

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:

KAMEL M'rabet

Pour l'obtention le grade de

Docteur en science

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Sciences des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'alliage
 $CuCl_{1-x}Br_x$ ($0 \leq x \leq 1$) par la méthode FP - LMTO.

Soutenu le : 2016

devant le jury :

Dr MOULAY Nouredine

Prof AMERI Mohammed

Prof ABIDRI Boualem

Dr BOUDIA kalthouma

Dr ARBOUCHE Omar

Dr BENTAOUAF Ali

U. Djillali Liabès - SBA -

U. Djillali Liabès - SBA -

U. Djillali Liabès - SBA -

U. de Tessimssilt

U. de SAIDA

U. de Chlef

Président

Encadreur

Co-encadreur

Examinatrice

Examineur

Examineur

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné la puissance, la volonté et la santé durant toutes ces années pour terminer ce travail.

*Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à mon encadreur le professeur **Mohammed AMERI**, pour son énorme contribution et ses conseils le long de cette thèse. Je le remercie également de sa disponibilité, sa confiance et la liberté qu'il m'a laissée pendant ces années de recherches.*

*Je tiens à remercier Monsieur **MOULAY Noureddine**. Docteur à l'université de Sidi bel abbes, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'adresse un vif remerciement au professeur **B. ABIDRI** qui n'a cessé de m'encourager et de me guider tout au long de la réalisation de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.*

*Je remercie également à Messieurs **D. BENSAID**, docteur à l'université de Ain Temouchent, **BOUDIA kalthouma** docteur à l'université de Téssimssilt, et **O. ARBOUCHE M.C** à l'Université de Saïda de pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je n'oublierai pas de remercier tous les professeurs et tous mes amis de leur soutien et leur aide. je pense notamment à : **Hiadsi Said** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire Traitement de Surface et Structure des Matériaux (TSSM) à l'université Mohamed Boudiaf USTO d'Oran, **nadir SEKKAL** professeur à l'ENSET pour son énorme contribution et ses conseils le long de cette thèse, **YACINE, CHAKROUN, HACHMENE** Je remercie mes frères et toute la famille, qui m'ont aidé et soutenu durant mes études.*

*A la mémoire de mes frères et sœurs,
A ma femme et mes petites perles Abir et Nihed.*

*Puissions- nous continuer à extraire de ce bruit
qui emplit notre vie, le seul signal vraiment valable :*

- LA JOIE DE LA CONNAISSANCE -

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:

KAMEL M'rabet

Pour l'obtention le grade de

Docteur en science

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Sciences des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'alliage
 $CuCl_{1-x}Br_x$ ($0 \leq x \leq 1$) par la méthode FP - LMTO.

Soutenu le : 2016

devant le jury :

Dr MOULAY Nouredine

Prof AMERI Mohammed

Prof ABIDRI Boualem

Dr BOUDIA kalthouma

Dr ARBOUCHE Omar

Dr BENTAOUAF Ali

U. Djillali Liabès - SBA -

U. Djillali Liabès - SBA -

U. Djillali Liabès - SBA -

U. de Tessimssilt

U. de SAIDA

U. de Chlef

Président

Encadreur

Co-encadreur

Examinatrice

Examineur

Examineur

NOMENCLATURE

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

H	Hamiltonien d'un système.
T_E	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
V_{Xa}	Potentiel local.
W	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
U_i	Répulsion coulombienne exercée sur l'électron <i>i</i> par tous les autres électrons <i>j</i> ≠ <i>i</i> .
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule <i>j</i> (orbitale de Kohn-Scham).
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
θ_D	Température de Debye
N_A	Le nombre d'Avogadro.
M	La masse molaire
ρ	La densité
v_m	La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

h	Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$
m_e	Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg
e^-	Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb
a_0	Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m
c	Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s ⁻¹
K_b	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹)
Z	Numéro atomique
r_x	rayon atomique de l'élément chimique x

Indices et exposants

<i>fond</i>	Relatif à l'état fondamental.
<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>F</i>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<i>H.K</i>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<i>K.S</i>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>LDA</i>	Approximation de la densité local.
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisé.
E_q	Equilibre.
P_t	Pression de transition
B_0	Module de compressibilité
B_3	Structure Zinc-blende
E_g	Energy gap (eV)
Dos	Densité d'états
VB	Bande de valence
CB	Bande de conduction
$\Delta\chi$	Différence d'électronégativité
C_{ij}	Constantes élastiques
G_V	Module du cisaillement de Voigt
G_R	Module du cisaillement de Reuss
A	Paramètre anisotrope
ν	Coefficient de poisson
E	Module de Young
$G(u)$	Module cisaillement
V_l	Vitesses des ondes élastiques longitudinales
V_t	Vitesses des ondes élastiques transversales
ρ	Densité (en Kg/m ³)
m_e^*	Masses effectives de l'électron
m_{lh}^*	Trou léger
m_{hh}^*	Trou lourd
$\epsilon(\omega)$	Constante diélectrique
$n(\omega)$	L'indice de réfraction
α	Coefficient d'absorption
$K(\omega)$	Coefficient d'extinction
θ_D	Température de Debye
(C_V)	Capacité calorifique
(α)	Coefficient de la dilatation thermique
(γ)	Paramètre Gruneisen
(S)	l'Entropie
(Ω)	Nombre de complexion (Entropie de Boltzman)

