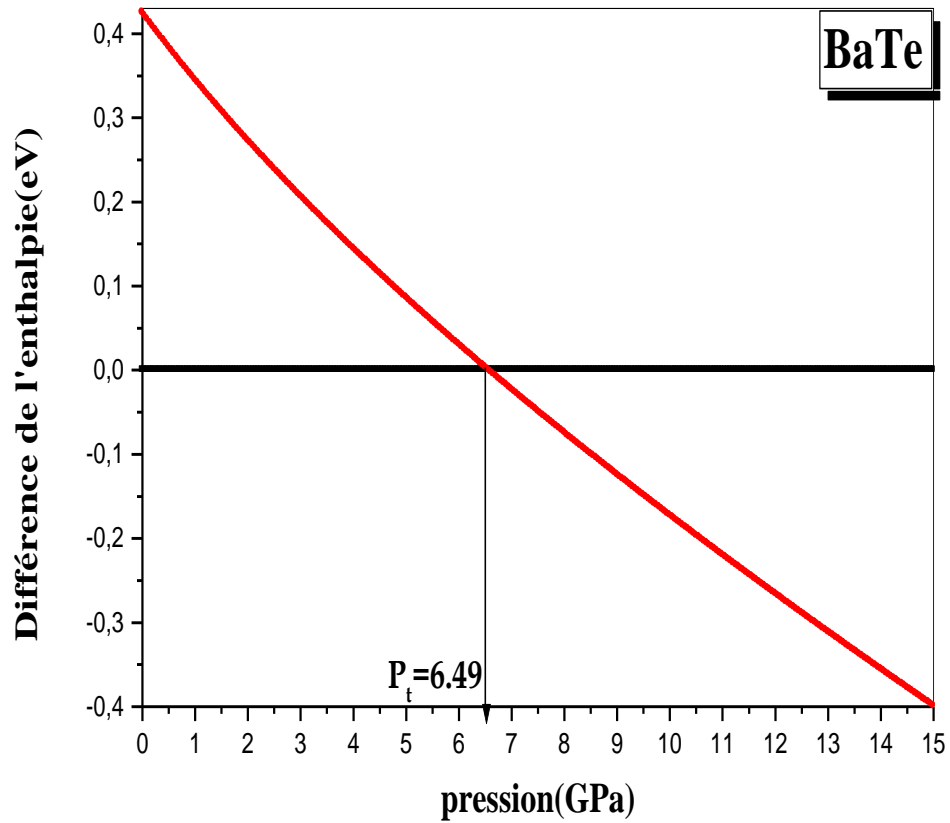
**Figure (2.5)** : Variation de l'énergie totale de BaTe en fonction du volume calculée dans différentes structures.

	<i>Paramètre du réseau</i> $a_0$ (Å)	<i>Module de compressibilité</i> $B_0$ (GPa)	$B'_0$
<b><u>CsCl</u></b>			
<i>Nos calculs</i>	4.19	34.4052	3.1129
<i>Résultats expérimentaux</i>	-	27.5 <sup>c</sup>	4.60 <sup>f</sup>
<i>Autres calculs</i>	3.621 <sup>a</sup>	150.43 <sup>a</sup>	6.0 <sup>g</sup>
	4.19 <sup>d</sup>	31.81 <sup>b</sup>	4.65 <sup>i</sup>
	4.263 <sup>b</sup>	39.41 <sup>d</sup>	4.26 <sup>b</sup>
		31.81 <sup>b</sup>	6.00 <sup>g</sup>
		32.41 <sup>g</sup>	4.02 <sup>g</sup>
		45.52 <sup>g</sup>	

<sup>a</sup>Ref [10];<sup>b</sup>Ref [11]; <sup>c</sup>Ref [12]; <sup>d</sup>Ref [13]; <sup>f</sup>Ref [2];<sup>g</sup>Ref [17]; <sup>i</sup>Ref [18].

**Tableau (2.7) :** Propriétés structurales de BaTe (CsCl). : Paramètre du réseau  $a_0$ , module de Compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ .

La figure (2.6) montre la valeur de la pression de transition de la phase NaCl à la phase CsCl. Les résultats sont reportés dans le tableau (2.8). On constate que le BaTe évolue vers la phase CsCl.



**Figure (2.6) :** La différence de l'enthalpie, NaCl et de la phase CsCl.

	$P_t$ (GPa)	$V_t$ (u.a) <sup>3</sup>	$V_t/V_0$	$\Delta V\%$
<b>Nos calculs</b>	6.49	497.7983(B1)	0.8475(B1)	14.07
		427.7523(B2)	0.8620(B2)	
<b>Résultat exp.</b>	4.8 <sup>g</sup>	-	-	-
<b>Autres calculs</b>	3.95 <sup>d</sup>	-	0.894 <sup>d</sup>	10 <sup>d</sup>
		-	0.798 <sup>d</sup>	
	3.2 <sup>j</sup>	-	0.925 <sup>j</sup>	13.5 <sup>j</sup>
		-	0.8 <sup>j</sup>	
	3.8 <sup>i</sup>	-	0.85 <sup>i</sup>	-
-		0.78 <sup>i</sup>		
5.942 <sup>g</sup>	-	0.77 <sup>g</sup>	-	
	-	0.66 <sup>g</sup>		

<sup>d</sup>Ref [13];<sup>g</sup>Ref [17]; <sup>i</sup>Ref [18] ;<sup>j</sup>Ref [19].

**Tableau (2.8)** : Pression de transition structurale,  $P_t$  et volume  $V_t$ ,  $V_0$  est le volume à l'équilibre de BaTe dans la phase CsCl.

Nos calculs confirment que la nouvelle structure des composés BaS et BaTe sous l'effet de la pression ne peut être que la structure CsCl.

### **2.3. Les propriétés électroniques :**

En utilisant les paramètres d'équilibre obtenus, les structures de bandes électroniques des deux binaires sont calculées le long des différentes directions avec un calcul non-relativiste par l'utilisation de l'approximation GGA. Les courbes correspondantes sont représentées dans la figure (2.7). Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) des binaires BaS & BaTe sont listées dans les tableaux (2.9) et (2.10) respectivement.

### **2.4 Les structures de bandes pour le BaS & le BaTe :**

Le BaS et le BaTe sont des composés du groupe II-VI qui cristallisent dans la structure NaCl. Au cours des dernières années, ses propriétés électroniques ont été mises en évidence.

Les résultats reportés dans le tableau dans les tableaux(2,9) et (2,10) indiquent que nos matériaux sont à gap indirect ( $\Gamma$ - X) ; *ou le maximum de la bande de valence est localisé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction au point X*

Dans les tableaux (2.9) et (2.10) des deux binaires, on compare nos valeurs des gaps calculés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. Il est cependant bien connu que la GGA, qui est largement utilisée dans les calculs modernes des structures de bandes des semi-conducteurs, sous-estime les énergies des gaps [22,23].

Un bon accord est trouvé avec les valeurs expérimentales [20], [21], ainsi qu'avec les valeurs obtenues par d'autres calculs théoriques [12] [13] [14] [15] [24] [25].

	$\Gamma-X$	$\Gamma-\Gamma$
<b>Nos calculs</b>	2.0788	3.73142
<b>Résultats expérimentaux</b>	3.88 <sup>k</sup> 3.9 <sup>p</sup>	-
<b>Autres calculs</b>	2.17 <sup>c</sup> 2.3 <sup>d</sup> 2.1 <sup>i</sup> 2.23 <sup>e</sup> 3.72 <sup>e</sup>	3.72 <sup>h</sup>

