

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

HACHEMANE DJELLOUL

Pour l'obtention le grade de

Docteur es science

Spécialité: Physique

Option: Science des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'alliage
 $CuCl_{1-x}I_x$ par la méthode FP - LMTO.

Soutenu le: 2015 devant le jury :

Prof	BOUHAFS BACHIR	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
Prof	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
Prof	ABIDRI BOUALEM	U. Djillali Liabès - SBA -	Examineur
Dr	BENSAID DJILLALI	C.U.B.B. Ain Temouchent	Examineur
Dr	BENTOUAF ALI	U. de Chlef	Examineur
Dr	ARBOUCHE OMAR	U. de SAIDA	Examineur

2015 - 2016

Tableau des matières

Tableau des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

Chapitre I – La théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.1 - Introduction	06
I.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	06
I.2.1 Equation de Schrödinger.....	07
I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	08
I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)	09
I.2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	10
I.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	11
I.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham	12
I.2.4.3 Traitement de terme d'échange et corrélation	14
I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)	14
I.2.4.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA)	16
I.2.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	18

Chapitre II -- La méthode de la FP-LMTO.

II.1- Introduction.....	21
II-2 -Instruction de base	22
II-3- Fonctions de base	23
II-3. - Sphères Muffin-tin	24
II-4- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »	26
II-4.1- Propriétés de base	27
II-4.2- Formalisme des fonctions de Hankel lissées	28
II-4.3- Les avantage des fonctions enveloppes lisses de Hankel	30
II-5- Augmentation dans la méthode	32
II-6- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT)	33

II-7- La contribution d'échange et de corrélation	34
II-8- Les fonctions d'onde	35
II-9- Calcul de la densité de charge	36
II-10- Harmoniques sphériques	36
II-11- Augmentation LAPW et LMTO	38
II-12- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	39

Chapitre III-Les Propriétés Structurales et Électroniques des Composés Binaires Cu Cl et Cu I

III.1-Introduction	43
III.2- Les principales structures étudiées	43
III.2.1. Structure Na Cl	43
III.2.2- Structure Zinc-Blende.....	44.
III-3.Propriétés physiques et physico-chimiques des composés I-VII.....	45
III-3.1. Structure de bande des composés I-VII	46
III-3.2. Gap direct et gap indirect	47
III-3.3. Transition inter bandes	47
III.3 Détail de calcul	49
III.4- Propriétés structurales des composés binaires dans la Structure (B ₃).....	51
III.4.1 - Les Propriétés Structurales Cu Cl	51
III.4.2-Les Propriétés Structurales Cu I.....	53
III.2.3-Les Propriétés Électroniques des composés binaires Cu Cl et Cu I	55

Chapitre IV-Les Propriétés Structurales, Électroniques et Thermodynamique de l'alliage Cu Cl_{1-x} I_x

IV.1- Introduction	60
IV.2- Méthode de calcul l'alliage ternaire Cu Cl _{1-x} I _x	60
IV.3- Propriétés structurales	63
IV.5- Propriétés électroniques	67

IV.6- La masse effective des alliages ternaires	72
IV.7- Les propriétés thermodynamiques.....	77

Liste des tableaux

Tableau III-1- Paramètres constitutifs du composé binaire Cu Cl	51
Tableau(III.2) - Propriétés statiques du composé binaire Cu Cl (Zinc blende).....	52
Tableau(III.3) : Paramètres constitutifs du composés binaires CuI	53
Tableau (III-4)- Propriétés statiques du composé binaire Cu I	54
Tableau(III.5)- Valeurs des énergies des bandes interdites du composé binaire Cu Cl.....	56
Tableau(III.6) - Valeurs des énergies des bandes interdites du composé binaire Cu I	56
Tableau (IV-1) - Paramètres constitutifs de l'alliage Cu Cl _{1-x} I _x utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.....	63
Tableau (IV.2) - Propriétés statiques du Cu Cl _{1-x} I _x : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0	64
Tableau (IV-3) - Energie du gap du l'alliage Cu I _x Cl _{1-x} en fonction de la Concentration...	68
Tableau (IV-4) - Paramètre de désordre de l'alliage Cu I _x Cl _{1-x}	74
Tableau (IV-5) -La masse effective des électrons, trous lourds et des trous légers du ternaire CuI _x Cl _{1-x}	76

Liste des figures

Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.....	14
Figure I.2 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.....	19
Figure II.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....	21
Figure II.2 : Construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.....	31
Figure II.3 : Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW).....	39
Figure (III. 1) : structure cristalline Na Cl (B1).....	44
Figure (III.2) : structure cristalline zinc Blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre.....	45
Figure III.3 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.....	46
Figure III.4 : Transition inter bandes a) directe b) indirecte.....	48.
Figure(III.5) : Variation de l'énergie totale du composé binaire Cu Cl (Zinc blende) en Fonction du volume, en utilisant la GGA.....	52
Figure(III.6) : Variation de l'énergie totale du composé binaire Cu I (Zinc blende) en Fonction du volume, en utilisant la GGA.....	54
Figure (III .7) : Structure de bandes du composé binaire Cu Cl (Zinc blende).....	55
Figure (III .8) : Structure de bandes du composé binaire Cu I (Zinc blende).....	56
Figure (IV-1) : Variation de l'énergie totale du Cu I _{0.25} Cl _{0.75} dans la structure B3 (Z-Blende), en fonction du volume.....	64
Figure (IV-2) : Variation de l'énergie totale du Cu I _{0.5} Cl _{0.5} dans la structure B3 (Z-Blende), en fonction du volume.....	65
Figure (IV-3) :Variation de l'énergie totale du Cu I _{0.75} Cl _{0.25} dans la structure B3 (Z-Blende), en fonction du volume.....	65
Figure (IV-4) : Variation du paramètre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage CuCl _{1-x} I _x en fonction de la concentration x (FP-LMTO +GGA).....	66
Figure (IV-5) : Variation du module de compressibilité B ₀ à l'équilibre de l'alliage CuCl _{1-x} I _x en fonction de la concentration x -FP-LMTO+GGA).....	67

Figure (IV-6) : Structure de bandes du $\text{CuI}_{0.25} \text{Cl}_{0.75}$ (B3):du paramètre réseau moyen $a=a(x)$	68
Figure (IV-7) : Structure de bandes du $\text{CuI}_{0.25} \text{Cl}_{0.75}$ (B3):du paramètre réseau moyen(b) à l'équilibre.....	68
Figure (IV-8) : Structure de bandes du $\text{CuI}_{0.5} \text{Cl}_{0.5}$ (Zinc-Blende) (B3):du paramètre réseau moyen $a=a(x)$	69
Figure (IV-9) : Structure de bandes du $\text{CuI}_{0.5} \text{Cl}_{0.5}$ (Zinc-Blende) (B3):du paramètre réseau moyen (b) à l'équilibre.....	69
Figure (IV-10) : Structure de bandes du $\text{CuI}_{0.75} \text{Cl}_{0.25}$ (Zinc-Blende) (B3):du paramètre réseau moyen $a=a(x)$	69
Figure (IV-11) : Structure de bandes du $\text{CuI}_{0.75} \text{Cl}_{0.25}$ (Zinc-Blende) (B3):du paramètre réseau moyen(b) à l'équilibre.....	69
Figure (IV-12) : Energie du gap direct et indirect $\text{Cu I}_x \text{Cl}_{1-x}$ (Zinc-Blende) en fonction de la concentration x	70
Figure (IV-13) : Paramètre de courbure en fonction de la concentration « x » de l'alliage $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$	71
Figure IV.14 : Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur à transition directe et indirecte.	74
Figure (IV.15): la variation de la masse effective des électrons et des trous en fonction de la concentration(x) pour alliage $\text{CuCl}_{1-x} \text{I}_x$ Par l'approximation GGA.....	77
Figure IV.16 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CuCl}_{1-x} \text{I}_x$	78
Figure (IV-17) : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour $\text{CuCl}_{1-x} \text{I}_x$	79
Figure IV-18: Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pression pour $\text{CuCl}_{1-x} \text{I}_x$	79
Figure IV. 19: Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour $\text{CuCl}_{1-x} \text{I}_x$	80

Introduction générale :

Les notions fondamentales de la physique du solide avec un aperçu des principales caractéristiques des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres, polymères,...), leur élaboration et leurs applications. Une attention particulière est accordée aux propriétés mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électriques (diélectriques, semi-conducteurs, conducteurs) et magnétiques.

Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'état d'avancement des matériaux qui 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 semble avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle.

La physique des semi-conducteurs est l'une des branches les plus riches et ouvertes de la physique des solides. L'intérêt particulier porté à ce type de matériau provient essentiellement de propriétés électroniques très intéressantes. Les matériaux semi-conducteurs sont à la base de l'électronique contemporaine. Plusieurs de leurs propriétés particulières sont utilisées pour créer la brique élémentaire de la logique électronique : le transistor ; mais aussi pour réaliser toute une série de dispositifs allant de la production lumineuse (les diodes électroluminescentes par exemple) aux capteurs thermiques... De ces propriétés particulières on peut retenir, entre autre, la capacité du semi-conducteur à se comporter soit comme un isolant, soit comme un conducteur selon différents facteurs ; où encore la possibilité d'introduire de façon contrôlée des espèces chimiques étrangères dans le matériau de façon à contrôler le nombre de porteurs de charge (c'est le dopage)...

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce, quels que soient les domaines d'applications considéré (micro-électronique, optoélectronique etc....).

Les semi-conducteurs I-VII sont des matériaux intéressants en optique non linéaire [1] et pour les recherches sur le confinement quantique des excitons [2].

Les halogénures de cuivre $Cu X$ ($X=Cl, Br, I$) cristallisent dans la structure zinc blende. Ils forment la dernière série des composés binaires du type ANB_{8-N} avec 4 électrons de valence par atome. Les halogénures cuivreux (I-VII) sont caractérisés par un grand gap (3.4eV) [3], une grande

valeur de la séparation spin-orbite (négative dans le cas de Cu Cl) [4], et une forte conductivité ionique aux températures élevées [5]. Dans l'échelle de Phillips, les composés I-VII possèdent une iconicité $f_i \sim 0.7$ proche de la valeur critique $f_c = 0.785$. Une des particularités des halogénures cuivreux réside dans la localisation, des niveaux p de l'halogène, au voisinage du niveau d du cuivre. Cette particularité conduit à une très grande hybridation entre les orbitales d et p des électrons, ce qui augmente de façon impressionnante le nombre d'électrons de valence de 8 à 18, et change de façon significative le comportement électronique de ces composés par rapport aux autres matériaux.

Le premier calcul de structure de bandes a été fait par Song [6] par la méthode des liaisons fortes. En se basant sur ces travaux, Khan [7] a calculé les bandes de conduction de Cu Cl. Des études similaires ont été entreprises ensuite par Calabresse [8]. Un calcul de liaison forte basé sur des résultats de photoémission fait par Goldmann et al [9] a été revu par Goldmann lui-même [10]. Les premiers calculs auto-cohérents concernant ces composés ont été réalisés par Zunger et Cohen [11], Kleinman et Medinck [12], ainsi que par Kunz et Weidman [13]. D'autres calculs analogues ont été réalisés en se basant sur la méthode des orbitales Muffin Tin Linéaire (LMTO) (Freeman et al [14] et Ves et al [15]). Récemment, un calcul du pseudo potentiel empirique a été fait par Zaoui et al [16] en développant les fonctions d'onde avec un grand nombre d'ondes planes afin de calculer la densité de charge électronique et l'ionicité, la structure de bandes et la densité d'états du Cu Cl (Ferhat et al [17]). Une description des états électroniques a été faite par la méthode des liaisons fortes afin de calculer les masses effectives des bandes de conduction et de valence (Ferhat et al [18]), et les constantes élastiques (Zaoui et al. [19]).

L'étude par diffraction neutronique des différentes phases des halogénures de cuivre sous hautes pressions a été réalisée par Hull et Keen [20]. Ils ont aussi analysé le comportement superionique de ces composés sous l'effet combiné de la pression et de la température [21-22]. Les mécanismes de la conduction ionique ont été également étudiés par Zheng-Johansson et al. [23], à l'aide de différentes méthodes de simulation. Toutefois, le modèle de potentiel qu'ils ont utilisé (potentiel à deux corps) surestimait la constante de diffusion des cations.

Il était donc intéressant d'étudier les propriétés électroniques (structure de bandes) densité de charge, densité d'états et masses effectives), structurales (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivé) et élastiques (constantes élastiques) de Cu Cl, Cu I par la méthode FP-LMTO associée à la GGA.

En effet, ce procédé de calcul n'avait pas encore été utilisé pour ces matériaux. Dans un premier cadre, nous discuterons en premier lieu une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Cette partie de ce mémoire est composée de deux chapitres (Théorie de la fonctionnelle de densité, La méthode de la FPLMTO).

La fabrication des alliages à base de ces semi-conducteurs a permis aussi l'obtention de propriétés physiques encore plus intéressantes et des applications très importantes, surtout dans le domaine de l'optoélectronique [24] et la thermoélectricité .

La recherche en physique s'exerce généralement suivant deux modes, théorique et expérimental. Les dernières décennies ont vu la simulation s'imposer comme une troisième approche. C'est grâce à la simulation [25], et la montée en puissance des ressources informatiques on a pu explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique.

L'avancement technologique dans les différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et de techniques de traitements de ces derniers. On peut en effet tout à fait créer dans l'ordinateur des empilements atomiques qui n'ont jamais été observés dans la nature et étudier leurs propriétés physiques, en commençant par leur stabilité.

Ces techniques sont en générale, basées sur des méthodes de calculs tel que la simulation numérique qui représente aux cotés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques, ou elle permet en effet la résolution approchée du problème mathématique qui ne peuvent pas être traité analytiquement. Ces techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières années sont nombreuses et en particulier, les méthodes Ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques les plus complexes. Parmi ces méthodes Ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLMTO) est l'une des plus précises actuellement.