Table des matières

Liste des figures A

Liste des tableaux C

Introduction générale-----	1
Référence -----	6

Chapitre I : la théorie de la fonctionnelle de densité

I-1. Equation de Schrödinger -----	8
I-2. Approximation de Born-Oppenheimer -----	9
I-3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) -----	10
I-3.1. Théoreme de Homborg-kon -----	11
I-3.2. Les équations de kon-sham -----	12
I-3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation -----	14
I-3.3.1. Les différents types de fonctionnelle d'échange-corrélation -----	15
I-3.3.1.a. Approximation de la densité local (LDA) -----	15
I-3.3.1.b. Introduction du spin (LSDA)-----	17
I-3.3.1.c. La méthode des gradients généralisés (GGA) -----	17
I-3.4. Résolution des équations de Kon-sham -----	18
Références bibliographiques -----	20

Chapitre II : Méthodes de calcul : FP-LMTO

II-1 La méthode de calcul FP-LMTO -----	22
II-1.1. Introduction -----	22
II-1.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)-----	22
II-1.3. Instruction de base -----	23

<i>II-1.3.1. Fonction de base</i>	24
<i>II-1-4. Sphères muffin-tin</i>	25
<i>II-1.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs</i>	26
<i>II-1.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions»</i>	28
<i>II-1.5.1 Propriétés de base</i>	29
<i>II-1.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées</i>	30
<i>II-1.5.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel</i>	31
<i>II-1.6 Augmentation dans la méthode</i>	33
<i>II-1.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)</i>	33
<i>II-1.8. La contribution d'échange et de corrélation</i>	34
<i>II-1.9. Les fonctions d'ondes</i>	35
<i>II-1.10. Calcul de la densité de charge</i>	36
<i>II-1.10.1. Densité du cœur</i>	36
<i>II-1.11. Harmoniques sphériques</i>	36
<i>II-1.12. Le cycle auto-cohérent</i>	37
<i>II-1.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO</i>	39
<i>II-1.14. Augmentation LAPW et LMTO</i>	40
<i>II-1.15. La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)</i>	41
<i>II-1.15.1. La méthode APW</i>	41
<i>II-1.15.2. La méthode LAPW</i>	42
<i>II-1.16. Le code de calcul Mstudio Mindlab</i>	42
<i>II-2. La méthode des pseudopotentiels (P.M)</i>	44
<i>II-2.1. Introduction</i>	44
<i>II-2.2. Formalisme mathématique</i>	44
<i>II-2.3. Les modèles des pseudopotentiels</i>	46
<i>II-2.3.1. Le modèle local</i>	46
<i>II-2.3.2. Le modèle non local</i>	47

<i>II-2.4. Pseudopotentiels ab-initio</i>	-----47
<i>II-2.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée</i>	-----47
<i>II-2.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)</i>	-----48
<i>Références bibliographiques</i>	-----50

Chapitre III : Propriétés structurales, Électroniques, Élastiques et Acoustique des Composés binaires CuCl-CuBr

<i>III-1. Structure type chlorure de sodium NaCl</i>	-----52
<i>III-2. Structure type ZnS blende</i>	-----53
<i>III-3. Détail de calcul</i>	----- 55
<i>Résultats et discussion</i>	-----60
<i>III-4. Propriétés électronique</i>	-----60
<i>III-4.1 Les structures de bandes</i>	----- 60
<i>III-4.2 les densités d'états et les densités de charge</i>	-----63
<i>III-4.2.a Densité d'états</i>	-----63
<i>III-4.2.b Densité de charge</i>	-----65
<i>III.5. propriétés Mécaniques</i>	-----67
<i>Références bibliographiques</i>	----- 75

Chapitre IV : Propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$

<i>IV-1 Définition d'un alliage</i>	-----78
<i>IV.2 Classification des alliages</i>	----- 78
<i>IV2.1 Alliage binaire</i>	-----78
<i>IV.2.2 Alliage ternaire</i>	----- 78