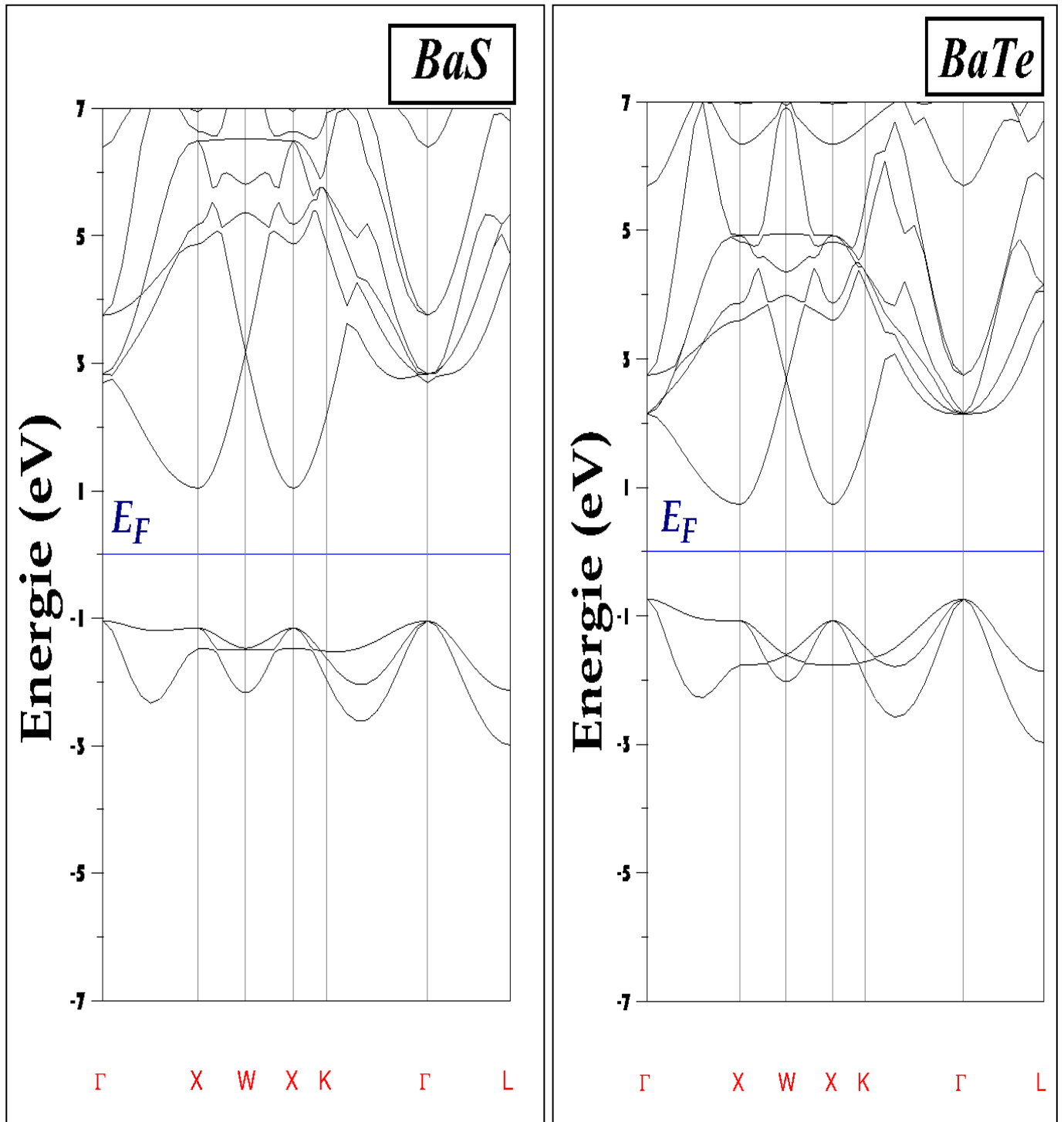
<sup>k</sup>Ref [20];<sup>l</sup>Ref [24]; <sup>c</sup>Ref [12]; <sup>d</sup>Ref [13]; <sup>h</sup>Ref [15]; <sup>i</sup>Ref [18] <sup>e</sup>Ref [14]; <sup>o</sup>Ref [25]; <sup>p</sup>Ref [21];.

**Tableau (2.9):** Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ( $\Gamma-\Gamma$ ), ( $\Gamma-X$ ) de BaS dans la structure NaCl (énergie en eV).

	$\Gamma-X$	$\Gamma-\Gamma$
<b>Nos calculs</b>	1.4696	2.8809
<b>Résultats expérimentaux</b>	3.08 <sup>k</sup> 3.1 <sup>b</sup>	
<b>Autres calculs</b>	1.65 <sup>c</sup> 1.58 <sup>d</sup> 1.4 <sup>l</sup> 1.65 <sup>e</sup>	

<sup>k</sup>Ref [20];<sup>l</sup>Ref [24]; <sup>c</sup>Ref [12]; <sup>d</sup>Ref [13]; <sup>i</sup>Ref [18] <sup>e</sup>Ref [14]; .

***Tableau (2.10) : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ( $\Gamma-\Gamma$ ), ( $\Gamma-X$ ) de BaTe dans la structure NaCl (énergie en eV).***



**Figure (2.7)** : Structure de bande de BaS et BaTe (NaCl) par l'approximation GGA.

**Références**

- [1] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 27 (1983) 6502.
- [2] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 489.
- [3] S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 33 (1986) 4221;  
S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 35 (1987) 874.
- [4] A.L. Ruoff, T.A. Grzybowski, in: S. Minomura (Ed.), Solid State Physics under Pressure, Terra Scientific, Tokyo, 1985.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [6] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [7] Perdew J. P. and Wang Y. 1992 Phys. Rev. B 45, 13.
- [8] P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390(1944).
- [10] S.Yamaoka, O.Shimomuro, H.Nakasawa, O. Fukunaga, solide State commun. 33 (1980)87.
- [11] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H. Reshak, Comput. Mater.Sci. 38 (2006) 263.
- [12] G.Q. Lin, H. Gong, P. Wu, Phys. Rev. B 71 (2005) 85203.
- [13] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, Phys. Rev. B 50 (1994)12318.

- [14] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, G. Nouet, F. El Haj Hassan, Computational Materials Science 46 (2009) 376–382.
- [15] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Re´rat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, Physica B 371 (2006) 12–19.
- [16] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and H. Aourag, soumis, Phys. Stat. Sol. (2000).
- [17] H. Akbarzadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani, Comput. Mater. Sci. 17 (2000) 81.
- [18] K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers, Phys. Rev. B 35(1987) 4052.
- [19] S.H. Wei, H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1200
- [20] R.J. Zollweg, Phys. Rev. 111 (1958) 113.
- [21] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. 111 (1959) 1019.
- [22] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, second ed., Krieger, Malabar, 1986.
- [23] A. Rubio, J. L. Corkill, M.L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, Phys. Rev B 48, 11 810 (1993).
- [24] A.E. Carisson, J.W. Wilkins, Phys. Rev. B 29 (1984) 5836.
- [25] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Soc. Japan 52 (1985) 4385.

**CHAPITRE 3**  
**ETUDE DES**  
**PROPRIÉTÉS**  
**STRUCTURALES**  
**ET**  
**ÉLECTRONIQUES**  
**DE L'ALLIAGE**  
 **$BaS_{1-x}Te_x$**

# Chapitre 3

## Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$

### 3.1 Introduction

Les alliages semi-conducteurs fournissent des moyens naturels d'accorder l'importance de gap interdit afin d'optimiser et élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs.

Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres de dispositif les plus importants parce qu'il est fortement relié à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques. Pour cela la dépendance du gap d'énergie fondamental en fonction de la composition de l'alliage prend une importance particulière.

Néanmoins, la courte durée de vie de ces composés dans les applications technologiques reste un problème posé. Une des possibilités qui paraît prometteuse pour palier à ce problème est l'utilisation d'un mélange de ces deux composés. Récemment les investigations dans ce domaine ont montré que ce mélange a pu être synthétisé, ce qui a permis à contribuer à donner naissance à une nouvelle famille de semi-conducteurs à large gap  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  dans la Structure rocksalt Na Cl.

Beaucoup de travaux expérimentaux ont été effectués pour trouver les propriétés électroniques de ces composés binaires BaS, BaTe et l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$  tels que la photoluminescence à basse température, la réflectivité [1] et l'ellipsométrie spectroscopique [2], ainsi que des études théoriques comme le Pseudo potentiel *ab-initio* [3], et la méthode des ondes planes orthogonalisées [4].

La variation de la stœchiométrie ( $x$ ) dans l'alliage, fait apparaître de nouvelles propriétés intéressantes qui sont plus efficaces dans les applications optoélectroniques.