Dans un premier cadre, nous discuterons en premier lieu une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Cette partie de ce mémoire est composée de deux chapitres (Théorie de la fonctionnelle de densité, La méthode de la FPLMTO). Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, les équations de Kohn et Sham et les différentes

Introduction

approximations utilisés, les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisés pour la détermination du potentiel d'échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Puis nous résumerons le principe de la méthode utilisés dans nos calculs, qui est La méthode de la FPLMTO. Le second cadre se base sur deux chapitres le troisième est consacré pour les matériaux utilisés et le quatrième résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

En fin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] D. Fröhlich, E. Mohler, and P. Wiesner, Phys. Rev. Lett. **26**, 554 (1971).
- [2] Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, Appl. Phys. Lett. **62**, 225 (1993).
- [3] M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) **81**, 9-47 (1963).
- [4] S. F. Lin, W. E. Spicer, Phys. Rev. B **14**, 4551 (1976).
- [5] J. B. Boyce and B. A. Huberman, Phys. Rep. **51**, 189 (1979).
- [6] K. Song, J. Phys. Chem. Solids **28**, 2003 (1967).
- [7] M. A. Khan, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2309 (1970).
- [8] E. Calabresse, and W. B. Fowler, Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 621 (1973).
- [9] A. Goldman, J. Tedja, N. J. Shyevchic and M. Cardona, Phys. Rev. B **10**, 4388 (1974).
- [10] A. Goldman, Phys. Stat. Sol (b) **81**, 9 (1977). A. Goldmann, D. Westphal, J. Phys. C, **16**, 1335(1982).
- [11] A. Zunger, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **20**, 1189 (1979).
- [12] L. Kleinman and Medinck, Phys. Rev. B **20**, 2487 (1979).
- [13] A. B. Kunz and R. S. Weidman, J. Phys. C **12**, L371 (1979).
- [14] A.J. Freeman, C.S. Wang, J. Jarlborg, M. Weinert, Wagner and C.W. Chu, J. Quant.Chem. **13**, 445 (1979).
- [15] S. Ves, D. Glötzel, M. Cardona and H. Overhof, Phys. Rev. B **24**, 3073 (1981).
- [16] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, M. Soltani, and B. Khelifa, Phys. Stat. Sol (b) **192**, 101(1995).
- [17] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, and B. Khelifa, Phys. Lett. A **216**, 187(1996).
- [18] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. P. Duffour, and B. Khelifa, Mat. Sci. And Eng. B **39**, 95 (1996).
- [19] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, and B. Khelifa, Phys. Lett. A **228**, 378 (1997).
- [20] S. Hull, and D. A. Keen, Phys. Rev. B **50**, 5868 (1994).
- [21] S. Hull, and D. A. Keen, J. Phys : Condens. Matter **8**, 6191 (1996).
- [22] D. A. Keen, S. Hull, W. Hayes, and N. J. G. Gardner, Phys. Rev Lett. **77**, 4914 (1996). Les halogénures de cuivre Cu X (X=Cl, Br, I) 122
- [23] J. X. M. Zheng-Johansson, I. Ebbsjö, and R. L. McGreevy, Solid State Ionics **82**, 115(1995).
- [24] A. Bouhamadou, Khenata, F. Zegrar, H. Beltache, A. H. Reshak “Ab-Initio study of structural, electronic, elastic and hight pressure properties of barium chalcogenides” computationnel matériaux Science,38,263-270, (2006).
- [25] le travail sur les clathrates a été initié par les expériences de C. Cros et M. Pouchard à l’ICMCB (Bordeaux) et d’A. San .Miguel et Mélinonau au LPMCEN (Lyon).L’auteur remercie Lucia Reining (Ecole polytechnique) et Andrea Dal Corso (SISSA. Trieste).

I-1 Introduction :

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi [1, 2, 3, 4], la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite de premiers principes. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recours à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques [5].

Au cours de ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les fondements sur lesquels repose la DFT, en discutant des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Les différentes implémentations possibles de la DFT seront décrites. Dans une deuxième partie, nous aborderons les concepts de la méthode de calcul utilisée dans notre travail, la méthode (FP-LMTO). Le potentiel self-consistent, utilisé dans cette méthode, est basé sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.2 -Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT :Density Functional Theory) [1] fournit une méthodologie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock.

Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importantes, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock qui requiert –notamment dans le cas des oxydes de métaux de transitions – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme cet aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudo potentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

1.2.1 Equation de Schrödinger :

L'Hamiltonien d'un système isolé de particules chargées correspond à la somme des énergies cinétiques de chaque particule, soit M noyaux et N électrons et des énergies potentielles d'interaction coulombienne entre toutes les particules. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad \text{I.1}$$

Avec :

- \hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- V_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit

$$H = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2}$$

Les termes contenant Δ_i représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'hamiltonien électronique suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{I.2}$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron (dernier terme de l'équation). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree [2] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \hat{V}_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [I.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante [3] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{I.3}$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{I.4}$$

Avec ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{TOTALE} L'énergie totale du système est alors donnée par

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad \text{I.5}$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad \text{I.6}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée. Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{I.7}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i \quad \text{I.8}$$

Le premier terme potentiel $W(\mathbf{r})$ d'équation (I.8) est issu directement du Hamiltonien.

Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (I.8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad \text{I.9}$$

Où:

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{I.10}$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (I.8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

I.2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [5,6] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [5] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de

calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

I.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [7]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E\rho_{fond} = F_{HK}\rho_{fond} + \int V_{en}(r) \rho(r) dr \quad \text{I.11}$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad \text{I.12}$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E\rho_{fond}(r) = \text{Min } E\rho \quad \text{I.13}$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad \text{I.14}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant .

I.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{eff}[\rho(r)]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.15}$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad \text{I.16}$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{I.17}$$

Dans cette expression (I.18) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{\text{HK}}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad \text{I.18}$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$\mathbf{E} \left\{ \begin{array}{l} H\psi_j = E\psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots \dots \dots d^3r_N |\psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad \text{I.19}$$

Par le problème plus simple.

$$\mathbf{E} \left\{ \begin{array}{l} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \end{array} \right. \quad \text{I.20}$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On résout une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations.

Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul.

Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

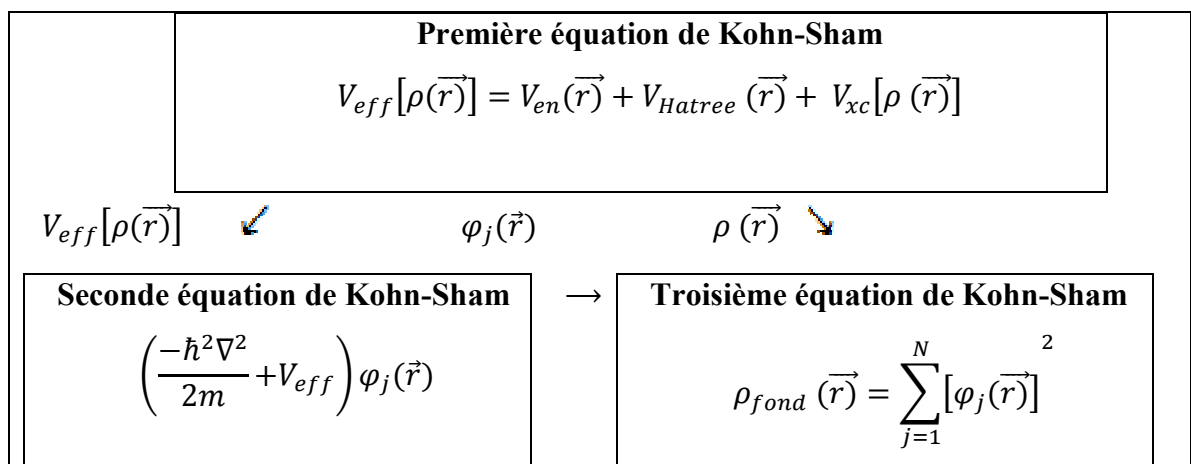


Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.2.4.3 Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou LDA [9] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [10,11]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{I.21}$$

Où : ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad \text{I.22}$$

Le terme d'échange $\epsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [12], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{I.23}$$

La partie corrélation $\epsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [13].

Aujourd'hui il existe dans la littérature des para métrisations, numériques ou analytiques de $\epsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [14] ou Perdew et al [15]. En utilisant la LDA (I.22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons

comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r}) d\vec{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [16,17], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [18].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [19] où il proposa la méthode $X\alpha$ comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i}\nabla_j^2+V_{en}+V_{Hartree}(\vec{r})+V_{x\alpha}^{LDA}(\vec{r})\right)\varphi_j(\vec{r})=\varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \quad \text{I.24}$$

Avec le potentiel local V_{xc} :

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.25}$$

Dans l'équation (I.26), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [20]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation $X\alpha$ était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode $X\alpha$ peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}}\int\rho(r)^{\frac{1}{3}}d\vec{r} \quad \text{I.26}$$

I.2.4.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même.

Si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad \text{I. 27}$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \text{I. 28}$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{I. 29}$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad \text{I. 30}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [21, 22]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23] de la construction est transparente et libre de paramètres.

I.2.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham (I-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad \text{I.31}$$

Où: les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ 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'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \epsilon_j S) C_j = 0 \quad \text{I.32}$$

Avec : H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{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.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad \text{I.33}$$

j représente la *jème* itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

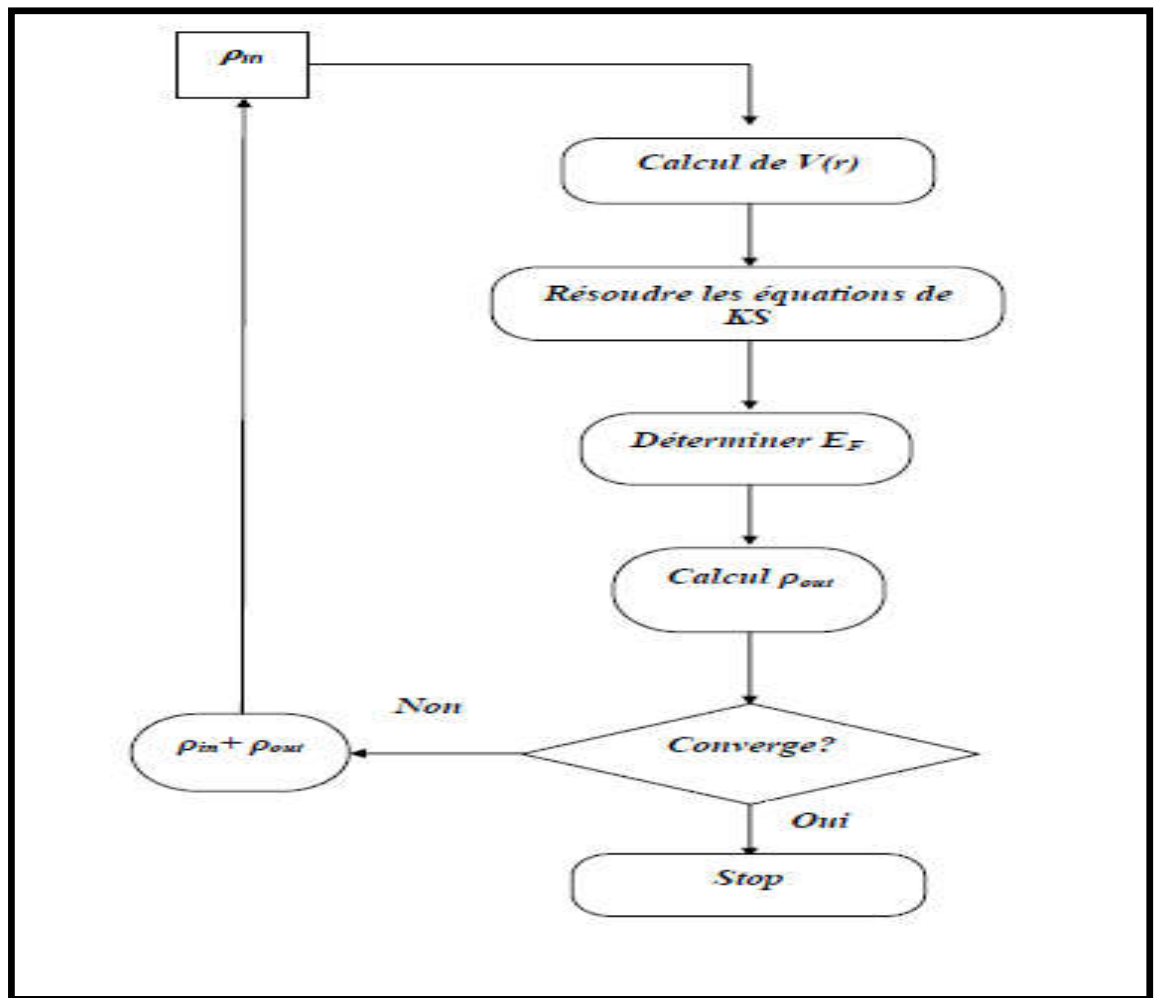


Figure I.2 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

Références bibliographiques

- [1] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France (2004).
- [2] R. Parr & W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, (1989).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physic.*, 84, 457, (1927).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89, (1928).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 (3B) : B864_B871, Nov 1964.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133_A1138, Nov 1965.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, (1964).
- [8] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* A1133, 140, (1965).
- [9] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, New York), (1985).
- [10] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098, (1988).
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671, (1992).
- [12] P. A. M. Dirac, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 23, 542, (1927).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [14] L. Hedin and B. I. Lindquist, *Explicit local exchange- correlation potential*, *J. Phys. C* 4, 2064, (1971).
- [15] J. P. Perdew and Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron- gaz correlation energy*, *Phys. Rev. B* 45, 13244, (1992).
- [16] A. Zunger and A. J. freeman, *Phys. Rev. B* 16, 2901, (1977).
- [17] A. Zunger and A. J. freeman, *Phys. Rev. B* 16, 4716, (1977).
- [18] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, *Calculated Electronic Properties Metal*, of Pergamon, New York (1978).
- [19] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385, (1951).
- [20] C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. *A premier in Density Fontanel Theories*. Spring, (2003).
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665–1668 (1985).
- [22] J. P. Perdew, *Physica B* 1, 172 (1991).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

II-1- Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, 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 (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, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, 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. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est 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 [2] 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 a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II-2. - Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{II.1}$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{II.2}$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad \text{II.3}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad \text{II.4}$$

et le problème de la valeur propre est M

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{L'k\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad \text{II.5}$$

II-3- Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{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 ε_{ν} . 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 : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ 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 potentiel), 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 potentiel) 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 :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad \text{II.6}$$

$$\text{Et } \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad \text{II.7}$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II-3.a- Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad \text{II.8}$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.9}$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{L'\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.10}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ 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 :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.11}$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.12}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad \text{II.13}$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad \text{II.14}$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \dot{H}_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.15}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.16}$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \dot{J}_{lk\tau} \right\} \quad \text{I.17}$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.18}$$

avec $W_{f,g} = S^2 \langle f | g \rangle$ et les coefficient $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\dot{\phi}_{lk\tau}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad \text{II.19}$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau}(r_\tau) \phi_{\nu lk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad \text{II.20}$$

II-4- Fonctions lisses de Hankel :

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 :

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

II-4.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [3,4] peut être prise de la figure (2.1) 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 (e^{-ikr}), spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

II-4.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [3,4] peut être prise de la figure (2.1) 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 (e^{-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 $e^{(-r^2/R_{sm}^2)}$ 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.