<i>IV.2.3 Alliage quaternaire</i>	78
<i>IV-3 L'intérêt technologique</i>	79
<i>IV-4. Méthode de calcul de l'alliage ternaire Cu Cl_{1-x}Br_x</i>	79
<i>IV-5. Propriétés structurales</i>	81
<i>IV-6- Propriétés électroniques</i>	85
<i>IV-6-a Structures de bandes et densité d'état (Dos)</i>	85
<i>IV-6.b densité de charge électronique</i>	87
<i>IV-6.c La masse effective des alliages ternaires</i>	92
<i>IV-7. Propriétés Optique</i>	96
<i>IV-7.1 Coefficient d'absorption</i>	98
<i>a- Emission et absorption de lumière</i>	99
<i>b- Transitions électroniques</i>	100
<i>c- La Description de l'absorption</i>	100
<i>IV-7.2 .Les Propriétés de l'absorption</i>	101
<i>IV.8 Propriétés thermiques</i>	106
<i>Références bibliographiques</i>	118
<i>Conclusion générale</i>	121

Résumé

Annexe

Liste des figures

<i>Figures</i>	<i>Page</i>
Figure (I.2) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.	19
Figure II.1: Potentiel Muffin-Tin	23
Figure (II.2) : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	30
Figure (II 3) : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO	38
Figure (II 4) : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab	43
Figure III-1: Maille élémentaire de NaCl(B1)	52
Figure III-2: Maille élémentaire de ZnS blende(B3)	54
Figure III-3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CuCl dans les structures (B1,B3) et à l'équilibre(b) en utilisant la GGA.	58
Figure III-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CuBr dans les structures (B1,B3) et à l'équilibre(d) en utilisant la GGA.	58
Figure III-5: Première zone de Brillouin d'un réseau cfc.	61
Figure III-6: Structures de bandes de CuCl et CuBr (en eV) dans la structure Zinc-blende en utilisant la GGA.	62
Figure III-7 : Représentation en 3 D des densités totales et partielles de CuCl.	64
Figure III-8: Représentation en 3 D des densités totales et partielles de CuBr.	65
Figure(III.9) :Les contours d'isodensité de charges (cadrons gauches) et profil 3D de la distribution de charge (cadrons droites) du composé CuCl pour la phase B3 dans le plan (110)	66
Figure III-10 :Les contours d'isodensité de charges (cadrons gauches) et profil 3D de la distribution de charge (cadrons droites) du composé CuBr pour la phase B3 dans le plan (110).	66
Figure III-11: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques .les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression) , (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement	68
Figure IV-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ (pour $x = 0.25, 0.5$ et 0.75) (zinc- blende) en utilisant la GGA.	83
Figure IV-2 : Variation du paramètre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ en fonction de la concentration x - (FP-LMTO +GGA).	84
Figure IV-3 : Variation du module de compressibilité B_0 à l'équilibre de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ en fonction de la concentration x -(FP-LMTO+GGA).	84
Figure IV-4 : Structure de bandes de $CuCl_{0.75}Br_{0.25}$ (B3):du paramètre réseau moyen $a=a(x)$ (a)et du paramètre réseau moyen(b) à l'équilibre .	85
Figure IV-5 : Structure de bandes de $CuCl_{0.5}Br_{0.5}$ (B3):du paramètre réseau moyen $a=a(x)$ (a)etdu paramètre réseau moyen(b) à l'équilibre.	86
Figure IV-6 : Structure de bandes de $CuCl_{0.25}Br_{0.75}$ (B3):du paramètre réseau moyen $a=a(x)$ (a) et du paramètre réseau moyen(b) à l'équilibre .	86
Figure IV-7 : Energie du gap direct et indirect $CuCl_{1-x}Br_x$ (Zinc-Blende) en fonction concentration x .	87
Figure IV-8 : Contours des densités de charge de $CuCl_{1-x}Br_x$ dans le plan(100) pour différentes concentrations x (0.25-a,0.5-b,0.75-c)	89