### 3.2 Méthode de calcul

Les méthodes traditionnelles, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [9] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [10], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [5-8] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général,

$$xAC(a_{AC}) + (x - 1)BC(a_{BC}) \rightarrow A_xB_{1-x}C(a_{eq}) \quad (3.1)$$

Où, à l'équilibre,  $a_{AC}$  et  $a_{BC}$  sont les paramètres des réseaux des matériaux parents  $AC$  et  $BC$ ,  $a_{eq}$  le paramètre du réseau de l'alliage. Le réseau du composé  $AC$

est ensuite dilaté et celui de BC comprimé. Le paramètre du réseau  $a$  de l'alliage devient une fonction de  $x$

$$a(x) = a(A_x B_{1-x} C) = x a_{AC} + (1 - x) a_{BC} \quad (3.2)$$

Et le coefficient général de désordre (bowing  $b$ ) se présente sous la forme de la somme de trois contributions  $b_{VD}$ ,  $b_{CE}$  et  $b_{SR}$  :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (3.3)$$

$b_{VD}$  représente la déformation du volume (VD) de chaque composé (effet équivalent à une pression hydrostatique) :

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1 - x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x} \quad (3.4)$$

$b_{CE}$  L'échange de charge entre les deux composés AC et BC :

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1 - x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1 - x)} \quad (3.5)$$

Et  $b_{SR}$  la relaxation de la liaison structurale de l'alliage :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1 - x)} \quad (3.6)$$

Tous les termes dans les équations (3.4)-(3-6) sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bande. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du paramètre du réseau des composés *AC* et *BC*, ainsi que de la valeur de  $a(x)$  calculée à partir de la relation (3.2), ce qui est équivalent à l'application de la loi de Vegard [11] pour  $x=0.5$ .

Selon de Bernard et Zunger [6] considèrent un alliage du type  $A_xB_{1-x}C$  est équivalent à une concentration unique  $x=1/2$ .

### ***3.3. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $BaS_{1-x}Te_x$***

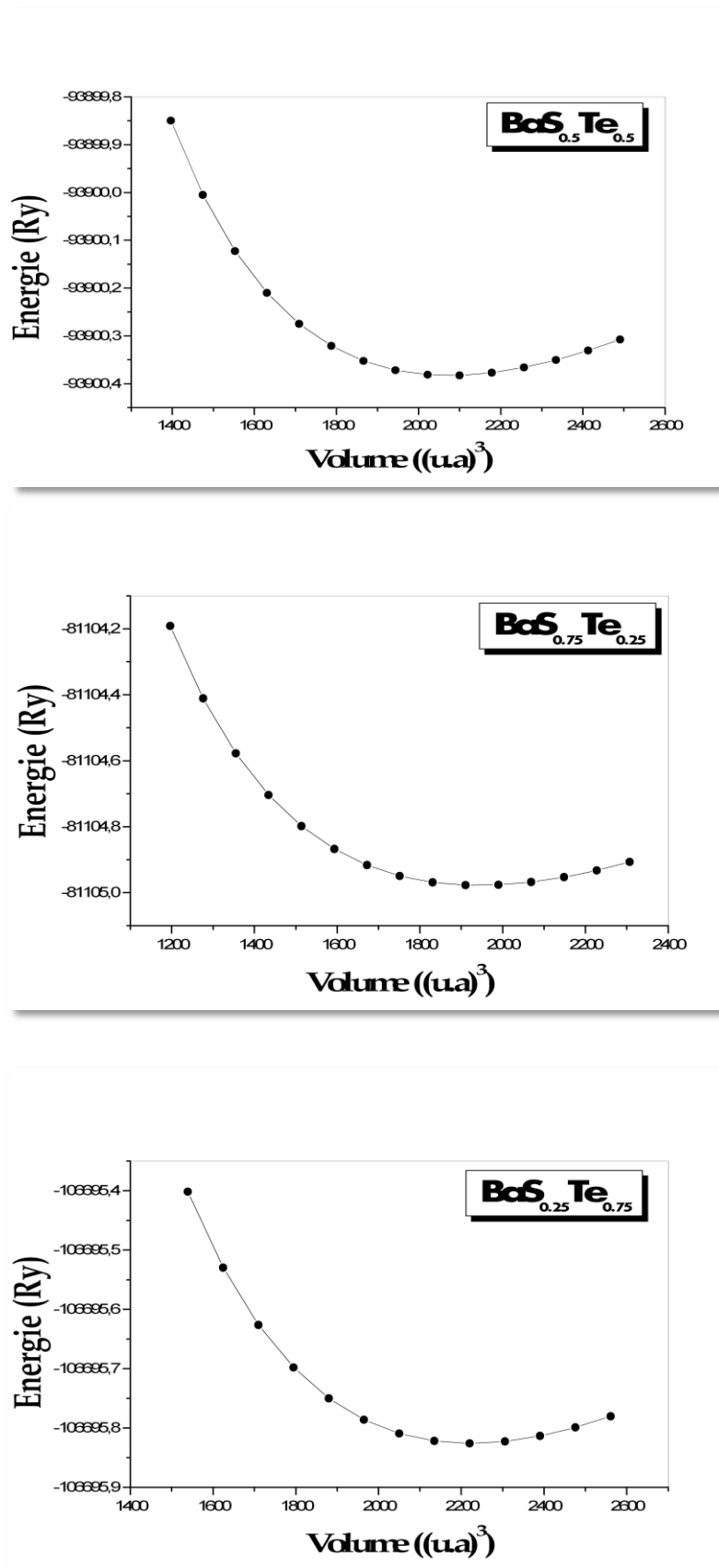
Nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$ . Ces calculs ont été effectués dans l'approximation GGA, avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (3.1) contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff), le nombre d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT).

	<b>BaS<sub>0.75</sub>Te<sub>0.25</sub></b>	<b>BaS<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub></b>	<b>BaS<sub>0.25</sub>Te<sub>0.75</sub></b>
<b><u>PW</u></b>	44472	44472	44472
<b><u>RMT(u.a.)</u></b>			
<b><u>Ba</u></b>	3.392	3.433	3.422
<b><u>S</u></b>	2.744	2.942	3.011
<b><u>Te</u></b>	2.878	2.942	3.051
<b><u>Cutoff(Ry)</u></b>	122.7829	117.4955	112.2252

***Tableau (3.1) : Paramètres constitutifs de l'alliage BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.***

Les figures (3.1) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> pour différentes concentrations x=0.25, 0.50 et 0.75 calculés en utilisant l'approximation GGA. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [12] afin de calculer le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée première  $B_0'$

Les résultats sont donnés dans le tableau (3.2). La valeur du paramètre du réseau pour la concentration  $x=0.5$  de l'alliage BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> est de 6.7493Å, avec un module de compressibilité de 35.5815GPa et une dérivée de 3.8789.

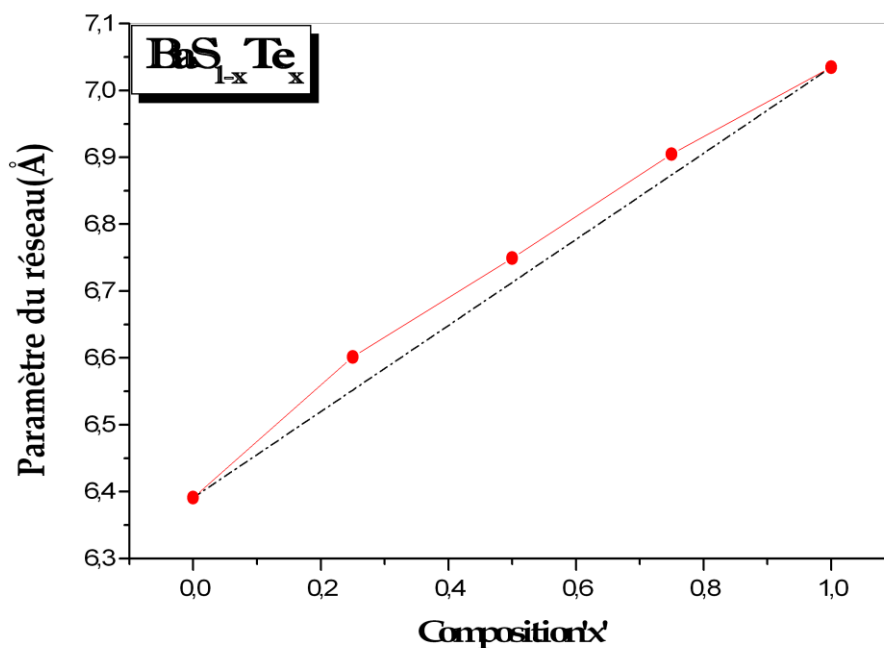


**Figure (3.1)** : Variation de l'énergie totale du BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> pour x=0.25, 0.50 et 0.75 (NaCl) En fonction du volume avec GGA.