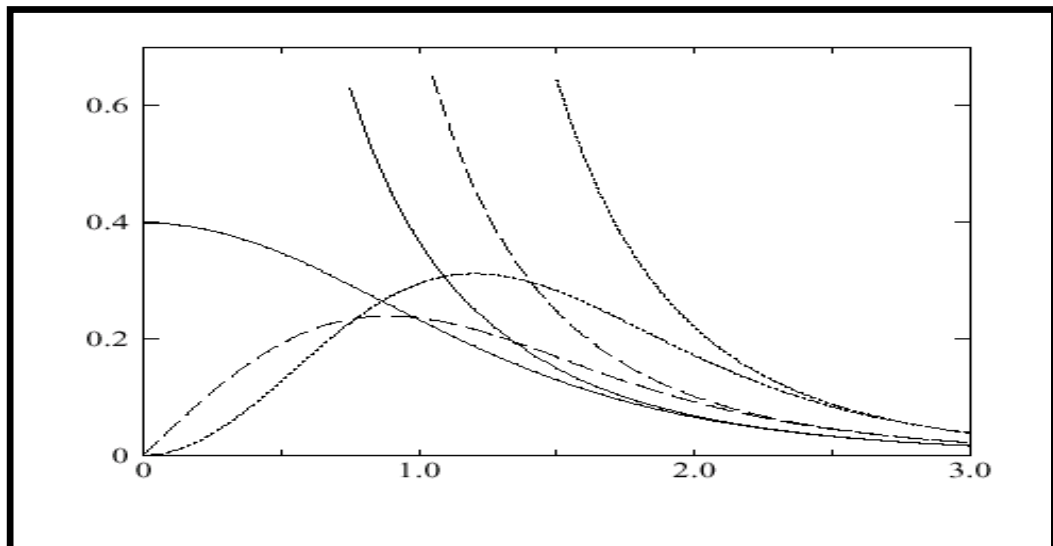


Figure II.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident.

Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^1 tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{1+1}$.

II-4.2- Formalisme 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 $r=|r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad \text{II.21}$$

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, $h_0(r)$ est 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 :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{II.22}$$

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, avec un lissage plus important, et se comporte comme une constante r^1 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 obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^1 Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_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 :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla) g_0(r) \quad \text{II.23}$$

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 [5].

II-4.3- 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 (II.2), 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 s p 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 :

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

II.24

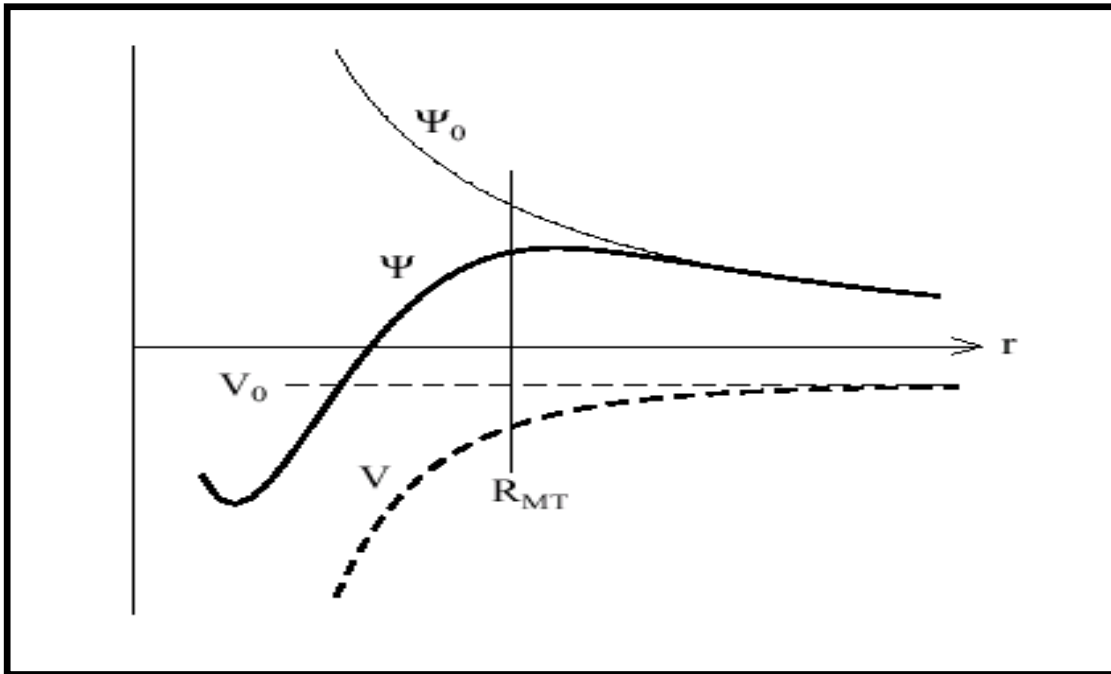


Figure II.2 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus.

Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel. 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'espace 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.

II-5- Augmentation 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 lisses « 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 [6], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour ressembler à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo

potentiel [5] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel 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 pseudo potentiel 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.

II-6- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.25}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.26}$$

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 :

$$H_{LK\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{LK\tau}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.27}$$

$$O_{LK\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{LK\tau}^k \left\| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.28}$$

II-.7- 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 :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II.29}$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad \text{II.30}$$

Où

$$[\delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad \text{II.31}$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad \text{II.32}$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} \quad \text{II.33}$$

II-8- Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (3.4) 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.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad \text{II.34}$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad \text{II.35}$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients vibrationnels 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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'k'} S_{L'\tau}^K(k) A_{L'k'\tau}^{K\lambda} \quad \text{II.36}$$

II-9- 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.

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{L''} Y_{L''} \left(\hat{r}_\tau \right) \quad \text{II.37}$$

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 vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'kLk}^{(i)} = \sum_{K\lambda} 2 f_{K\lambda} A_{L'k\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad \text{II.38}$$

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

$$T_{lmklk}^{(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l*}(\gamma) \tilde{T}_{lm_1 k l m_2 k}^{\tilde{g}^{-1}(i)} U_{m_2 m_2}^l(\gamma) \quad \text{II.39}$$

II-10- Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad \text{II.40}$$

qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad \text{II.41}$$

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

$$Y_L^*(\hat{r})Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{LL}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad \text{II.42}$$

Où

$$C_{LL}^{L''} = \int_S Y_L(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{II.43}$$

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 :

$$C_{l'm'l m}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'l m}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{l m l m'}^{l''m-m'} \quad \text{II.44}$$

II-11- 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 (2.3).

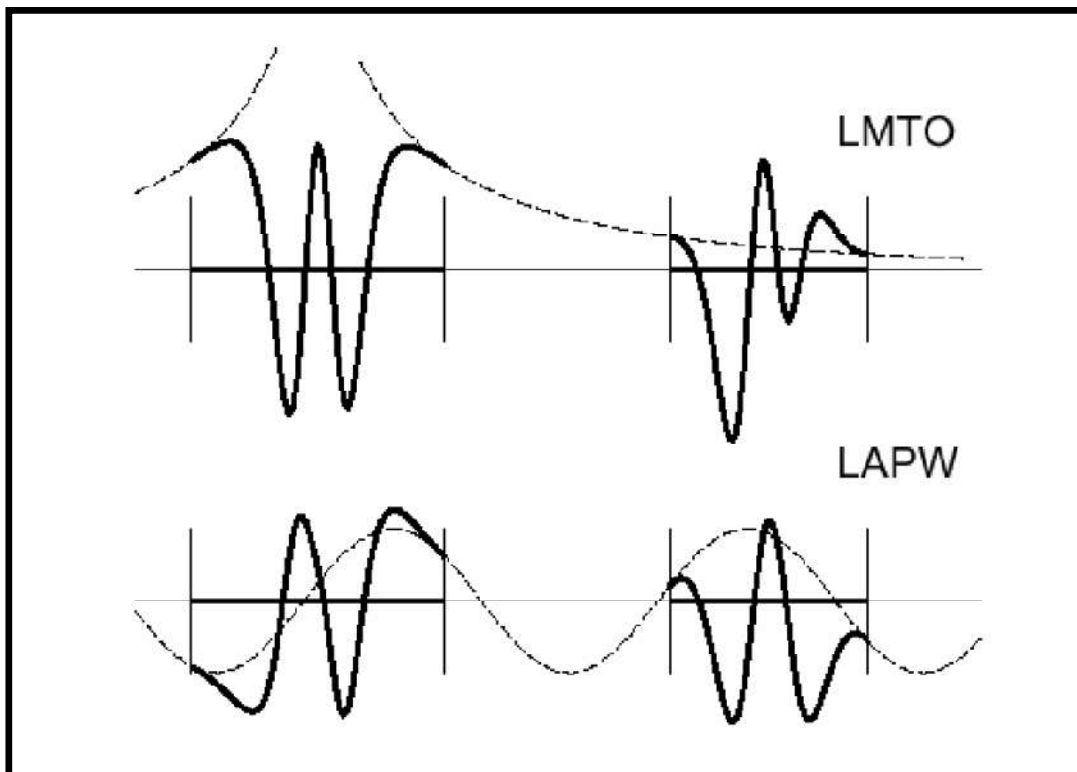


Figure II.3 : Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW). Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse

II-12- 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 :

Chapitre –II- La méthode de la FP-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 devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième 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 les 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 pseudo potentiel 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

Chapitre –II- La méthode de la FP-LMTO

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.

Références bibliographiques

- [1] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev, 136:B864, 1964.
- [2] K.B Wong, M. A. Gell, D. Ninno, J. phys C19, 53(1986).
- [3] R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B30, 678 (1984).
- [4] S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982)
- [5] Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).
- [6] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

III .1- Introduction

Un des buts primaire de la recherche en physique des matériaux et le développement et l'amélioration des matériaux aux propriétés nouvelles. Les matériaux semi-conducteurs ont pu révolutionner les industries .où l'on a constaté que les semi-conducteurs pouvaient augmenter l'efficacité des dispositifs à des valeurs qui permettent leurs utilisations pratiques dans des applications spécialisés dans lesquelles la fiabilité est plus importante que l'intérêt économique.

III.2- Les principales structures étudiées :

Les semi-conducteurs I-VII peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : la structure cubique du type sphalérite et la structure du type Na Cl. Ces structures se caractérisent toutes les deux par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante. Elles peuvent aussi former différents poly types de structures analogues, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées des sphalérites Zinc Blende et de Na Cl.

III.2.1. Structure Na Cl :

Pour la structure Na Cl, cette structure est formée par un réseau F d'ions Na^+ et un réseau F d'ions Cl^- décalé de $a/2$ (1/2, 0,0).

La coordination des ions Na^+ est 6 : chaque cation est au centre d'un octaèdre d'ions Cl^- .

Chaque octaèdre est lié par tous ses sommets à un autre octaèdre. On trouve bien le motif formulaire si on exprime l'entourage d'un ion Na^+ , chaque ion Cl^- est commun à 6 octaèdres.

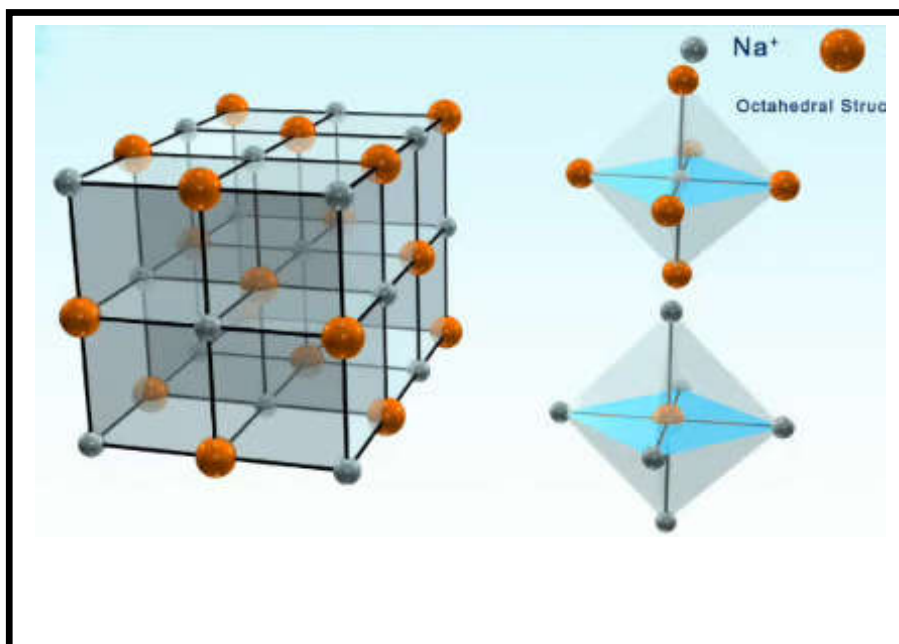


Figure (III. 1) : structure cristalline Na Cl (B1)

III.2.2- Structure Zinc-Blende :

La structure cubique Zinc-Blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique.

Les coordonnées des atomes de Zn sont (0, 0,0).

Les coordonnées des atomes de S sont (1/4 ,1/4,1/4)

Le réseau est cfc avec 4 molécules de $Z_n S$ par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposés, disposés au sommet d'un tétraèdre régulier. Le groupe d'espace est $F43m(Td^2)$, l'étude dans cette structure n'est basée que sur le paramètre de maille a , d'où le calcul du volume de la cellule unitaire $V=a^3/4$.

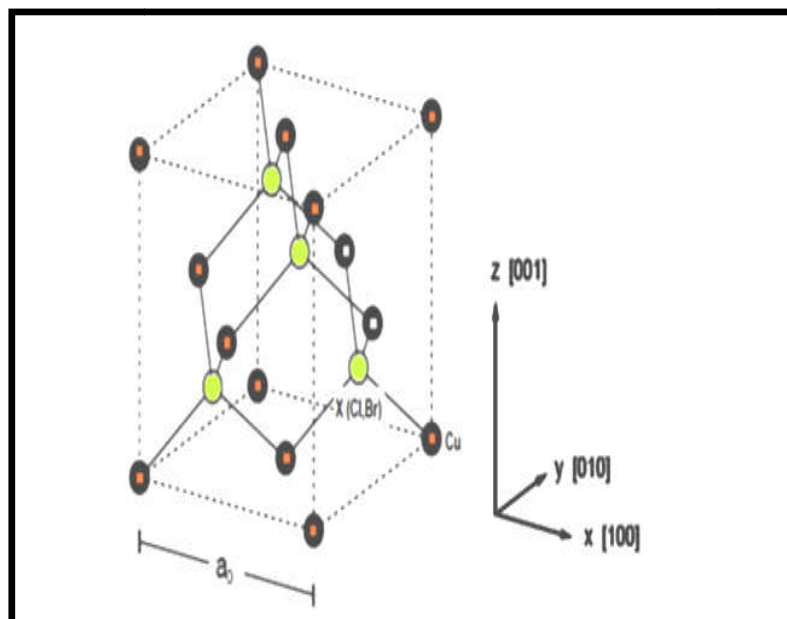
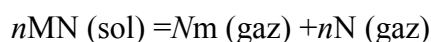


Figure (III.2) : structure cristalline zinc Blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre.