Figure IV-9 : Représentation des densités totales de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ pour différentes concentrations x (0 à 1)	89
Figure IV-10 : Paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	91
Figure IV-11 : Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur à transition directe et indirecte	94
Figure IV-12: la variation de la masse effective des électrons et des trous en fonction de la concentration(x) pour l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Par l'approximation GGA.	96
Figure IV-13: la variation de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration(x) pour l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Par l'approximation GGA.	98
Figure IV-14 : Transitions électroniques dans un matériau semi-conducteur.	100
Figure IV-16 : Phénomène d'absorption.	101
Figure IV-18 : Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ pour différentes compositions x (0.25,0.5,0.75) de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	103
Figure IV-19 : la variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	103
Figure III-20: le coefficient d'extinction $K(\omega)$ pour différentes Compositions x (0.25,0.5,0.75) de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	104
Figure IV-21: Variation du rapport (V/V_0) en fonction de la température (a,b) à différente pression et à $T=0^\circ\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B	111
Figure IV-22: Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température (a,b) à différente pression et à $T=300^\circ\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3	112
Figure IV-23: Variation du coefficient de la dilatation thermique (α)en fonction de la température (a,b) à différente pression et à $T=300^\circ\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3	113
Figure IV-24 : Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de la température (a,b) à différente pression et à $T=300^\circ\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3	114
Figure IV-25: Variation de la température Debye (θ_D) en fonction de la température (a , b) à différente pression et à $P = 0\text{GPa}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3	115
Figure IV-26: Variations du paramètre Gruneisen (γ) en fonction de la température à $P = 0\text{GPa}$ pour CuCl , CuBr dans la structure B3	115
Figure IV-27: Variations de l'Entropy (S) en fonction de la température (a,b) à différente pression et à $T=300^\circ\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3	116
Figure IV-28 : Variation de la température Debye (θ_D) en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	116
Figure IV-29: Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	117
Figure IV-30: Variation du coefficient de la dilatation thermique(α)en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	117
Figure IV-31: Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	117

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Page</i>
Tableau III-1 : Paramètres constitutifs des composés binaires CuCl, CuBr utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO	58
Tableau III-2 : Propriétés structurales (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 des composés binaires CuCl, CuBr .	59
Tableau III-3 : Energies des transitions des composés CuCl et CuBr dans la structure Zinc-blende en utilisant le approximation GGA.	62
Tableau III.4 : Quelques constantes mécaniques.	70
Tableau III.5 : Constantes élastiques C_{ij} , module de cisaillement G , module de Young E , Le paramètre d'anisotropie et rapport de Poisson γ du composé CuCl, CuBr dans la structure B3.	72
Tableau III. 6 : Calcul de la densité (ρ , en Kg/m^3), vitesse moyenne du son, vitesse de propagation du son longitudinal et transversal (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), et la température de Debye (θ_D , en $^\circ\text{K}$) pour CuCl et CuBr.	74
Tableau IV-1 : Paramètres constitutifs de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.	82
Tableau IV. 2 : Propriétés structurales de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0').	82
Tableau IV.3 : Energie du gap de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ en fonction de la Concentration. E_F^{Γ} (eV) : énergie du gap direct, E_X^{Γ} (eV) : énergie du gap indirect.	85
Tableau IV-4 : Paramètre de désordre (Bowling optique) de l'alliag $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ pour les concentrations 0.25, 0.5, 0.75 en utilisant l'approximation GGA.	90
Tableau IV.5 : Masses effectives de l'électron (m_e^*), trou léger (m_{lh}^*) et trou lourd (m_{hh}^*) (en unité de la masse d'électron libre m_0), de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Par l'approximation GGA	95
Tableau IV-6 : valeurs de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration(x) pour l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Par l'approximation GGA	97

Introduction générale

Introduction générale

1. Introduction

Le développement technologique et industriel dans les différents domaines dépend fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine de la science des matériaux. Avec le début du vingtième siècle, la mécanique quantique est apparue permettant de calculer et définir les propriétés de la matière et tous les phénomènes naturels.

Elle décrit théoriquement les propriétés physiques des matériaux qui dépendent des lois régissent les interactions entre les différents particules.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formules mathématiques dont l'application de l'équation de Schrödinger est devenue nécessaire [1]. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a encouragé les chimistes et les physiciens théoriciens à développer plusieurs méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

Grace aux énormes progrès de la technologie moderne des ordinateurs, il est devenu possible de mener des théories permettant une bonne description des structures solides, de leurs propriétés électroniques, mécaniques au moyen des méthodes de simulation, les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe que l'élément et atteindre des zone inaccessibles à l'expérience, elles ont parfois pu remplacer des expériences très couteuse, dangereuse où même inaccessible aux laboratoires.

Il y a plusieurs méthodes théoriques disponibles pour l'étude des propriétés des matériaux,

et notamment l'ab-initio[2]. Trois classes différentes distinguent alors les méthodes de simulations numériques :

-Les méthodes classiques ou empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.

-Les méthodes semi empiriques font appel aux paramètres atomiques ainsi qu'aux résultats expérimentaux pour le calcul des structures électroniques. Ces méthodes en question sont souvent utilisées pour une classe de matériaux dont les données expérimentales sont

disponibles. Cependant, dans le cas où ces paramètres seraient absents ou si un système présente un comportement inhabituel, l'alternative serait alors d'utiliser les méthodes du premier principe (*ab-initio*). Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi empiriques, les calculs *ab-initio* ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les particules. Cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont rigoureusement exacts car ils reposent sur un certain nombre d'approximations ; lesquelles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas. Il n'en demeure pas moins que les méthodes *ab-initio* sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en temps de calcul et mémoire de machines. Elles trouvent ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce à l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces dernières décennies.