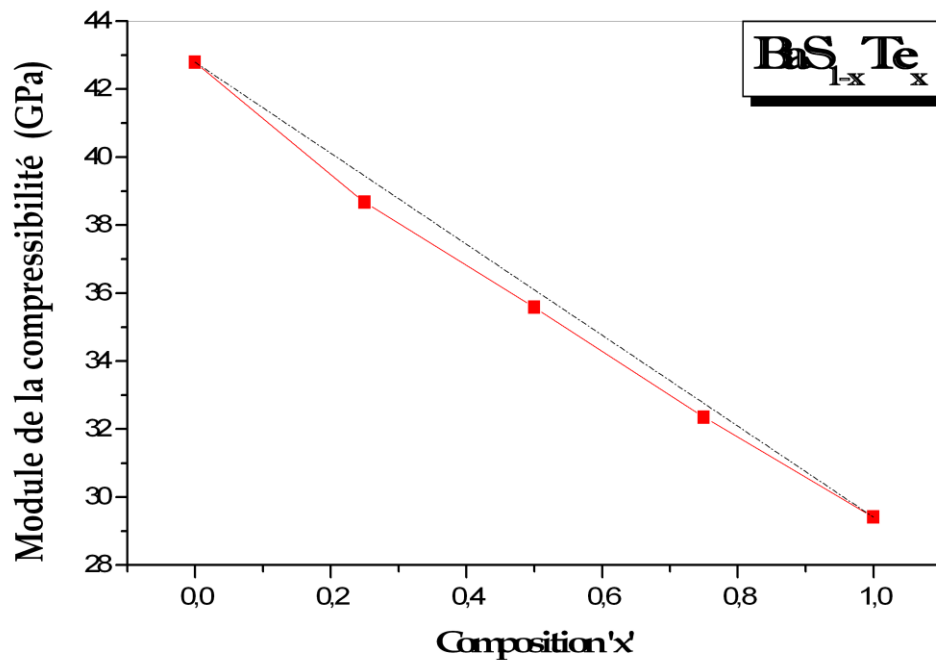
	BaS <sub>0.75</sub> Te <sub>0.25</sub>		BaS <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub>		BaS <sub>0.25</sub> Te <sub>0.75</sub>	
	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
<b>a<sub>0</sub> (Å)</b>	6.601	6.62 <sup>a</sup>	6.749	6.78 <sup>a</sup>	6.904	6.93 <sup>a</sup>
<b>B<sub>0</sub> (GPa)</b>	38.669	30.14 <sup>a</sup>	35.581	33.12 <sup>a</sup>	32.346	30.14 <sup>a</sup>
<b>B'<sub>0</sub></b>	3.324	-	3.878	-	3.711	-

<sup>a</sup>Ref [13];

**Tableau (3.2)** : Paramètres structurales du BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> : paramètre de réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé première  $B'_0$ .



**Figure (3.2)** : variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration  $X$  de l'alliage BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>.

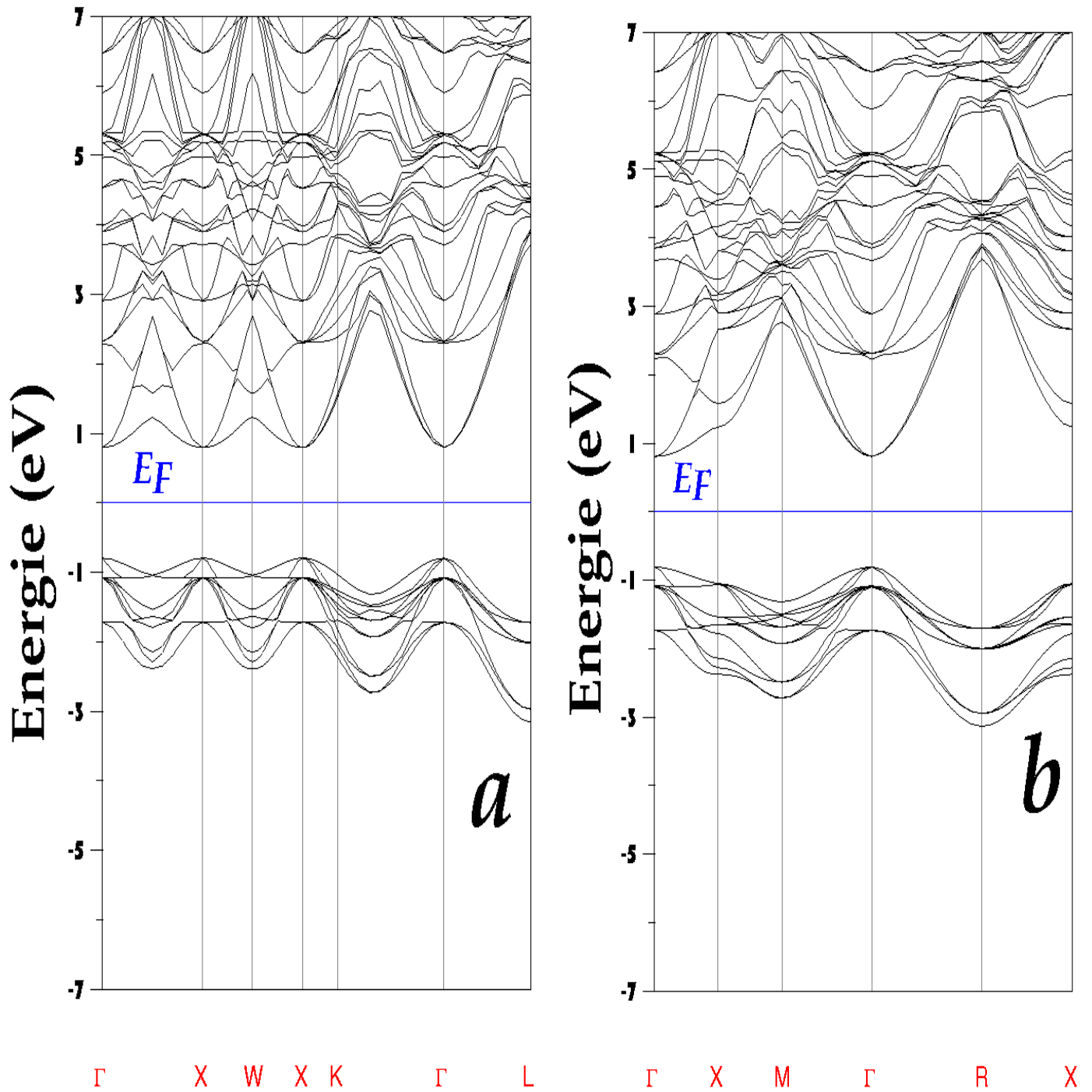


**Figure (3.3) :** variation du module de compressibilité (GPa) en fonction de la concentration  $X$  de l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$