III.3-Propriétés physiques et physico-chimiques des composés I-VII:

Les composés I-VII se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites ceci est du à la différence des propriétés de leurs éléments constituant ; ces matériaux se dissocient par augmentation de température selon l'équation d'équilibre générale :



Des recherches [17] ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atomes et de molécules des éléments constituant, et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée des molécules diatomiques [18]. Les pressions de vapeur partielles des constituants M(I) et N(VII) sont reliées entre elles par l'équation :

$$K_p = P_M^n P_N^n$$

Où K_p est la constante d'équilibre de la réaction.

Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite.

Quant à la bande de valence Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

III.3.2. Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde k . dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de k : on dit que le semi-conducteur est un gap direct.

Si ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de k différentes : on dit que le semi-conducteur est un gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

III.3.3 Transition inter bandes :

Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phono) [22].

- Les transitions directes ou verticales :

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de k que le maximum de la bande de valence (figure III.4.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de k , car le photon absorbé a un vecteur d'onde.

Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs I-VII.

- Les transitions indirectes :

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (figure III.4.b).

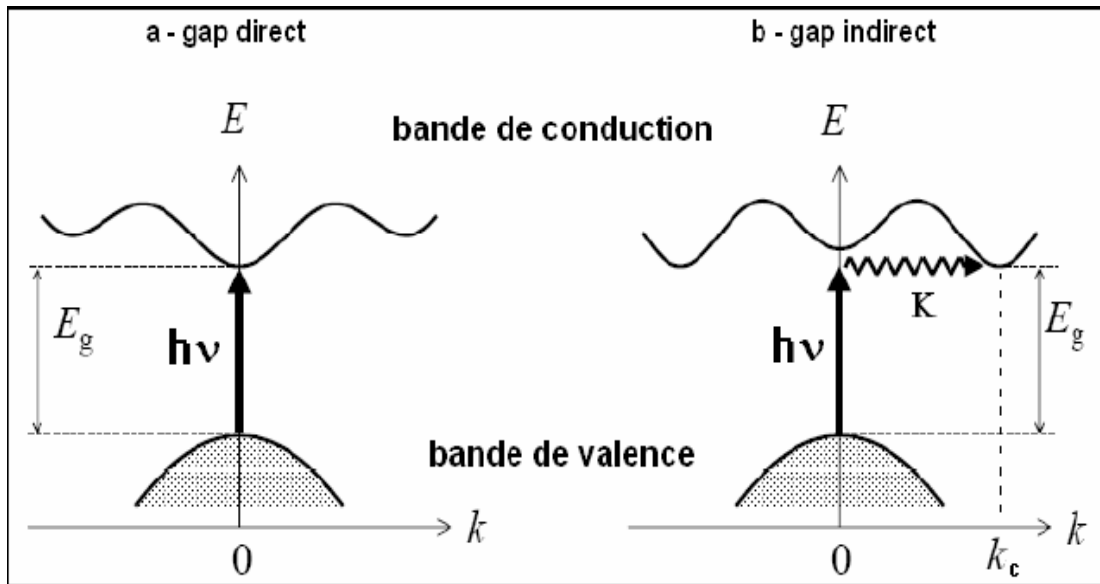


Figure III.4 : Transition inter bandes a) directe b) indirecte.

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde ; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon.

Si un phonon de vecteur d'onde k et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k} \text{ (Photon)} = k_c + \vec{k} \sim 0$$

Et

$$h\nu_e - E_p = E_g \text{ (émission de phonon d'énergie } E_p = h\nu) \text{ ou}$$

$$h\nu_a + E_p = E_g \text{ (absorption de phonon)}$$

L'énergie du phonon, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron, un trou et un phonon ; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

Les semi-conducteurs I-VII sont à gap direct [23] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

C'est en particulier dans l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure que les tellures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de CuCl et les diodes lasers jaunes-vertes à base de CuI sont des exemples de luminescence dans le visible [24].

III.4. Détail de calcul :

Les calculs ont été effectués à l'aide le logiciel (Mstudio Mindlab 5.0). La maille est divisées en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle situé entre les sphères (IR), située entre les sphères, utilise une base plus complète que d'autre programmes conçu pour le même objectif, dans les régions (IR), les fonctions de base sont présentées par des série de Fourier. L'intérieur de la sphère (MT), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Le code permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de band électronique, densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1], dans la version LDA (approximation de la densité locale) , et dans sa version GGA(approximation du gradient généralisé) . Pour déterminer le potentiel d'échange de corrélation, nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrisée par Perdew-Wang [2].

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle.

Dans nos calculs, la première étape consiste à déterminer l'énergie du cut off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_{tot} et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'effectuée l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

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

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

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad \text{III.2}$$

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

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad \text{III.3}$$

Où $E(eV)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

III.5- Propriétés structurales des composés binaires dans la Structure (Z-B)

III.5.1 - Les Propriétés Structurales Cu Cl :

La première partie 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.

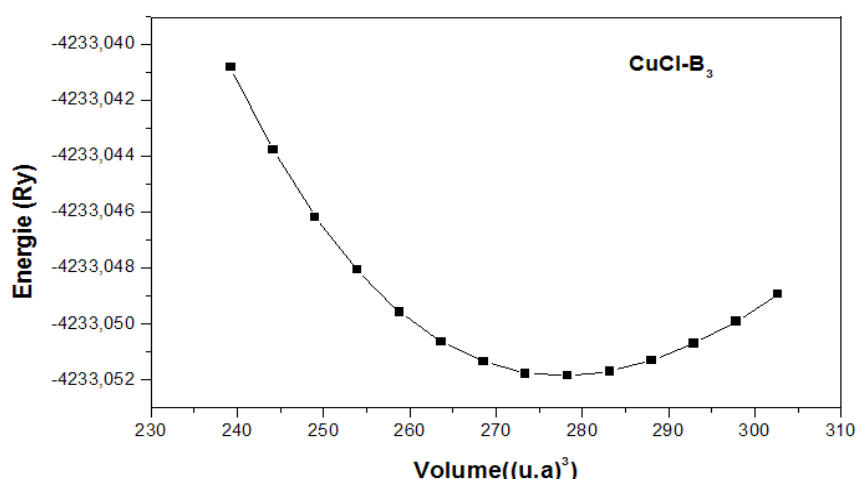
La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés dans les phases Zinc-blende (B3), *Na Cl* (B1), en calculant l'énergie totale en fonction du volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [3].

La convergence de l'énergie cinétique de l'ensemble d'ondes planes est assurée pour une valeur de 188.4132 R y. 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 (III-1).

	Zinc Blende	Na Cl
PW	12050	6566
RM (u .a)	Cu 2.197	Cu 2.562
	Cl 2.287	Cl 2.562
E_{cutt} total (Ry)	188.4132	127.3880

Tableau III.1 : Paramètres constitutifs des composés binaires CuCl utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO (1 u.a = 0.529177 Å et 1Ry =13.605814 eV).

Nous avons illustré la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure zinc blende en utilisant l'approche de la GGA, dans la figure(III.3)



Figure(III.5) : Variation de l'énergie totale du composé binaire Cu Cl (Zinc blende) en Fonction du volume, en utilisant la GGA.

Nous avons calculé le pas du réseau a_0 , à l'équilibre qui est de 5.481\AA , le module de compressibilité B_0 égale à 45.58 Gpa , et sa dérivée B'_0 égale à 4.7038 . Nos résultats sont comparés à l'autres et sont représentés dans le tableau (III -2) et qui sont en bon accord.

	Paramètre du Réseau $a_0 (\text{\AA})$	Module de Compressibilité $B_0(\text{Gpa})$	B'_0
Nos calculs	5.481	45.58	4.7038
Expérimentales	5.424[15]	39.8 [24]	4 [15]
		38.1 [15]	
Autres calculs	5.2578 [4]	68.993[4]	5 .0751 [4]
	5.4200 [5]	38.1 [5]	4[5]
	5.2460 [6]	48.38 [7]	5.142[6]
	5.4550 [7]	49[8]	5.196[7]
	5.4440 [8]	54.5 [9]	5.17 [8]

Tableau(III.2) : Propriétés statiques du composé binaire Cu Cl (Zinc blende).

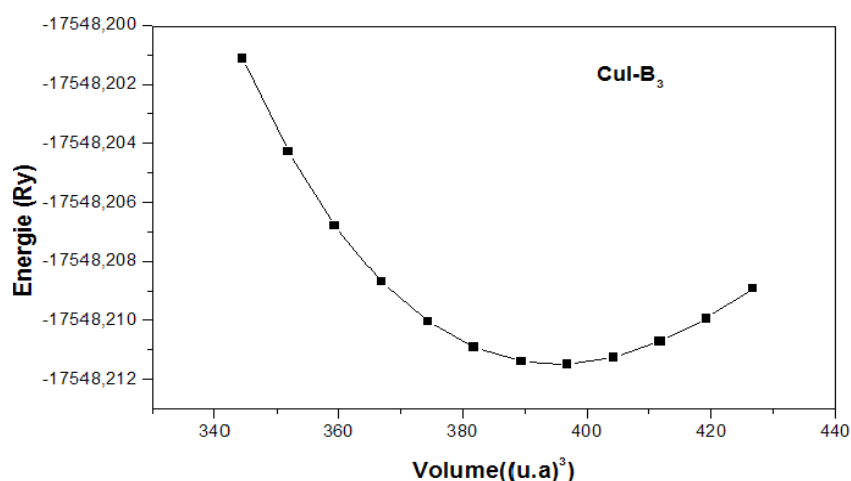
III.5.2 - Les Propriétés Structurales Cu I :

Nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier le binaire Cu Cl. Ces calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (III.3) contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence, les nombres d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT).

	Zinc Blende	Na Cl
PW	9984	6566
	Cu 2.268	Cu 2.678
RM (u .a)		
	I 2.773	I 3.143
E_{cutt} total (Ry)	188.4132	102.2532

Tableau III.3 : Paramètres constitutifs des composés binaires CuI utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

Nous avons illustré la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure zinc blende en utilisant l'approche de la GGA, dans la figure(III.4).



Figure(III.6) : Variation de l'énergie totale du composé binaire Cu I (Zinc blende) en Fonction du volume, en utilisant la GGA.

Nous avons calculé le pas du réseau a_0 à l'équilibre égale à 6.1617\AA , le module de compressibilité B_0 égale à 37.296 GPa , et sa dérivée B'_0 égale à 4.4807 . Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.4). Il sont comparés avec d'autres résultats théoriques, qui sont en très bon accord avec nos calculs.

	Paramètre du Réseau $a_0 (\text{\AA})$	Module de Compressibilité $B_0 \text{ Gpa}$	B'_0
Nos calculs	6.1617	37.296	4.4807
Expérimentales	6.054 [15]	36.6 [15]	4 [15]
		31[17]	
Autres calculs	5.94 [4]	36.6 [5]	4.737[6]
	6.054[5]	58.483[6]	4.704[7]
	6.097[7]	39.447[7]	4.695[8]
	5.885[6]	39.7 [8]	4.82 [4]
	6.082[8]	52.07 [4]	

Tableau (III-4) : Propriétés statiques du composé binaire Cu I (Structure B_3).

III.6-Les Propriétés Électroniques des composés binaires Cu Cl et Cu I :

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques obtenus dans la partie précédente. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. Les figures (III-6, III-7) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin dans la structure Zinc blende en utilisant l'approche de la GGA pour les deux binaires Cu Cl et Cu I. On remarque que le binaire Cu Cl présente un gap direct au point Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) avec une valeur de 0.602 eV et un gap indirect au point x ($\Gamma \rightarrow x$) d'une valeur de 3.54 eV et le binaire Cu I présente un gap direct au point Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) avec une valeur de 1.03 eV et un gap indirect au point x ($\Gamma \rightarrow x$) d'une valeur de 2.82 eV.

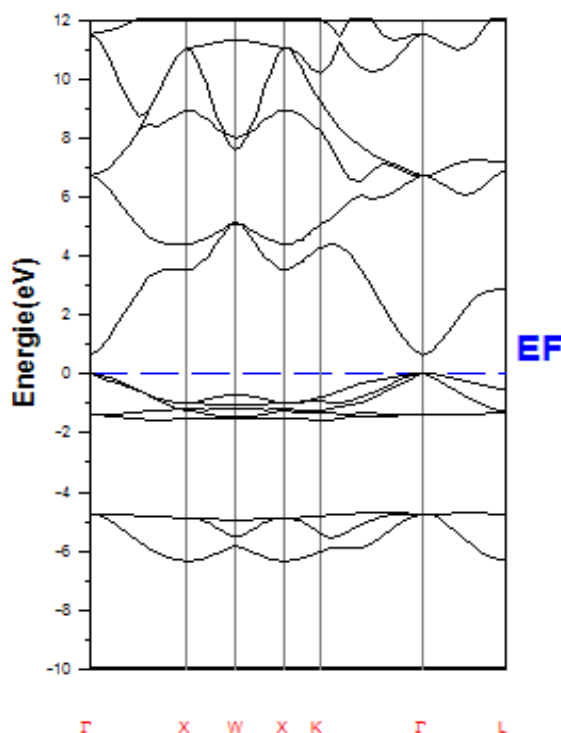


Figure (III .7) : Structure de bandes du composé binaire Cu Cl (Zinc blende).

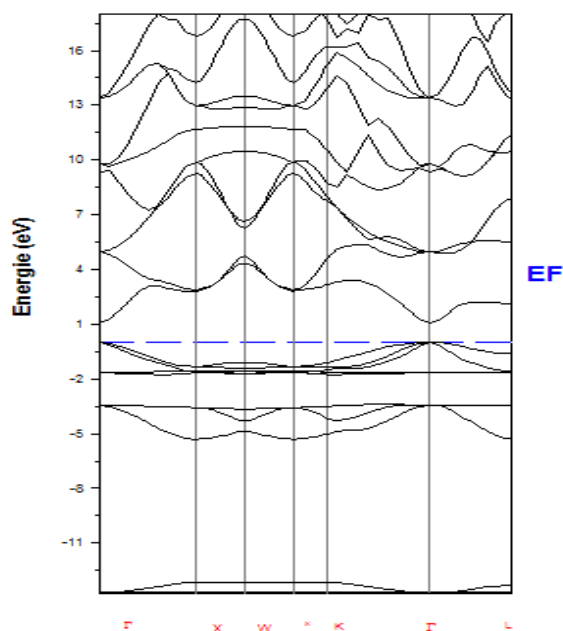


Figure (III .8) : Structure de bandes du composé binaire Cu I (Zinc blende).

Dans les tableaux (III-5, III-6) Ces valeurs sont comparées avec d'autres qui sont en bon accord.