Ab initio, vient de la signification latine première principes, est un groupe de méthodes permettant de calculer les propriétés des matériaux en n'utilisant rien d'autre que l'équation de Schrödinger et les valeurs des constantes fondamentales. La théorie de la densité fonctionnelle(DFT) [3-4] a été formulée par Hohenberg et Kohn et Sham qui a fourni les fondations pour des calculs précis. En DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb dû à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation qui assure toutes les interactions à plusieurs corps.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi- empirique qui utilise des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire [5].

Les semi-conducteurs I-VII sont des matériaux intéressants en optique non linéaire [6] et pour les recherches sur le confinement quantique des excitons [7].

Les halogénures de cuivre CuX (X=Cl, Br, I) cristallisent dans la structure zinc blende. Ils forment la dernière série des composés binaires du type ANB₈-N avec 4 électrons de valence par atome. Les halogénures cuivreux (I-VII) sont caractérisés par un grand gap (3.4eV) [8], une grande valeur de la séparation spin-orbite (négative dans le cas de Cu Cl) [9], et une forte conductivité ionique aux températures élevées [10]. 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 [11] par la méthode des liaisons fortes. En se basant sur ces travaux, Khan [12] a calculé les bandes de conduction de Cu Cl. Des études similaires ont été entreprises ensuite par Calabresse [13]. Un calcul de liaison forte basé sur des résultats de photoémission fait par Goldmann et al [14] a été revu par Goldmann lui-même [15]. Les premiers calculs auto-cohérents concernant ces composés ont été réalisés par Zunger et Cohen [16], Kleinman et Medinck [17], ainsi que par Kunz et Weidman [18]. D'autres calculs analogues ont été réalisés en se basant sur la méthode des orbitales Muffin Tin Linéaire (LMTO) (Freeman et al [19] et Ves et al [20]). Récemment, un calcul du pseudo potentiel empirique a été fait par Zaoui et al [21] en développant les fonctions d'onde avec un grand nombre d'ondes planes afin de calculer la densité de charge électronique et l'ionicté, la structure de bandes et la densité d'états du Cu Cl (Ferhat et al [22]). 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 [23]), et les constantes élastiques (Zaoui et al. [24]).

L'étude par diffraction neutronique des différentes phases des halogénures de cuivre sous hautes pressions a été réalisée par Hull et Keen [25]. Ils ont aussi analysé le comportement super-ionique de ces composés sous l'effet combiné de la pression et de la température [26-27]. Les mécanismes de la conduction ionique ont été également étudiés par Zheng-Johanson et al. [28], 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 CuCl, CuBr par la méthode FP-LMTO associée à la GGA. La connaissance des propriétés élastiques des solides sont étroitement liée à de nombreuses propriétés fondamentales état solide, comme l'équation d'état

(EOS), la chaleur spécifique dilatation thermique, la température de Debye, le paramètre Grüneisen, le point de fusion et beaucoup d'autres. Des constantes élastiques, on peut obtenir des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité de la structure.

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 [29] et la thermoélectricité .

Ces dernières décennies un grand intérêt suscité par la thermoélectricité, cette dernière est représenté par l'augmentation du nombre de recherches effectués dans ce domaine. La thermoélectricité permet de transformer l'énergie électrique en énergie thermique et de même elle devrait convertir la chaleur en électricité. Le premier effet thermoélectrique est observé par Thomas Johann Seebeck en 1821 [30]. Il a remarqué qu'une aiguille métallique peut être déviée si elle est placée à proximité d'un circuit formé de deux conducteurs de nature distincte, soudée dont les jonctions sont portées à des températures différentes.

En 1835 le physicien Jean Charles Peltier mit en évidence une absorption de chaleur aux

Jonctions de deux matériaux différents traversés par un courant électrique [31], quelques années plus tard Thomson (Lord Kelvin) démontra une théorie basé sur la thermodynamique classique, il a prouvé qu'un matériau est soumis à une variation de température est parcouru par un courant électrique, une partie de la chaleur est dissipée irréversiblement par le matériau [32-33]. En suite à la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle améliorée une connaissance des phénomènes à l'échelle microscopique et où ont été découvert et optimisé la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisées à l'heure actuelle. Par Oftadel [34].

Le travail dans cette thèse est organisé comme suit :

Le premier chapitre sera consacré aux fondamentales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), On présente : l'équation de Schrödinger, les différentes approximations utilisé pour la résolution de l'équation de Schrödinger, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé utilisées lors de la détermination du terme d'échange et de corrélation de l'énergie et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Une description détaillée de la méthode FP-LMTO est représenté dans le deuxième chapitre. Les chapitres III et IV seront consacrés à des applications de la méthode de calcul, nous calculerons les propriétés structurales ,élastiques et électroniques des binaires CuCl et CuBr et l'étude des propriétés structurales, électroniques , optique et thermodynamiques de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

Enfin nous terminerons cette étude par une conclusion générale et un résumé.