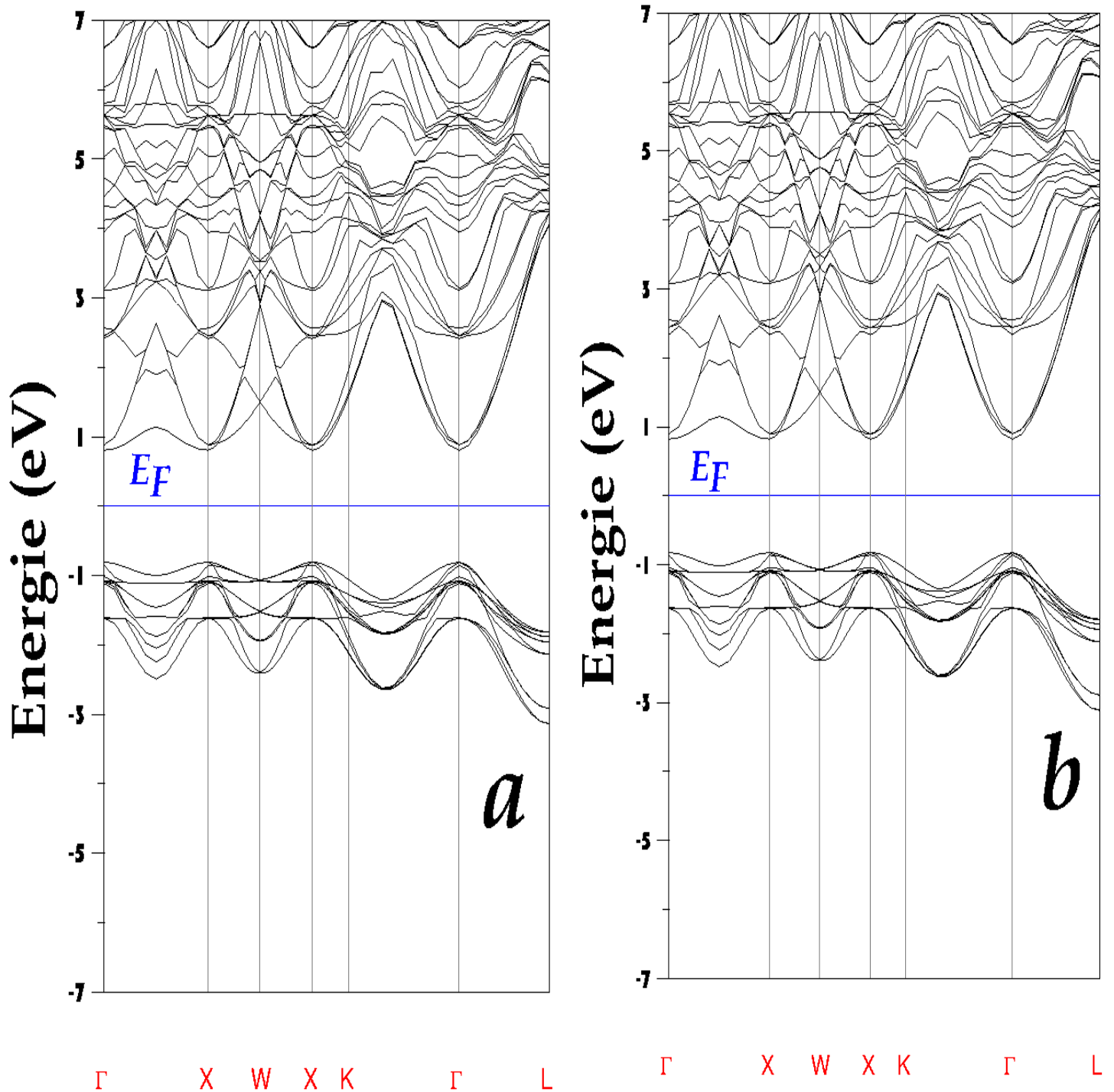
Les figures (3.2 et 3.3) montrent la variation du paramètre de maille et le module de compressibilité en fonction de la concentration  $X$ , respectivement pour l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$ . Une large déviation de la loi de Vegard est clairement visible pour les paramètres du réseau ou on observe une courbure ascendante de  $-0.1752 \text{ \AA}$  et pour le module de la compressibilité on observe une courbure descendante de  $+2.5297 \text{ GPa}$ . Cette déviation est due au désaccord de la maille entre les composés BaS et BaTe.

### ***3.4 Propriétés électroniques***

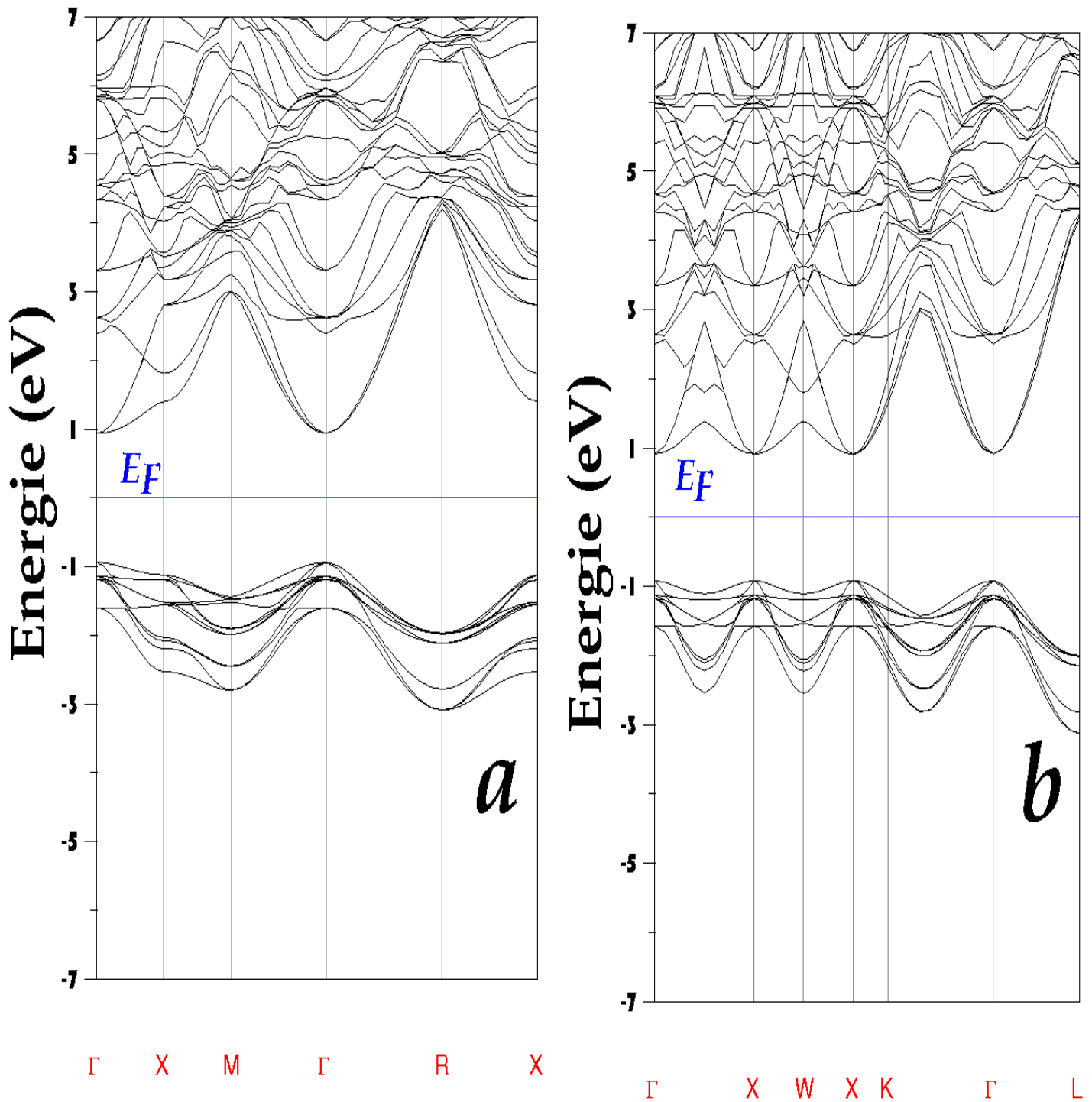
Afin de déterminer l'origine du bowing optique de  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$ , nous avons tracé la structure de bandes en considérant à un paramètre du réseau moyen  $a(x)$ . d'après les {Figures (3.2), (3.3) et (3.4)}, les alliages ternaires  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  possèdent un gap direct avec un minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  pour les trois concentrations  $x=0.25, 0.50$  et  $0.75$ . Les gaps calculés pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  en phase NaCl à l'équilibre sont de  $1.8755 \text{ eV}$ ,  $1.6466 \text{ eV}$  et  $1.6134 \text{ eV}$  respectivement pour  $x=0.25, 0.50$  et  $0.75$  les résultats sont affichés Tableau dans (3.3).



**Figure (3.4)** : Structure de bandes du  $BaS_{0.75}Te_{0.25}$  (NaCl) : (a) Au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.



**Figure (3.5)** : Structure de bandes du  $BaS_{0.5}Te_{0.5}$  (NaCl) : (a) Au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.

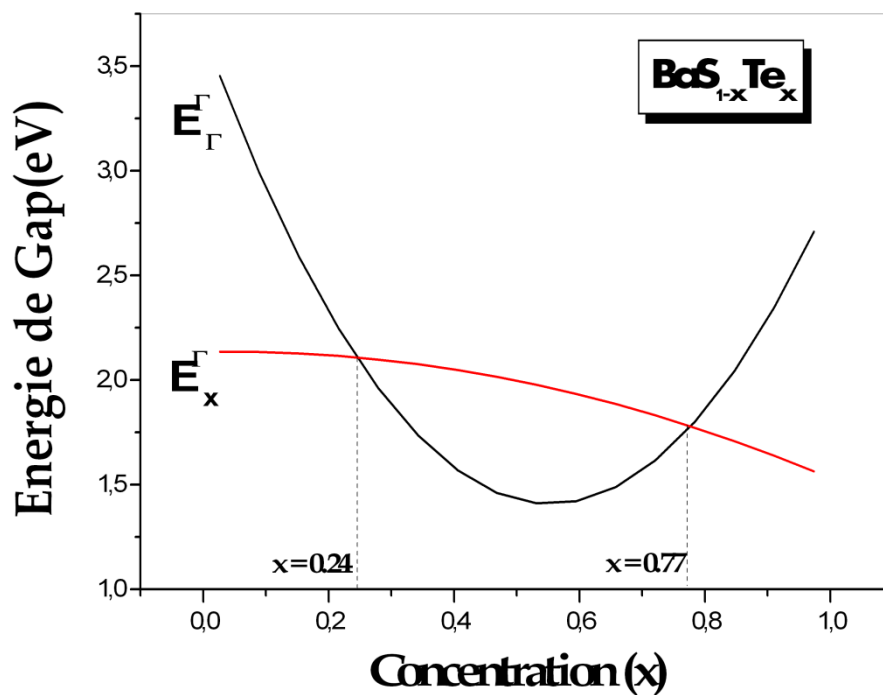


**Figure (3.6)** : Structure de bandes du  $BaS_{0.25}Te_{0.75}$  (NaCl) : (a) Au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.