	E_G^F	E_X^F	E_L^F
Nos calculs	0.602440	3.544785	2.905697
Expérimentale	3.40 [25] 3.17 [26]		
Autres calculs	0.509[7] 0.538[4] 2.880[16] 0.5 0[16]	3.481[23]	3.470 [7] 2.850 [23]

Tableau (III. 5) : Valeurs des énergies des bandes interdites du semi conducteur Cu Cl de la phase Zinc-blende, calculées avec la GGA.

	E_{Γ}^f	E_X^f	E_L^f
Nos calculs	1.032972	2.82826	2.128727
Expérimentale	2.95 [26] 3.30 [27]		
Autres calculs	1.07 [23] 1.11 [16]	2.757 [23] 2.450[16]	2.152 [23] 2.125[16]

Tableau (III. 6) : Valeurs des énergies des bandes interdites du semi-conducteur Cu I de la phase Zinc blende, calculées avec la GGA.

References bibliographiques

- [1] For a rievew, “see Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas” (eds.Lunqvist,S. and march,S.H.).Plenum, New York, (1983).
- [2] Perdew JP,Wang Y. Phys Rev B (1992).46:12947.
- [3] F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA,Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [4] F. Badi, S. Louhibi, M.R. Aced, N. Mehnane, N. Sekkal (thèse propriétés structurale et électronique de Cu Cl- Cu I-Cu Br.
- [5] S. Hull, D. A Keem, Phy. Rev. B 50 (1994) 5868.
- [6] J.C Marini , B. Steb , E. Kartheuser , Phy . Rev . B 50 (1994) 14302.
- [7] B. Amerani, T. Ben messabih, M , Tahiri , I. Chihoub , S. Hiadsi , F. Hamdache, physica B381 (2006)179.
- [8] Ali Zaoui , Fouad El Hadj Hassan, philos. Mag . B 82 (1944) 5390.
- [9] G.J. Piermarini , F.A.Jayarman , T.H. Gaballe, G.W. Hulle, Solide State Commun 32 (1979) 275.
- [10] S.Hull, D. Keen , phys . Rev . B 50 (1994) 5868.
- [11] H.C. Hsueh ,J. R . Maclean , G. Y. Guo, M ,H .Lee,S.J.Clark G.J. Ackland, J. Crain phys Rev . B 51 (1995) 12216.
- [12] M .Hoffman,S.Hull,D.A.Keen,phy.Rev.B51 (1995)12022.
- [13] Ali Zaoui , Fouad El Hadj Hassan ,philos . Mag . B 7 (2002) 791
- [24] D.Westphal, A. Goldman, J. Phys.C 15(1982)6661.
- [15] S.Ves, D.Glotzel, M. Cardona, H.Overhof, Phy.Rev .B 24 (1981)3073, H.Muller, S.Ves, H.D.Hochheimer, M. Cardona, A.Jayaraman, Phy.Rev. B 22 (1980)1052.
- [16] J.G. Gross, S. Lewonczuk, M.A.Khan, J.Rengeissen, Solid State Commun. 36(1980) 907.
- [17] X.L. Saldana, C. Vasquez-Lopez, A. Zehe, H. Navarro, R. Triboulet, Appl. Phys. Lett. 39, 433 (1981).
- [18] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, 1996.
- [19] Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, Appl. Phys. Lett. **62**, 225 (1993).
- [20] R.R. Galazka, J. Cryst. Growth 72, 364 (1985).

[21] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).

[22] C. Kittel. Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).

[23] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).

[24] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).

IV- Propriétés structurales et électroniques de l'alliage :

IV-1- Introduction :

Les inconvénients de ces matériaux proviennent d'un manque de flexibilité du gap et de la fragilité du réseau cristallin liée au caractère ionique des liaisons (particulièrement dans les matériaux (I-VII). L'alternative est d'explorer des composés semi-conducteurs mixtes de type $A_xB_{1-x}C$ (les atomes A et B sont en substitution sur le même site), le but étant de développer des alliages plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface. Très récemment, un grand soin a été pris de ne combiner que des composés parents de même nature (électronégativité, structure de bandes) pour éviter la dégradation des propriétés Optoélectroniques telle que la transition d'un gap direct vers gap indirect. du point de vue expérimental les spectroscopies optoélectroniques (photoluminescence et diffraction de rayons X) ne permettent pas de donner une information à l'ordre local, c'est-à-dire à l'échelle de la liaison. Par contre l'identification d'un contraste d'ordre mécanique est obtenue par spectroscopie vibrationnelle, de type infrarouge et diffusion Raman, car ces techniques sont directement les spectres de phonons qui matérialisent les liaisons chimiques A-C et B-C. Des études expérimentales et théoriques sur les propriétés Raman dans les cristaux semi-conducteurs mixtes $A_xB_{1-x}C$ sont rapportées dans la littérature. Certainement la façon la plus simple d'entamer le problème est d'écrire les composés mixtes selon l'approximation du cristal virtuel (VCA) [1] où les propriétés physiques sont moyennées. L'alliage est considéré comme un pseudo-binaire ordonné pour lequel l'approximation du cristal virtuel (VCA) fait abstraction du désordre d'alliage.

IV.2- Méthode de calcul l'alliage ternaire $\text{Cu Cl}_{1-x}\text{I}_x$:

Pour étudier notre alliage, nous avons utilisé la méthode développée par Zunger [2-3] 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 (2x2x2) cubique contenant huit atomes.

L'origine du terme non linéaire dans la dépendance en composition du gap fondamental observé pour les semi-conducteurs de type $A_{1-x}B_xC$, a fait l'objet de nombreux travaux. Il est clairement apparu sur le plan expérimental et théorique que l'écart à la dépendance linéaire résultant de l'approximation du cristal virtuel (VCA) [1] devrait être corrigé par un terme quadratique ayant pour coefficient le paramètre de désordre b voir relation (IV.1). La variation de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x a été mise sous

la forme générale :

$$E_g(x) = x E_{BC}(a_{BC}) + (1-x) E_{AC}(a_{AC}) - b x (1-x) \quad \text{IV-1}$$

Afin de déterminer l'origine du phénomène de désordre, Bernard et Zunger [4] ont décomposé ce paramètre en trois termes reflétant la contribution de la déformation volumique, du transfert de charge, et de la relaxation structurale à une concentration fixée. Pour une concentration donnée l'alliage ternaire $\text{Cu Cl}_{1-x}\text{I}_x$ peut être représenté par la réaction formelle dans le cas général :

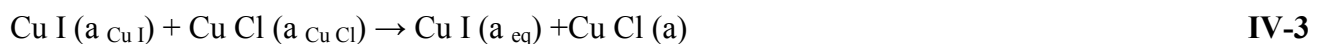


Où, a_{AC} et a_{BC} sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et BC , a_{eq} le pas du réseau d'équilibre de l'alliage pour une constante x donnée. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de BC comprimé. Le pas du réseau a de l'alliage devient une fonction de x . Les différentes contributions au paramètre de désordre b du gap sont attribuées à plusieurs facteurs.

Premièrement, à une déformation volumique (b_{VD}), qui représente le changement de la valeur du gap des matériaux parents Cu I et Cu Cl dont le premier a subi une compression et dont le second a subi une dilatation.

Ce changement modifie les valeurs de leurs paramètres de réseau respectifs par rapport à l'équilibre à une valeur intermédiaire égale à celle de l'alliage dans son état fondamental

$a_{eq} = a(x)$. Cette contribution est représentée par la réaction :



La valeur de b_{VD} qui en résulte est :

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x} \quad \text{IV-4}$$

En second lieu, au transfert de charge (b_{CE}), qui représente le changement de la valeur du gap relatif au mélange des deux constituants, préparés à volume commun (correspondant à $a_{eq} = a(x)$), sans tenir compte d'aucune relaxation structurale. La réaction représentative est :



Ce terme inclut les effets du transfert de charge par rapport aux liaisons atomiques des composés parents ; la contribution de cet effet au paramètre de désordre est :

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \quad \text{IV-6}$$

Finalement, à la relaxation structurale (b_{SR}), décrite par la réaction:



Cette contribution représente le changement de la valeur du gap provoqué par la relaxation géométrique du système. Ce terme tient compte de l'interaction inter-bandes due à la relaxation atomique, tel que :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad \text{IV-8}$$

L'addition de ces trois contributions correspond à la valeur totale du paramètre de désordre optique b .

$$b = B_{VD} + B_{CE} + B_{SR} \quad \text{IV-9}$$

Tous les termes dans l'équation b 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 pas du réseau des composés AC et BC , ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation (IV-2), ce qui équivalent à l'application de la loi de Vegard [5]

IV-3. Propriétés structurales :

Nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$. Ces calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (IV-1) contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff), les nombres d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère Muffin Tin (RMT).

	PW	Cutoff (Ry)	RMT (u.a)		
			Cu	Cl	I
$\text{Cu Cl}_{0.75}\text{I}_{0.25}$	65266	211.1487	2.106	2.574	2.574
$\text{Cu Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$	65266	198.3895	2.173	2.655	2.655
$\text{Cu Cl}_{0.25}\text{I}_{0.75}$	65266	189.1345	2.72	2.72	2.72

Tableau (IV-1) : Paramètres constitutifs de l'alliage $\text{Cu Cl}_{1-x}\text{I}_x$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

Les résultats sont donnés dans le tableau (IV-2). La valeur du pas du réseau pour la concentration $x=0.5$ de la l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ est de 5.9015\AA , le module de rigidité de l'ordre 37.88 GPa et d'une dérivée de 4.9713 .

	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B_0'
$\text{Cu Cl}_{0.75}\text{I}_{0.25}$	5.7204	40.404	4.8279
$\text{Cu Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$	5.9015	37.88	4.9713
$\text{Cu Cl}_{0.25}\text{I}_{0.75}$	6.0441	36.112	5.2173

Tableau (IV.2) : Propriétés statiques du $\text{Cu Cl}_{1-x}\text{I}_x$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé B_0' .

Les figures (IV-1) (IV-2) (IV-3) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ pour les concentrations $x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' .

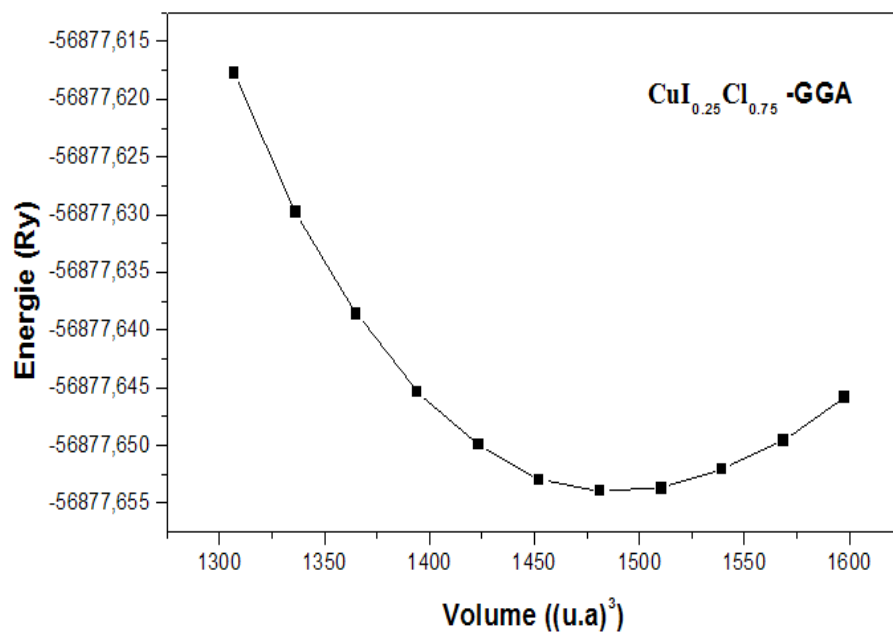


Figure (IV-1) : Variation de l'énergie totale du $\text{CuI}_{0.25}\text{Cl}_{0.75}$ dans la structure B3 (Z-Blende), en fonction du volume

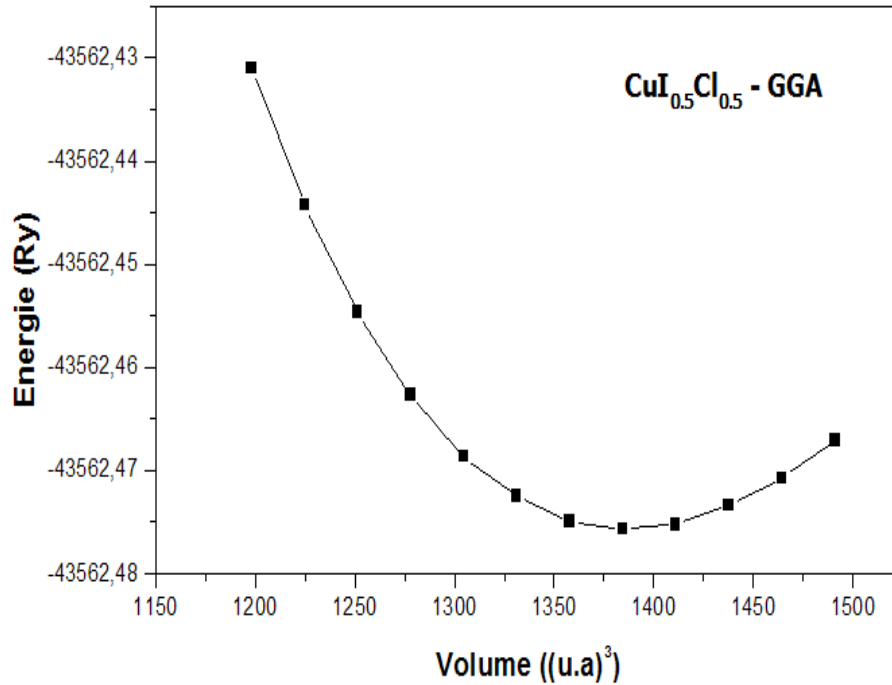


Figure (IV-2) : Variation de l'énergie totale du $\text{CuI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ dans la structure B3 (Z-Blende), en fonction du volume.

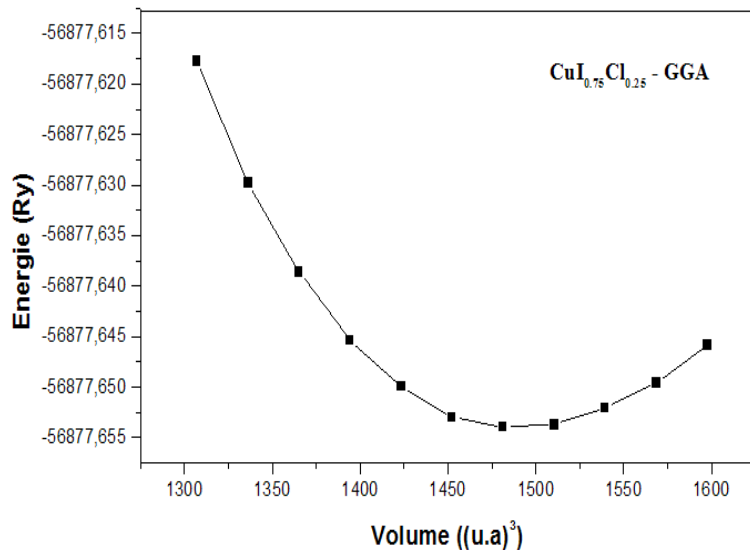


Figure (IV-3): Variation de l'énergie totale du $\text{CuI}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$ dans la structure B3 (Z-Blende), en fonction du volume.