Références bibliographiques

- [1] E. Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves », Ann. Phys. (Leipzig) 82 : 265, 1927.
- [2] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti. Hartree-Fockab-initio treatment of crystalline systems, (sprigerVerlag).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] D. Fröhlich, E. Mohler, and P. Wiesner, Phys. Rev. Lett. **26**, 554 (1971).
- [7] Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, Appl. Phys. Lett. **62**, 225 (1993).
- [8] M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) **81**, 9-47 (1963).
- [9] S. F. Lin, W. E. Spicer, Phys. Rev. B **14**, 4551 (1976).
- [10] J. B. Boyce and B. A. Huberman, Phys. Rep. **51**, 189 (1979).
- [11] K. Song, J. Phys. Chem. Solids **28**, 2003 (1967).
- [12] M. A. Khan, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2309 (1970).
- [13] E. Calabresse, and W. B. Fowler, Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 621 (1973).
- [14] A. Goldman, J. Tedja, N. J. Shyevchic and M. Cardona, Phys. Rev. B **10**, 4388 (1974).
- [15] A. Goldman, Phys. Stat. Sol (b) **81**, 9 (1977). A. Goldmann, D. Westphal, J. Phys. C, **16**, 1335 (1982).
- [16] A. Zunger, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **20**, 1189 (1979).
- [17] L. Kleinman and Medinck, Phys. Rev. B **20**, 2487 (1979).
- [18] A. B. Kunz and R. S. Weidman, J. Phys. C **12**, L371 (1979).
- [19] A. J. Freeman, C. S. Wang, J. Jarlborg, M. Weinert, Wagner and C. W. Chu, J. Quant. Chem. **13**, 445 (1979).
- [20] S. Ves, D. Glötzel, M. Cardona and H. Overhof, Phys. Rev. B **24**, 3073 (1981).
- [21] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, M. Soltani, and B. Khelifa, Phys. Stat. Sol (b) **192**, 101 (1995).
- [22] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, and B. Khelifa, Phys. Lett. A **216**, 187 (1996).
- [23] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. P. Duffour, and B. Khelifa, Mat. Sci. And Eng. B **39**, 95 (1996).
- [24] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, and B. Khelifa, Phys. Lett. A **228**, 378 (1997).
- [25] S. Hull, and D. A. Keen, Phys. Rev. B **50**, 5868 (1994).
- [26] S. Hull, and D. A. Keen, J. Phys : Condens. Matter **8**, 6191 (1996).
- [27] D. A. Keen, S. Hull, W. Hayes, and N. J. G. Gardner, Phys. Rev. Lett. **77**, 4914 (1996). Les halogénures de cuivre CuX (X=Cl, Br, I) 122
- [28] J. X. M. Zheng-Johansson, Solid State Ionics **82**, 115 (1995).
- [29] A. Bouhamadou, Khenata, F. Zegrar, H. Beltache, A. H. Reshak "Ab-Initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides". Computational materials Science, 38, 263-270, (2006).
- [30] T. J. Seebeck, Abhandlung der Deutschen Akademie des Wissenschaften zu Berlin, 265, 1823.
- [31] J. C. Peltier, Annale de chimie, Vol 1, P. 371, 1834.
- [32] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials, Science 272 (1996) 1325.
- [33] C. Uher, Chap skutterudites : Prospective novel thermo electrics. In Semi-conductors and Semimetals : Recent trends in Thermoelectric Materials research I ; Tritt, T., Ed. ; Academic press : New York, (2001) ; Vol, 69 : pp 139.
- [34] I. Z. Oftadel, Die Kristallstrukturu von skutterudite und speiskobaltchloanthit. Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 66 (1928), pp. 517.

Ceux qui ont l'esprit de discernement savent combien il y a de différence entre deux mots semblables selon les lieux et les circonstances qui les accompagnent.

Pascal

Chapitre 1

*La Théorie de la Fonctionnelle de la
Densité (DFT)*

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

*D*ans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes *ab initio* qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger [1]. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile [3-4-24].

I-1. Equation de Schrödinger :

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement dans le domaine de l'infiniment petit (très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules) .En fait leur comportement est régit par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme [1]:

$$H\psi = E\psi \quad \text{I-1}$$

Avec :

- *E est l'énergie totale du système.*
- *Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).*
- *H son Hamiltonien.*

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des énergies des forces électrostatiques d'interaction : les forces de répulsion et attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[2].