	BaS <sub>0.75</sub> Te <sub>0.25</sub>		BaS <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub>		BaS <sub>0.25</sub> Te <sub>0.75</sub>	
	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
$E_{\Gamma}^{\Gamma}$ (eV)	1.87557	-	1.64662	-	1.613453	-
$E_{\Gamma}^X$ (eV)	2.33530	1.99 <sup>a</sup> , 2.72 <sup>a</sup>	2.32919	1.79 <sup>a</sup> ,2.47 <sup>a</sup>	2.044108	1.74 <sup>a</sup> , 2.41 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ref [13];

**Tableau (3.3)** : Energie du gap du l'alliage BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> (NaCl) en fonction concentration.  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  (eV) : Énergie du gap direct,  $E_{\Gamma}^X$  (eV): énergie du gap indirect.



**Figure (3.7)** : Energie du gap du l'alliage BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> (NaCl) en fonction de la concentration « x ».

La figure (3.5) représente l'énergie du gap en fonction de la concentration  $x$  dans l'approximation GGA, elle nous montre clairement que l'alliage ternaire  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  est à gap indirect allant de 0 à 0.24 et à gap direct pour une concentration de 0.24 jusqu'à 0.77. Au delà de cette concentration (0.77) le gap devient indirect.

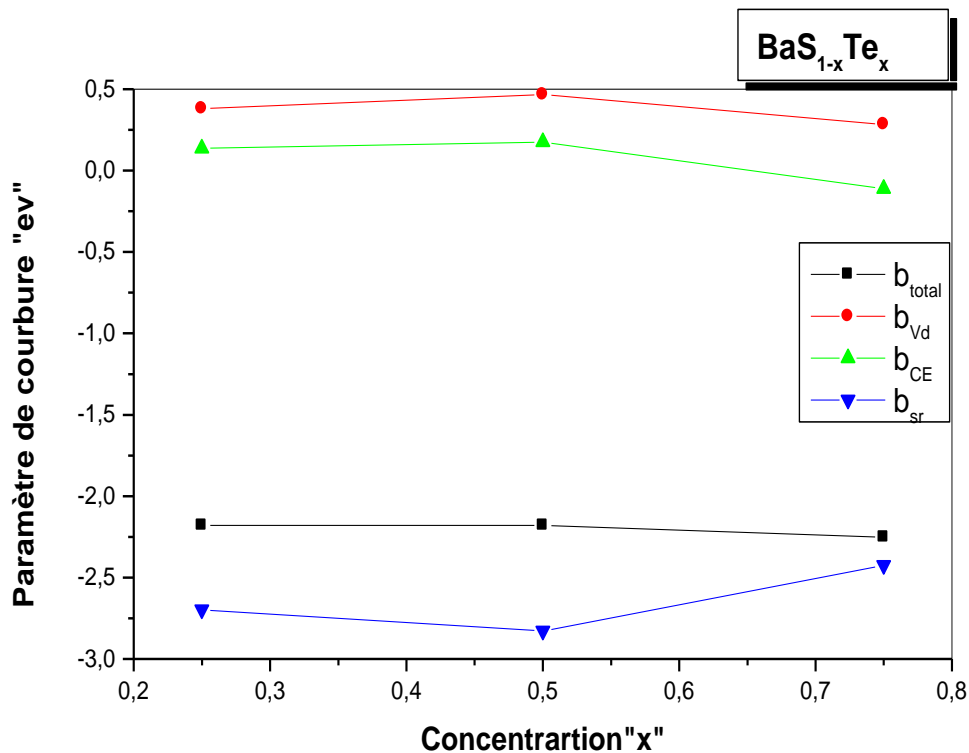
Le bowing total est obtenu à partir de l'équation (3.3). Les résultats sont donnés dans le tableau (3.4) pour l'approximation GGA. On remarque que : pour les trois concentrations ( $x=0.25, 0.50$  et  $0.75$ ), la contribution de la déformation volumique  $b_{VD}$  est plus importante est attribuée à la différence entre les paramètres du réseau des composés binaires parents. La contribution de l'échange de charge est faible car l'ionicté des deux composés se rapproche

La relaxation structurale ( $S$ ) est faible.

		Nos calculs	Résultats exp.	Autres calculs
<b>BaS<sub>0.75</sub>Te<sub>0.25</sub></b>	<b>b<sub>VD</sub></b>	0.380	-	-
	<b>b<sub>CE</sub></b>	0.137	-	-
	<b>b<sub>SR</sub></b>	-2.698	-	-
	<b>b</b>	-2.180	-	-
<b>BaS<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub></b>	<b>b<sub>VD</sub></b>	0.466	-	0.3 <sup>a</sup>
	<b>b<sub>CE</sub></b>	0.175	-	0.38 <sup>a</sup>
	<b>b<sub>SR</sub></b>	-2.828	-	-0.08 <sup>a</sup>
	<b>b</b>	-2.180	-	0.6 <sup>a</sup>
<b>BaS<sub>0.25</sub>Te<sub>0.75</sub></b>	<b>b<sub>VD</sub></b>	0.283	-	-
	<b>b<sub>CE</sub></b>	-0.111	-	-
	<b>b<sub>SR</sub></b>	-2.426	-	-
	<b>b</b>	-2.253	-	-

<sup>a</sup>Ref [13];

**Tableau (3.4)** : Décomposition du bowing Optique des gaps direct de BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> (x=0, 25, 0,5 et 0.75) : Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).



**Figure (3.8) :** Paramètres de courbure en fonction de la concentration « x » de l'alliage  $BaS_{1-x}Te_x$ .

### 3.5 Propriétés thermodynamiques

Pour étudier les propriétés thermiques de ces composés sous haute température et, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Le volume d'équilibre  $V$  de la maille élémentaire et le module de compressibilité sont obtenus à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [12] à la température  $T=0K$  (cas statique) pour  $BaS_{1-x}Te_x$  ( $x=0, 25, 0,5$  et  $0.75$ ) de structure NaCl et sont regroupés dans les tableaux (3-2, 3-3,3-4) respectivement.