La figure (IV-4) représente la variation du paramètre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ en fonction de la concentration x . Ces valeurs ont été obtenues en considérant les différentes configurations utilisées pour chaque concentration. En examinant cette courbe il apparaît clairement que nos valeurs calculées sont très proches de celle prédites par la loi de Végard [5].

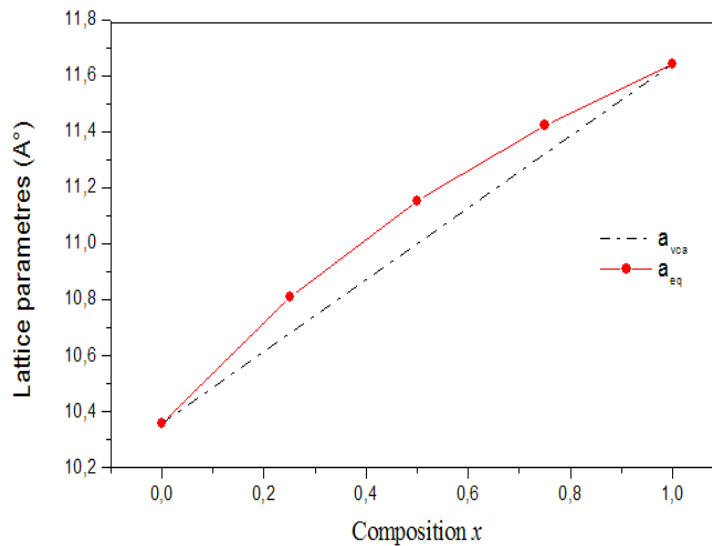


Figure (IV-4) : Variation du paramètre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ en fonction de la concentration x (FP-LMTO +GGA).

La figure (IV-5) représente la variation de module de compressibilité B_0 à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ en fonction de la concentration x comparé à l'approximation du cristal virtuel VCA.

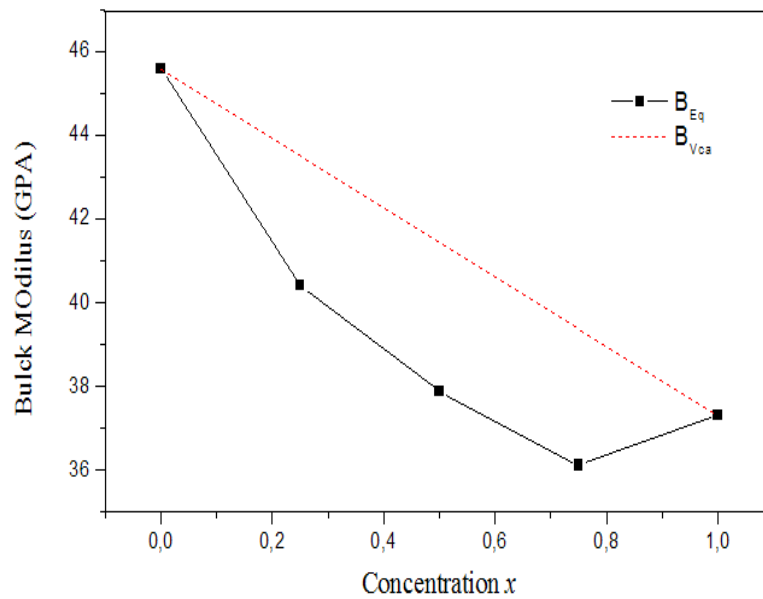


Figure (IV-5) : Variation du module de compressibilité B_0 à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ en fonction de la concentration x -FP-LMTO+GGA).

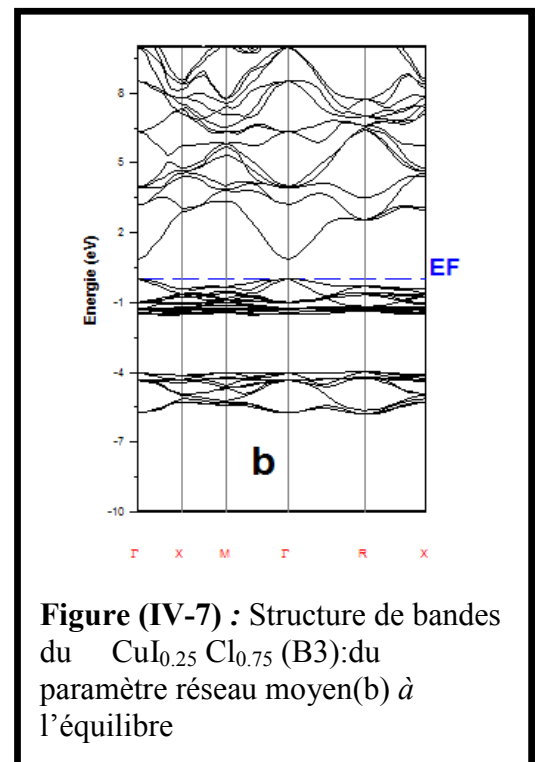
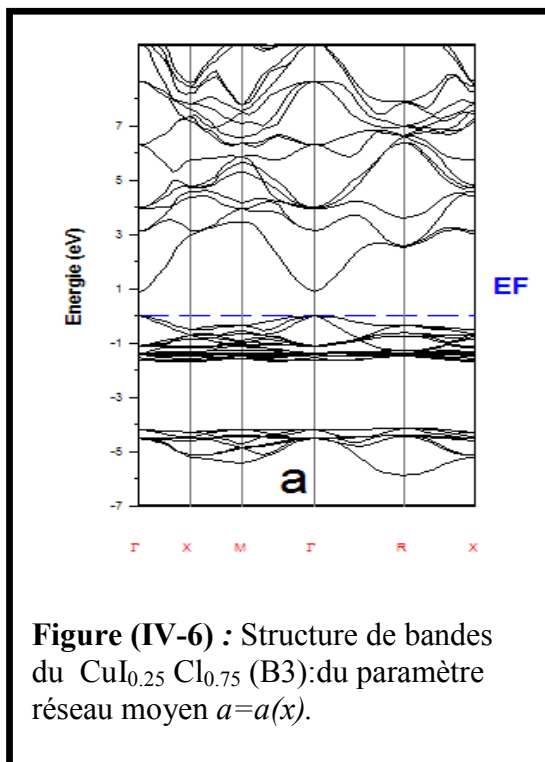
IV-4. Propriétés électroniques :

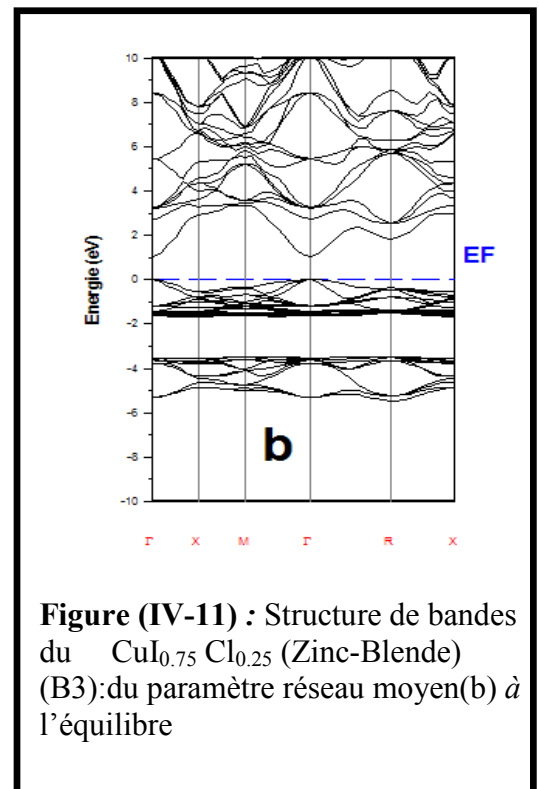
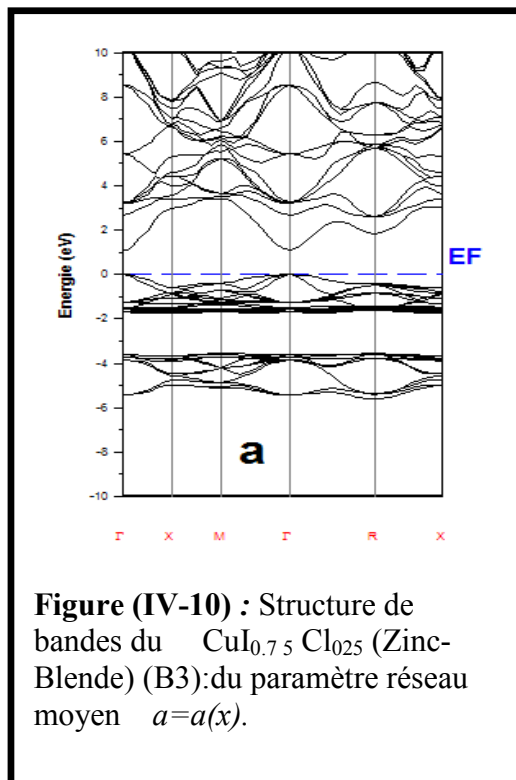
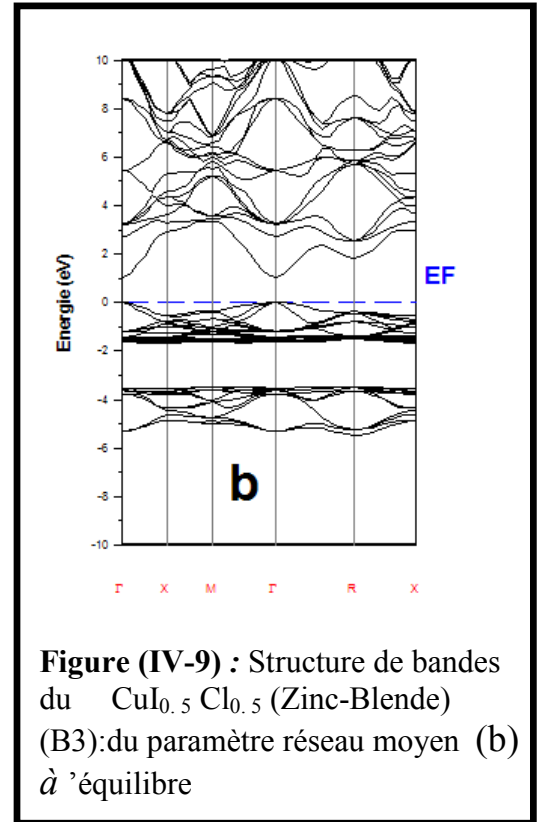
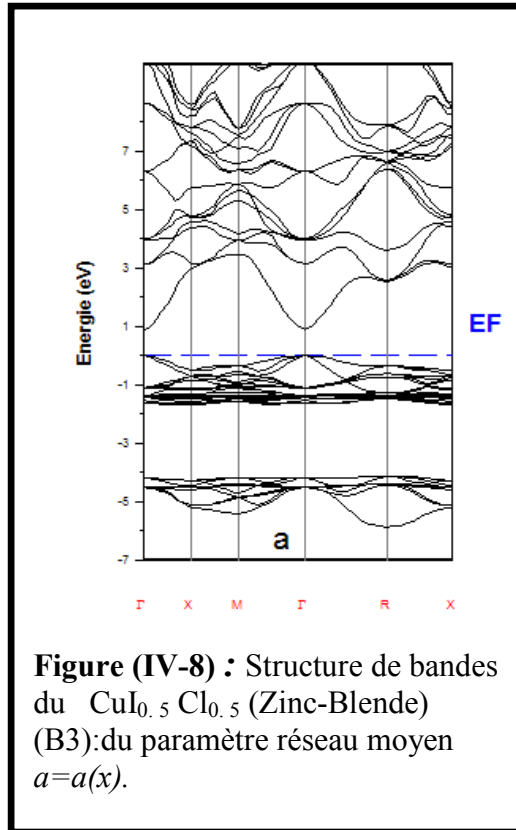
Afin de déterminer le paramètre de désordre optique (Paramètre de désordre) et son origine de $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$, nous avons tracé la structure de bandes à l'équilibre à un paramètre du réseau moyen $a(x)$ dans la phase Zinc-Blende B3. Les résultats sont donnés dans le tableau (IV-3) montrent que l'alliage $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$ possède un gap direct $E(\Gamma-\Gamma)$ et un gap indirect $E(\Gamma-X)$ avec un minimum de la bande de conduction au point Γ et un maximum de la bande de valence au point X.

	$\text{CuI}_{0.25}\text{Cl}_{0.75}$	$\text{CuI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	$\text{CuI}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$
E_{Γ}^{Γ} (eV)	0.854305	0.924562	1.070086
E_{X}^{Γ} (eV)	2.908797	2.919922	3.000818
E_{R}^{Γ} (eV)	2.527023	2.115649	1.810226

Tableau (IV-3) : Energie du gap du l'alliage $\text{Cu I}_x\text{Cl}_{1-x}$ en fonction de la Concentration. E_{Γ}^{Γ} (eV) : énergie du gap direct, E_{X}^{Γ} (eV) : énergie du gap indirect.

Les figures (IV-6, IV-7, IV-8, IV-9, IV-10, IV-11) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin dans la structure Zinc blende en utilisant l'approche de la GGA pour l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ avec $0 \leq x \leq 1$.





Nous avons tracé la structure de bandes pour les composés CuCl , CuI et l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ pour $x = (0.25, 0.5, 0.75)$ à l'équilibre et avec un pas de réseau moyen $a = a(x)$ {Figures (IV.6), (IV.7), (IV.8), (IV.9), (IV.10) et (IV.11)}. Les résultats montrent que l'alliage possède un gap direct.

La figure (IV-12) représente l'énergie du gap en fonction de la concentration x (I). Elle nous montre clairement que l'alliage ternaire $\text{Cu I}_x \text{Cl}_{1-x}$ est à gap direct pour la concentration de (I) allant de 0 à 1.