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \text{I-2}$$

Ou :

$$T_e = -\sum \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : L'energie..cinetique..des..electrons$$

$$T_n = -\sum \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 : L'energie..cinetique..des..noyaux$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : L'energie..potentielle..d'int eraction..entre..les..noyaux$$

$$V_{n-e} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} : L'energie..potentielle..d'int eraction..noyaux - electrons$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : L'energie..potentielle..d'int eraction..electrons - electrons$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_j^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_i Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{l,j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \right] \psi = E\psi \quad \text{I-3}$$

I-2. Approximation de Born-Oppenheimer:

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur génère par les noyaux. Les positions des

noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \text{I-4}$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{I-5}$$

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

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad \text{I-6}$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II-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-3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à N_e électrons, définie sur un espace à $3N_e$ dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 . La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r . On a :

$$\rho(r) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{I-7}$$

Et :

$$\int_{R^3} \rho(r) dr = N_e \quad \text{I-8}$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998.[3])

I-3-1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn [4] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond}

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad \text{I-9}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad \text{I-10}$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

I-3-2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [5] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono électroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn Sham. On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{I-11}$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad \text{I-12}$$

Et :

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{I-13}$$

Avec $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de 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 contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad \text{I-14}$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (I-12) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho dr = 0 \quad \text{I-15}$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad \text{I-16}$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (I-15) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad \text{I-17}$$

Avec le potentiel de Hartree ;

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad \text{I-18}$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I-19}$$

Après (I-15) et (I-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des équations de Schrödinger mono électroniques (N_e) qui permet de trouver les N_e états de Kohn Sham $\Phi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \dots \dots i = 1, \dots, N \quad \text{I-20}$$

Avec ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(r) = \sum |\Phi_i(r)|^2$$

I – 21

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois 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 bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de Ne électrons du système.

II-3-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I-3-3-1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [6], parmi lesquelles on cite les suivantes :

I-3-3-1-a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_e]$ s'écrit [7] :

$$E_{xc}^{DA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad \text{I - 22}$$

Où ε_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (I - 19) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad \text{I - 23}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{I - 24}$$

La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho_e)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad \text{I - 25}$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [8]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I-26}$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [9]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [10].

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 $\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

La validité de la LDA se base sur la supposition : 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 [11,12], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [13].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [14] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{x\alpha}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{I-27}$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{x\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I-28}$$

Dans l'équation (I-28), 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 Schwartz [15]. 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:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(r)^{1/3} dr \quad \text{I-29}$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation

I-3-3-1-b Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ε_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [16,17]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) dr \quad \text{I-30}$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

I-3-3-1-c. La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [18,19] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad \text{I-31}$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [20,21]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [22].

I-3-4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de *Kohn* et *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 la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad \text{I-32}$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la *Figure(I-1)*[23]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{I-33}$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge peut être 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 (I-21).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{I-34}$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