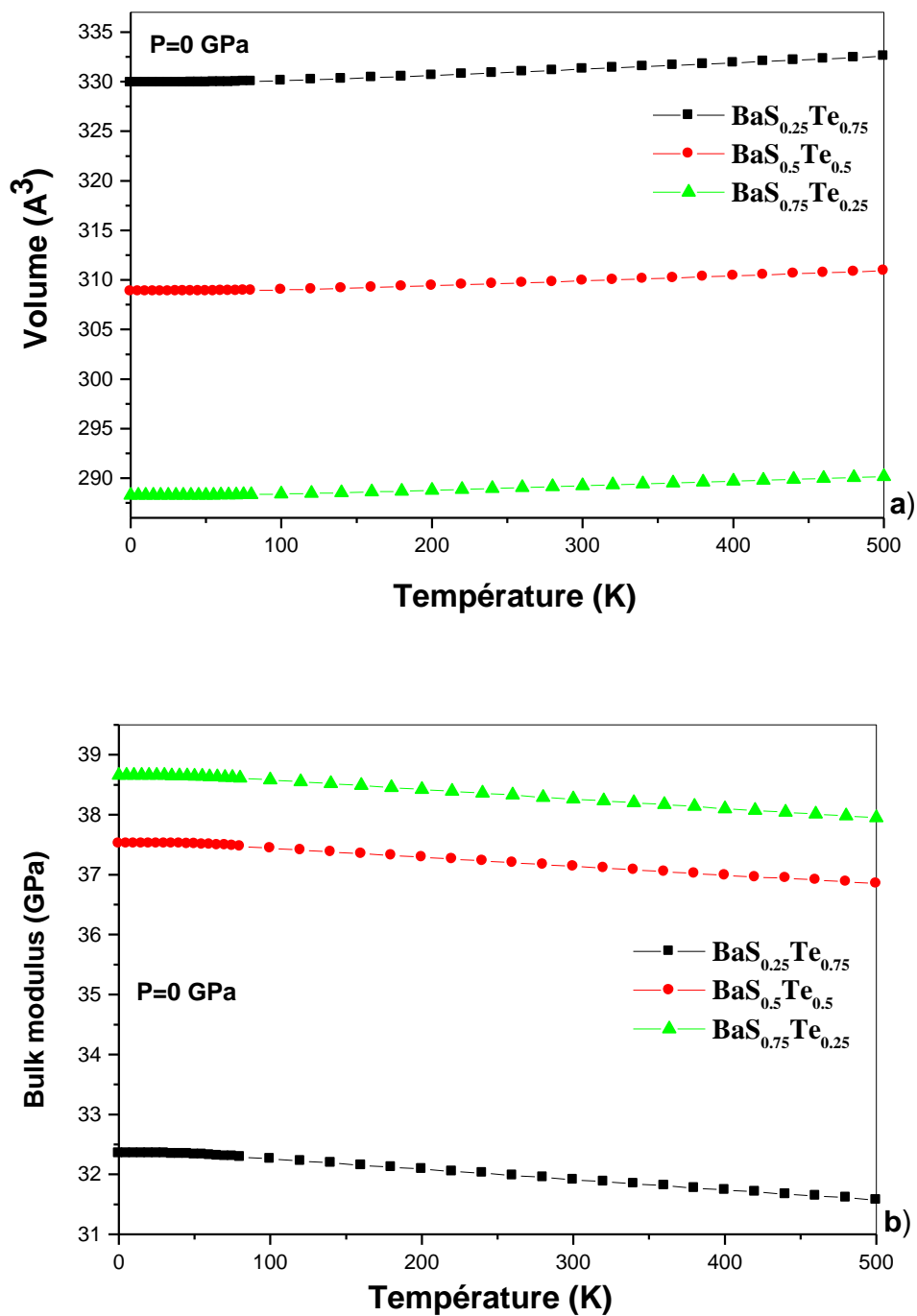
Dans la présente étude, les propriétés thermiques sont calculées dans l'intervalle de température de 0 à 500 K, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable.

### **3.5.1 La dépendance du volume d'équilibre $V$ de la maille élémentaire et du module de compressibilité de la température**

Les effets de la température à  $P=0$  GPa sur le volume  $V$  de la cellule élémentaire et le module de compressibilité  $B$  sont illustrés dans les figures 3-9 (a) et (b), respectivement.

On peut remarquer que pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) à une pression donnée le volume  $V$  de la cellule élémentaire et le module de compressibilité sont presque constants de 0 à 100 K. Au-dessus de cette température ( $T > 100$  K), le volume  $V$  de la cellule élémentaire croît avec l'augmentation de la température, tandis que le module de compressibilité diminue avec la température. On peut noter qu'à partir de 250 K le module de compression  $B$  devient presque constant sauf dans la concentration ( $x=0.75$ ) qui reste en diminution avec l'augmentation de la température.

Donc on peut conclure que la compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée.



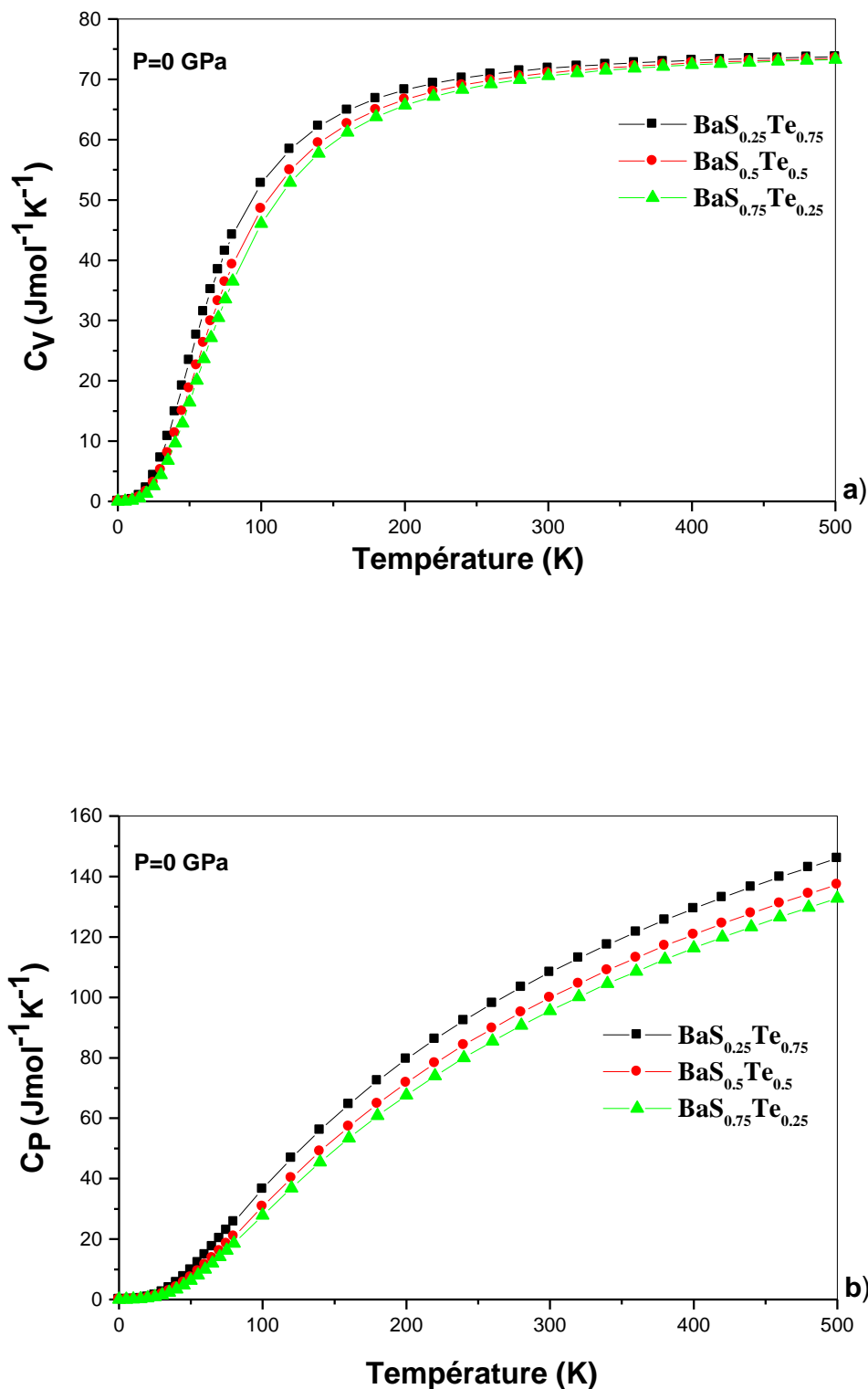
**Figure (3.9) :** La variation (a) du volume de la cellule élémentaire et (b) du module de compressibilité avec la température pour BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> (x=0.25, 0.5, 0.75).

### 3.5.2 Capacité calorifique

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel dans ses propriétés vibrationnelles et elle est également obligatoire pour de nombreuses applications. La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T)$  qui varie en fonction de la température à  $P=0$  GPa pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) est illustrés dans la figure 3.10 (a).

A  $T=0$  K, la valeur de  $C_v(T)$  est nulle, mais pour  $T < 200$  K elle croit rapidement avec la température. Ceci met en évidence l'approximation du modèle de Debye utilisé ici. Cependant, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T)$  est éliminé aux températures élevées ( $T > 250$  K), et la capacité calorifique  $C_v(T)$  se rapproche de la limite de Dulong–Petit, ce qui est commun à tous les solides à haute température. A température suffisamment basse  $C_v(T)$  est proportionnelle à  $T^3$  [14]. A température élevée, la courbe de la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T)$  en fonction de la température pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) atteint un régime et  $C_v(T)$  devient presque indépendant de la température et tend vers une sorte de saturation qui correspond à la valeur de 72.82 J/mol.K.

La variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_p(T)$  en fonction de la température à  $P=0$  GPa pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) est représentée sur la figure 3.10 (b). Les variations de  $C_p$  pour les composés étudiés présentent des caractéristiques similaires. A partir de cette figure, il est montré que lorsque  $T < 200$  K, les caractéristiques de la variation des valeurs de  $C_p$  sont similaires à celles de  $C_v$ . toutefois, dans la gamme de haute température, le changement de  $C_p$  est différent de celui de  $C_v$ . les valeurs de  $C_p$  augmentent avec l'augmentation de la température et ne convergent pas vers une valeur constante. A la température ambiante et pression zéro la valeur de  $C_p$  est égale à 95.52, 99.91, 108.28, J/mol.K pour les composés  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) respectivement.

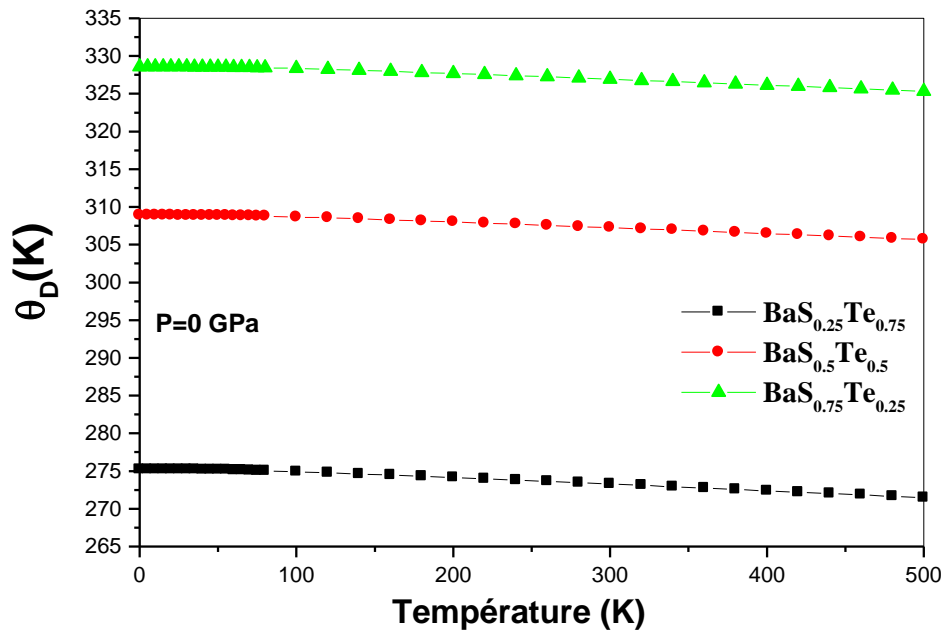


**Figure (3.10) :** La variation de la capacité calorifique  $C_v$  (a) et  $C_p$  (b) en fonction de la Température pour  $BaS_{1-x}Te_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ).

### 3.5.3 Température de Debye

La température de Debye ( $\theta_D$ ) est un paramètre important, caractéristique pour les propriétés thermiques des solides. C'est la température à laquelle le cristal se comporte classiquement, parce que les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques. Donc elle caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations. La figure (3.11) montre l'évolution de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température à  $P=0$  GPa pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ). On peut clairement voir que  $\theta_D$  est quasiment constante de 0 à 100 K puis elle décroît linéairement avec la température. La valeur calculée de la température de Debye ( $\theta_D$ ) à la température ambiante ( $T=300$  K) et pression zéro est trouvée égale à 326.92, 307.9 et 273.28 J/mol.K pour les composés  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ), respectivement.

Au meilleur de notre connaissance, il n'existe aucunes données théoriques ou expérimentales sur les propriétés thermiques disponibles dans la littérature pour faire une comparaison significative et ceci pour l'alliage ternaire  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ).



**Figure (3.11) :** La variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température BaS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> (x=0.25, 0.5, 0.75).

**Références**

- [1] C. Chauvet, E. Tournié, J. P. Faurie, Phys. Rev. B, 61 (2000) 5332.
- [2] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, M. Cardona, V. Wagener, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, Phys. Rev. B 59 (1999) 10071.
- [3] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 534.
- [4] D. J. Stukel, Phys. Rev. B, 2 (1970) 1852.
- [5] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B **31**, 2561 (1985).
- [6] J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B **34**, 5992 (1986).
- [7] S-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B **42**, 9622 (1990).
- [8] S-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **43**, 1662 (1991).
- [9] R.H. Parmenter, Phys. Rev. **97**, 587 (1955).
- [10] S. Krishnamurthy, A. Sher and A.B. Chen, Phys. Rev. Lett. **55**, 320 (1985).
- [11] L. Vegard, "Formation of Mixed Crystals by Solid-Phase Contact," *Journal of Physics*, Vol. 5, No. 5, 1921, pp. 393-395.
- [12] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, Vol. 30, 1944, pp. 244-247.

- [13] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, G. Nouet, F. El Haj Hassan,  
Computational Materials Science 46 (2009) 376–382
- [14] P. Debye, Ann. Phys. **39**, 789 (1912)

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés étudiés à l'aide d'une méthode quantique. Pour ce faire nous nous sommes intéressés à deux composées, toujours dans le souci de tirer des informations.

Cette thèse a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) par l'approximation GGA. Les simulations de type ab initio pouvaient venir compléter, voire même se compléter aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, et donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

La recherche de nouveaux matériaux pour des nouvelles applications, l'amélioration de celles qui existent déjà et la suppression des effets indésirables passe inéluctablement par une connaissance approfondie de ses propriétés à toutes les échelles.

En premier lieu, nous avons étudié les propriétés des binaires BaS et BaTe ce qui nous montre que ces composés cristallisent dans la structure NaCl.

Nous avons aussi étudié la stabilité des phases *NaCl* ( $B_1$ ) et *CsCl* ( $B_2$ ) sous l'effet de la haute pression. Nos résultats confirment la stabilité des composés binaires BaS et BaTe cristallisent dans la structure NaCl.

Pour ces binaires, les propriétés structurales calculées sont en bon accord avec les calculs théoriques mais surestimées par rapport aux résultats expérimentaux, à cause de l'utilisation de la GGA. Les calculs des structures de bandes de BaS et BaTe donnent un gap indirect suivant  $\Gamma$ -X, les énergies du gap obtenues sont aussi sous-estimées à cause de la GGA.

En commençant par les propriétés structurales, nous avons calculé pour notre alliage  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$ , le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée première  $B'_0$  pour les trois concentrations ( $x=0.25$ ,  $x=0.5$  et  $x=0.75$ ) et cela dans la structure cubique NaCl suivant la loi de Vegard, on a trouvé une variation presque linéaire du paramètre du réseau avec la concentration ce qui montre l'importance de l'ordre dans cet alliage.

L'étude des structures des bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  présente un gap direct au point  $\Gamma$  pour les trois concentrations ( $x=0.25$ ,  $x=0.5$  et  $x=0.75$ ).

Nous avons étudié ensuite le comportement du bowing optique de notre alliage  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  pour les trois concentrations ( $x=0.25$ ,  $x=0.5$  et  $x=0.75$ ) en utilisant la technique de Zunger. On a constaté que la contribution de la déformation volumique est plus importante que la contribution chimique (transfert de charge) et les effets de la structure pour cet alliage ( $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$ ).

Nous avons également étudié en fonction de la température, le volume  $V$  de la cellule élémentaire et le module de compressibilité  $B$ , et en fonction de la température, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  et à pression constante

$C_p$  et la température de Debye  $\theta_D$  pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ). en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye.

Le module de compressibilité pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) diminue avec la température tandis que, Le volume  $V$  de la cellule élémentaire augmente avec la température.

A température élevée, la capacité calorifique  $C_v(T)$  pour  $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) tend vers la valeur limite de 72.82 J/mol.K, qualifiée d'approximation raisonnable de la valeur de  $C_v(T)$ . A cette température les valeurs de  $C_p(T)$  se différencient de celle de  $C_v(T)$ .  $C_p$  augmente avec l'augmentation de la température et ne converge pas vers une valeur limite.

Donc on peut conclure que cela pourrait être une indication que le modèle quasi-harmonique de Debye est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en terme de temps de calcul. Espérant voir dans un proche avenir d'autres travaux caractérisant les différentes propriétés de ces matériaux. Notre étude de premier principe reste une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés et sera certainement très utilisable pour l'interprétation des futures données expérimentales.

Espérant voir dans un proche avenir d'autres travaux caractérisant les différentes propriétés de ces matériaux. Notre étude de premier principe reste une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés et sera certainement très utilisable pour l'interprétation des futures données expérimentales.

En conclusion, les calculs présentés dans cette thèse ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LMTO. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est bonne. En général, un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