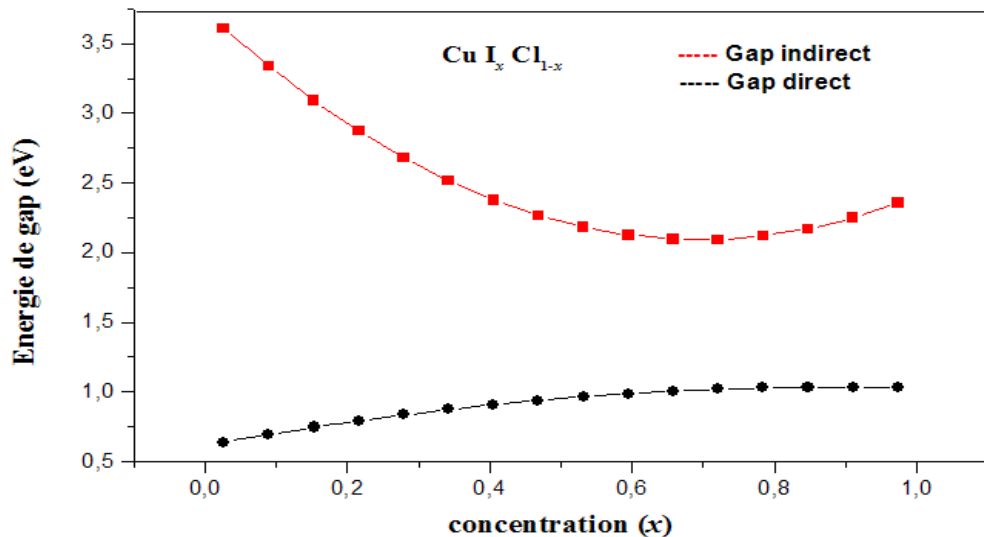


Figure (IV-12) : Energie du gap direct et indirect $\text{Cu I}_x \text{Cl}_{1-x}$ (Zinc-Blende)

en fonction de la concentration x .

Le paramètre de désordre est dû au désordre chimique et structural de l'alliage. Afin d'étudier la nature de ce paramètre de désordre de $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ nous avons utilisé une nouvelle technique basée sur la variation du gap.

Les résultats sont donnés dans le tableau (IV.4). On constate que le paramètre de désordre total de l'alliage étudié augmente fortement entre 0.25 et 0.5 puis décroît lentement jusqu'à la concentration 0.75.

La figure (IV-13) représente le paramètre de désordre en fonction de la concentration « x » de l'alliage $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$ ou le paramètre de désordre total est dû à la contribution volumique. La relaxation structurale est plus importante que la contribution de l'échange de charge et la contribution de la déformation volumique (B_{VD}) est faible. Ces valeurs révèlent la possibilité de former un alliage

stable, l'origine du désordre est due à la différence d'électronégativité entre les atomes qui joue un rôle important dans la valeur du paramètre de désordre.

X	Nos Calculs			
	B_{VD}	B_{CE}	B_{SR}	B
0.25	-0.515	-0.5312	0.2827	-0.7675
0.5	-0.4933	-0.1720	0.2357	-0.4296
0.75	-0.4236	-0.3557	-0.2380	-0.5413

Tableau (IV-4) : Paramètre de désordre de l'alliage $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$ pour les concentrations $x = (0.25, 0.5, 0.75)$ en utilisant l'approximation GGA.

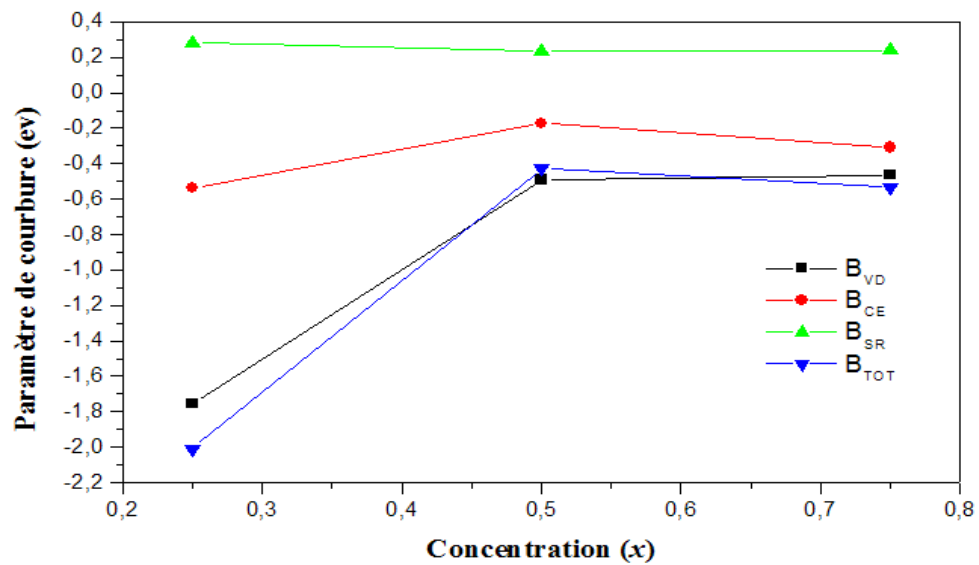


Figure (IV-13) : Paramètre de désordre en fonction de la concentration « x » de l'alliage $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$

IV-5. La masse effective des alliages ternaires :

Un électron dans la bande de conduction est caractérisé par une fonction d'onde qui est une somme de Bloch d'orbitales anti-liantes. En termes corpusculaires, c'est une particule dans un potentiel cristallin. On représente cette particule quasi-libre de charge $-e$ et m_0 , par une quasi-particule libre de charge $-e$ et de masse m_e qu'on appelle masse effective de l'électron [8]. Considérons un cristal soumis à une différence de potentiel. Un électron de conduction du cristal est soumis d'une part à une force interne F_i résultant du champ cristallin, et d'autre part à une force d'origine externe F_e résultant du champ électrique appliqué au cristal. L'équation de la dynamique s'écrit pour cet électron

$$m_0 \frac{dv}{dt} = F_i + F_e \quad \text{IV.10}$$

On écrit que l'électron dans le cristal répond à la sollicitation de la force externe F_e , comme une quasi-particule de masse m_e dans le vide

$$m_e \frac{dv}{dt} = F_e \quad \text{IV.11}$$

La masse effective contient l'effet global du potentiel cristallin sur l'électron. Dans le réseau cristallin les fonctions propres électroniques sont des ondes de Bloch de la forme.

$$\psi_k = \sum_G C(k+G) \exp [i(k+G) \cdot r] \quad \text{IV.12}$$

Les fonctions d'ondes électroniques décrivant les électrons peuvent se mettre sous la forme d'une combinaison d'ondes progressives [7] :

$$\text{Avec } E_k = \hbar \omega_k$$

L'électron dans un état k est représenté par un paquet d'onde centré sur la pulsation ω_k . La vitesse de cet électron est égale à la vitesse de groupe du paquet d'ondes.

$$v_g = d\omega/dk = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad \text{IV.13}$$

Il est alors possible de montrer que le vecteur d'onde associé à l'électron obéit à l'équation suivante :

$$\hbar \frac{dk}{dt} = e \left[E + \frac{1}{c} \cdot v_g H \right] \quad \text{IV.14}$$

Par identification, on voit donc que le centre du paquet d'onde soumis à une force F décrit la structure de bandes en suivant la dynamique :

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad \text{IV.15}$$

L'approximation classique doit être remplacée par une approximation semi-classique. En pratique, il faut admettre que le paquet d'ondes s'étale sur plusieurs mailles du réseau direct. L'accélération de cet électron est alors donnée par

$$\gamma = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE}{dt} \quad \text{IV.16}$$

En mécanique classique, si une particule est soumise à une force F pendant un intervalle de temps dt , la variation de son énergie cinétique est donnée par :

$$dE = F \cdot v_g \cdot dt \quad \text{Ou} \quad \frac{dE}{dt} = F \cdot v_g \quad \text{IV.17}$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} (F \cdot v_g) = F \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \quad \text{IV.18}$$

soit, en explicitant les coordonnées de $\boldsymbol{\gamma}$,

$$\boldsymbol{\gamma}_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j (\mathbf{F}_j \frac{\partial}{\partial k_j}) \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_j \partial k_i} \mathbf{F}_j \quad \text{IV.19}$$

Cette dernière relation relie linéairement, sous forme de relation matricielle, l'accélération de l'électron à la force appliquée, et on peut remarquer qu'elle ressemble à l'équation fondamentale de la dynamique $\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{m}^{-1} \mathbf{F}$ à condition d'affecter à l'électron une « masse » \mathbf{m}^* telle que

$$\left(\frac{1}{\mathbf{m}^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_j \partial k_i} \quad \text{IV.20}$$

La masse effective des électrons apparaît donc comme inversement proportionnelle à la dérivée seconde de la courbe de dispersion $E(\mathbf{k})$, c'est-à-dire à la courbure des bandes d'énergie dans l'espace des \mathbf{k} . Au voisinage d'un minimum de la bande de conduction, c'est-à-dire dans la région du diagramme énergétique où sont localisés les électrons de conduction [8], la figure IV.14 représente les bandes pour un semi-conducteur pour des transitions directes et indirectes.

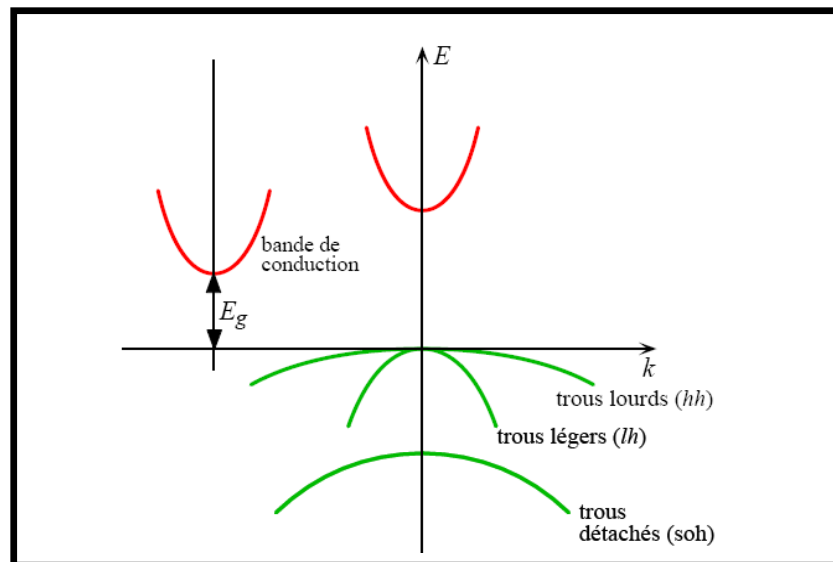


Figure IV.14 : Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur à transition directe et indirecte.

Ce concept de masse effective est très utile puisqu'il permet de traiter la dynamique de l'électron quasi-libre dans un cristal en utilisant les lois de la mécanique classiques, à condition de remplacer la masse au repos de l'électron par sa masse effective. On peut interpréter cette grandeur comme représentant de toutes les interactions de l'électron avec son environnement cristallin [37]. Comme conclusion, on dit que la vitesse, l'accélération et la masse effective d'un électron dépendent donc de l'énergie d'interaction avec son environnement, donc de k .

La connaissance de la valeur de la masse effective de l'électron et du trou est indispensable dans la compréhension différentes propriétés physiques surtout les phénomènes de transport, les effets excitoniques dans un semi-conducteur sont d'un grand intérêt, par conséquent il est utile d'estimer les valeurs des masses effectives des trous et des électrons. Cette dernière peut être obtenue directement de la structure de bandes du matériau ou déterminer par la résonance cyclotron ou la mesure électro réflexion. L'approximation la plus simple, correspond à la dépendance parabolique de $E(k)$. Il est connu que pour les semi-conducteurs du type II-VI, au voisinage du minimum de la bande de conduction au point Γ ($k = 0$), la bande de conduction est parabolique et isotropique. La masse effective devient une quantité scalaire et indépendante de la direction [10]. Les résultats des calculs des masses effectives des différents binaires et leurs alliages des électrons et des trous au voisinage des points X et Γ respectivement.

La figure (IV.15) représente les valeurs des masses effectives des électrons de l'alliage ternaire $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$ en fonction de la concentration x , et nos calculs sont mentionnés dans les tableaux (IV.5).

x	m_e^*			m_{lh}^*			m_{hh}^*		
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
0	0.278	0.415 ^a	0.25 ^d	1.030	4.2 ^c	1.85 ^e	3.9352		0.25 ^e
		0.44 ^b	0.48 ^f		20.4 ^a	13.5 ⁱ			13.7 ⁱ
		0.43 ^c	0.417 ^g		3.6 ^b				3.1 ^g
			0.43 ^e		2.0 ^h				
0.25	0.458			16.113				20.7890	
0.5	0.414			12.317				16.7670	
0.75	0.433			10.451				14.0133	
1	0.381	0.33 ^c	0.26 ^e	0.579	0.24 ^e		1.0345	1.4 ^c	0.3 ^d
								2.4 ^d	1.54 ^e

^aRef.[11], ^bRef. [12], ^cRef. [13], ^dRef. [14], ^eRef. [15], ^fRef. [16], ^gRef. [17], ^hRef. [18], ⁱRef. [19].

Tableau (IV.5) : La masse effective des électrons (m_e^*), trous lourds (m_{hh}^*), des trous légers (m_{hl}^*) du ternaire $\text{CuI}_x\text{Cl}_{1-x}$

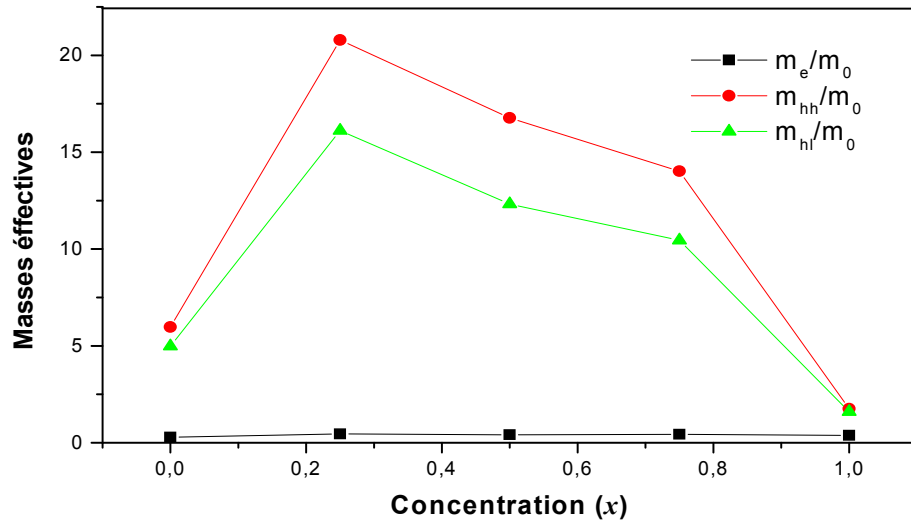


Figure (IV.15): la variation de la masse effective des électrons et des trous en fonction de la concentration(x) pour alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ Par l'approximation GGA.

IV- 6. Les propriétés thermodynamiques :

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (Stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement. Pour calculer les propriétés thermodynamique du alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ températures élevées et pressions élevées, nous avons appliquée l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée le program Gibbs [20]. L'approximation quasi- harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamique à partir de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$).

Les propriétés thermiques sont déterminées pour des températures allant de 0 à 3000 K, où le modèle quasi-harmonique reste entièrement valable. Dans lequel La fonction de Gibbs $G^*(V, P, T)$ est exprimée comme suit :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V); T]$$

Où, $E(V)$ est l'énergie totale par maille unitaire, PV correspond à la condition de pression Hydrostatique constante, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz.

Dans la figure (IV.16), nous présentons le schéma la variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions.

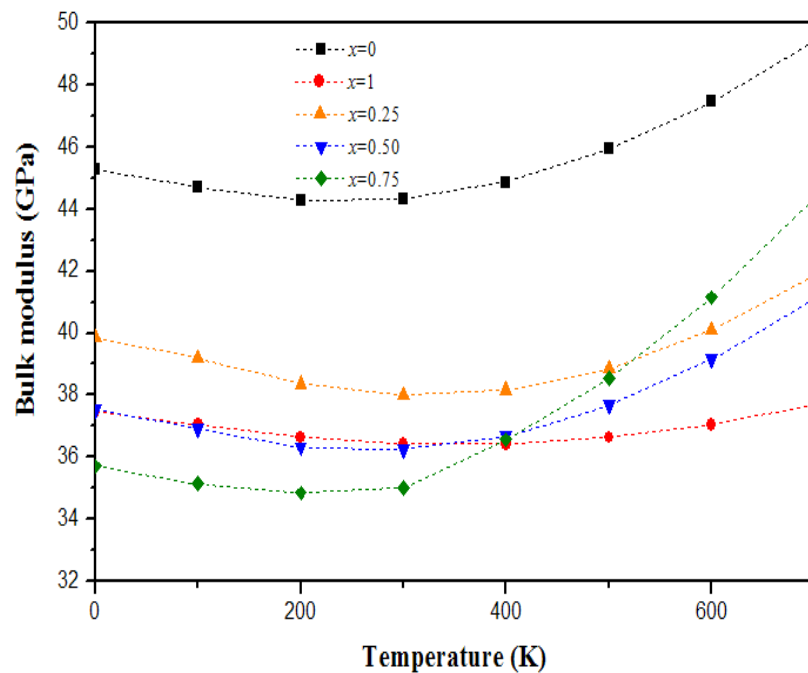


Figure IV.16 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$

. On peut remarquer que le module de compressibilité est décroît linéairement de 0 à 300 K et augmente lorsque la température augmente pour $T > 300$ K. la compressibilité augmente avec l'augmentation de la température.

La variation de la capacité calorifique à volume constant est représentée sur la figure (IV-17). Cette courbe indique que la constante C_v augmente rapidement en fonction de la température pour $T < 300$ K, au delà de cette température l'augmentation de C_v devient lente, pour

$T > 300$ C_v converge vers une valeur constante que l'on appelle la limite de Dulong-Petit. S'approche de $50 C_v$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour les deux binaires CuCl , CuI est de $200 C_v$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour le ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ ou $x = 0,25-0,5-0,75$.

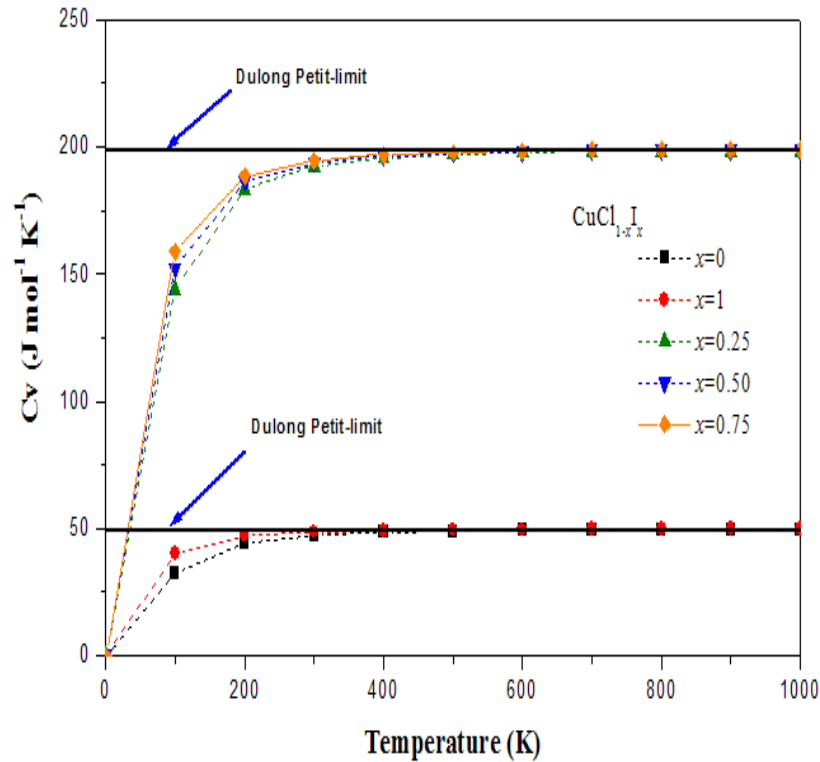


Figure (IV-17) : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$

La figure (IV-18) montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, il est clair que le coefficient de dilatation thermique α augmente avec l'augmentation de la température. A une pression fixe α présente une forte augmentation avec l'augmentation de la température jusqu'à 300K , au dessus de cette température α rapproche progressivement à une augmentation linéaire à des températures élevées est à une température $T > 400$ le coefficient de dilatation thermique α décroît.

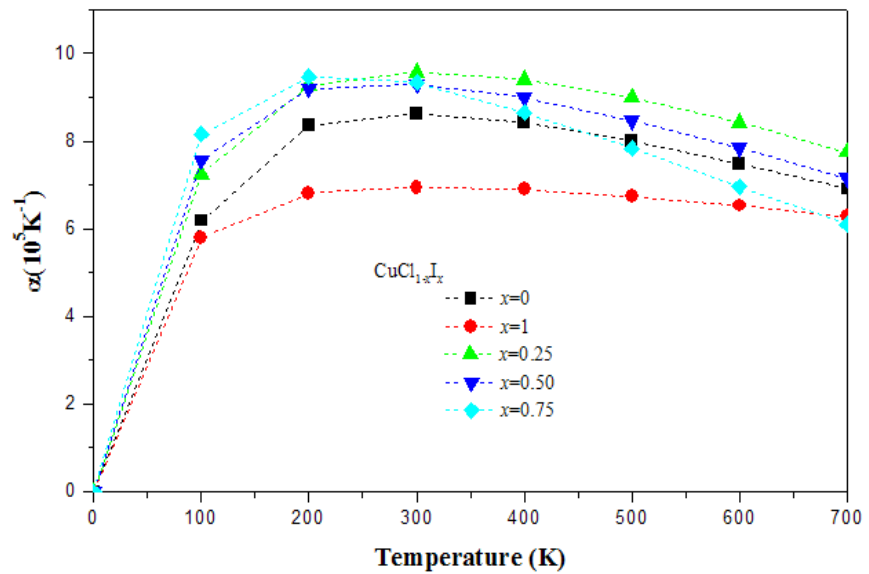


Figure IV-18: Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$

La figure (IV.19) montre l'évolution de la température de Debye θ_D avec la température à plusieurs pressions fixes. On voit que θ_D est à peu près constant de 0 à 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée.

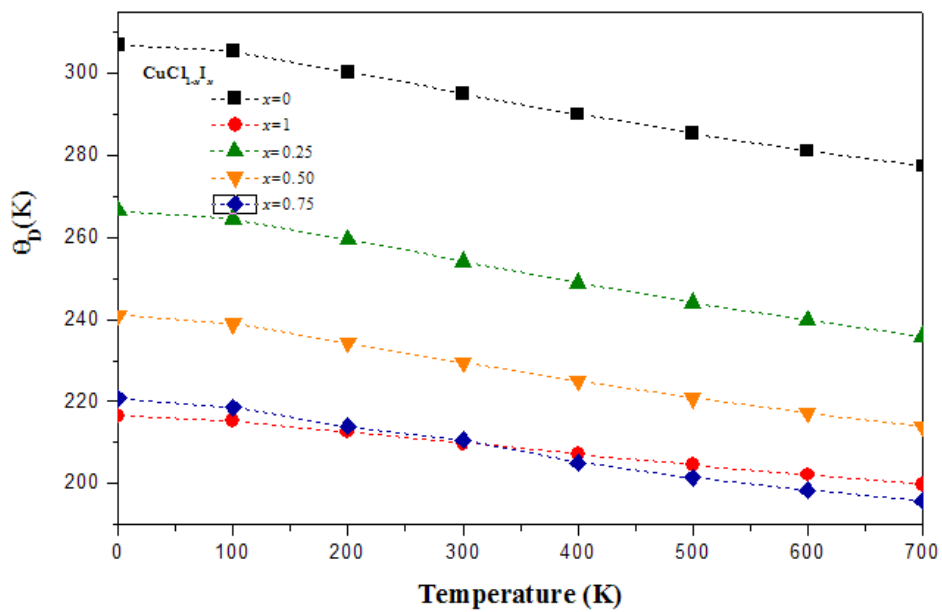


Figure IV. 19: Variation de la température Debye en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}$

Références Bibliographiques

- [1] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B 1, 3351 (1970); R. Hill and D. Richardson, J. Phys. C 4, L289 (1971).
- [2] G.P. Srivastava, J. L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B 31, 2561 (1985).
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. SCI. USA, 30, 5390 (1944).
- [4] J. E. Bernard and A. Zunger. Phys. Rev. B36, 3199 (1987); G. P. Srivastava, J. L. Martin and A. Zunger, Phys. Rev. B31: 2561, 1985; J. L. Martin and A. Zunger, Phys. Rev. B32: 2689, 1985; A. Zunger and J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett. 51: 662, 1983; J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B29: 1882, 1984.
- [5] L. Vegard, Z. Phys. 5: 17, 1921.
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. SCI. USA, 30, 5390 (1944).
- [7] M, A. Blanco, E. Francisco and V. Luna, Comput. Commun . 158(2004)57.
- [8] W Voigt, semiconductors and semi metals, Lehrbuch der Kristall Physi, edited by Taubner, Leipzig (1929)
- [9] E. Schreiber, O. L. Auderson, N. Sago, Elastic constants and Their Measurement (New York: Mc Graw – Hill), 1973.
- [10] D.H. Galvan, N.R. Dilley, M.B. Maple, A. Posada- Amarillas, A. Reyes.Serrato,J,C. Samaneigo Rayna,Phys,Rev B68,115110(2003).
- [11] J. Ringeissen and S. Nikitine, J. Phys. Colloques **28**, C3-48 (1967).
doi: 10.1051/jphyscol:1967309
- [12] Y. Kato, T. Goto, T. Fujii, and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 169 (1974).
doi: 10.1143/JPSJ.36.169
- [13] C. I. Yu, T. Goto, and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **34**, 693 (1973).
- [14] K. Song, J. Phys. Chem. Solids **28**, 2003 (1967). doi: 10.1016/0022-3697(67)90178-3
- [15] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. P. Duffour, and B. Khelifa, Mater. Sci. Eng. B **39**, 95 (1996). doi: 10.1016/0921-5107(95)01518-3
- [16] E. Calabrese and W. B. Fowler, Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 621 (1973).
doi: 10.1002/pssb.2220560225
- [17] L. Kleinman and K. Mednick, Phys. Rev. B **20**, 2487 (1979). doi: 0.1103/PhysRevB.20.2487
- [18] B. Honerlage, C. Klingshirn, and J. B. Grun, Phys. Stat. Sol. (b) **78**, 599 (1976).
- [19] M. A. Khan, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2309 (1970). doi: 10.1016/0022-3697(70)90245-3.
- [20] M, A. Blanco, E. Francisco and .Luna, Comput. Commun. 158 (2004)57.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales, électronique et thermodynamiques des composés étudiés à l'aide d'une méthode quantique. Pour ce faire nous nous sommes intéressés à deux familles de matériaux, toujours dans les soucis de tirer des informations. Ainsi nous avons pu mettre en exergue le rôle primordial de la structure des semi-conducteurs I-VII dans l'optique non linéaire.

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 substituer 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, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes. Son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'industrie et son omniprésence dans notre vie quotidienne font de l'optique non linéaire un sujet idéal pour la recherche scientifique. 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 résumé, et en premier lieu, nous avons étudié les propriétés des binaires Cu Cl et Cu I ce qui nous montre que ces composés cristallisent dans la structure zinc blende. Nous avons aussi étudié la stabilité des phases Na Cl (B_1) et Zinc- Blende (B_3) sous l'effet de la haute pression.

Conclusion

Nos résultats confirment la stabilité des composés binaires CuCl et CuI cristallisent dans structures Zinc- Blende (B_3) Pour ces binaires, les propriétés structurales calculées sont en bon accord avec les calculs. Les calculs des structures de bandes de pour les deux binaires donnent un gap direct suivant $\Gamma-\Gamma$.

En commençant par les propriétés structurales, nous avons calculé pour notre alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$, 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 Zinc Blende 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 ces alliages.

L'étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ présente un gap direct au point Γ pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$). Nous avons étudié ensuite le comportement du paramètre du désordre chimique de notre alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ 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 chimique (relaxation structurale) est plus importante que les effets de l'échange et de la déformation volumique pour cet alliage ($\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$) pour les trois concentrations.

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.

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques des binaires CuCl et CuI et leur alliage. Pour ceci, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO (Full Potentiel linear muffin-tin orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) en employant la paramétrisation de Perdew-Wang. Nous avons étudié l'effet de la composition sur les propriétés structurales telles que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et les énergies des structures de bande. Nous rapportons les résultats concernant la variation des structures de la bande directe et indirecte aussi que le paramètre de désordre. En utilisant l'approche de Zunger, les origines microscopiques de la structure de bande du paramètre de courbure ont été détaillées et expliquées. En outre à la méthode (FP-LMTO). Un accord raisonnable est trouvé de la comparaison de nos résultats avec d'autres calculs théoriques.

Mots clés: AlP, InP, alliage, DFT, FP-LMTO.

Abstract

The aim of this work is to study the structural, electronic and thermodynamic properties, of CuCl and CuI and their alloy. For this, we use the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method in the framework of density-functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA) using Perdew-Wang parameterization

We have investigated the effect of composition on structural properties such as lattice constants, bulk modulus and band gap. We report the results concerning the variation of the gaps and crossover of the direct, indirect band gap and the bowing. Using the approach of Zunger, the microscopic origins of band gap bowing have been detailed and explained. In addition, to (FP-LMTO) method. A reasonable agreement is found from the comparison of our results with other theoretical calculations.

Keywords: CuCl, CuI, Alloy, DFT, FP-LMTO.

Conclusion

Finalement, on a étudié les propriétés thermodynamiques de notre alliage*****