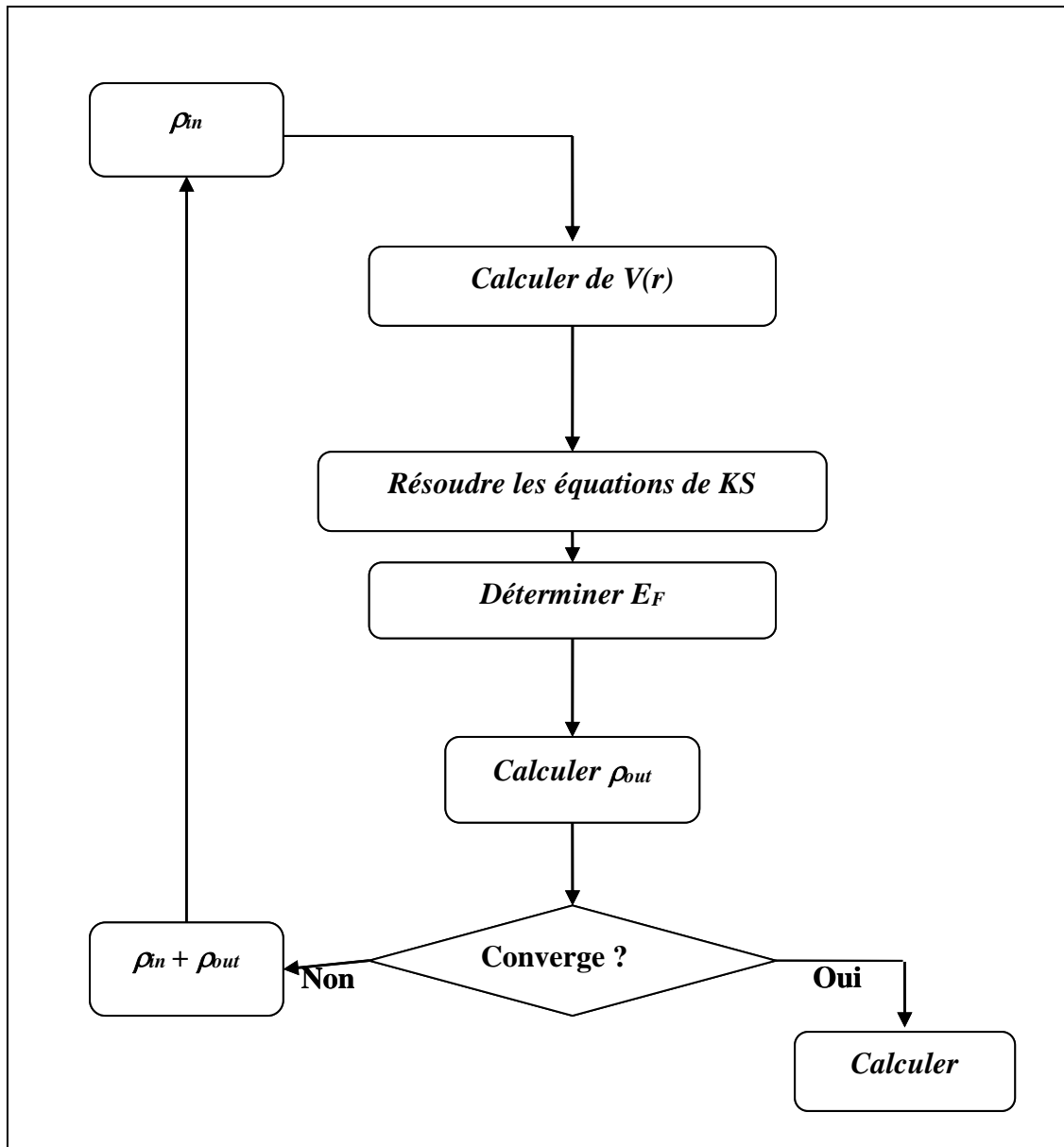


Figure I.2: Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.[23]

Références

- [1] E. Schrödinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , Ann. Phys. (Leipzig) 82 : 265, 1927.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [5] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [6] C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [7] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561 .
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [9] D. M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45, (1980) 566.
- [10] L .Heldin and B .I .Lundqvist . *J.Phys. C: Solid state Phys.* 4, (1971) 2064.
- [11] A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [12] A.Zunger and A. J.Freeman, *Phys.Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [13] V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [14] J .C .Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [15] K .Schwarz,*Phys. Rev. B* 5, (1972) 2466 .
- [16] P.M.Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*1, (1967) 567.
- [17] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B*13, (1976) 5362.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [19] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [20] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [21] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.
- [22] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B*40, (1989) 1997.
- [23] C. G. Broyden, *Math. Comp.* L9,577 (1965).
- [24] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).

Chapitre II

Méthodes de calcul : FP-LMTO

Méthodes de calcul : FP-LMTO

Pour ce qui relève des travaux réalisés dans le cadre de la présente étude, nous avons principalement utilisé le programmes LMTART, qui repose sur une approche de type FP-LMTO qui résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système électronique dans le domaine de matière condensée ,qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus .En mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilités et sans calculs excessif.

II-1. La méthode de calcul FP-LMTO

II-1.1. 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 pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a 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.

II-1.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :

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

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [1], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique comme le montre la figureII.1.

- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

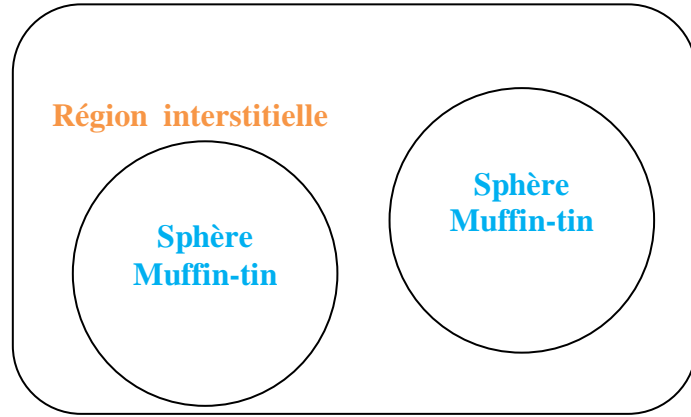


Figure II.1: Potentiel Muffin-Tin [1]

II.1.3. Instruction de base :

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

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

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

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de 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

$$\sum_{Lk\tau} \left(\left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle \right) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \quad \text{II-5}$$

II.1.3.1. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin 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_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - \epsilon) f(r, \epsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \epsilon_v = k_v^2$$

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 forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées 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 MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes 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, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad \text{II-6}$$

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

II-1.4. Sphères muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lkr}(r-R-\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r-R-\tau) \quad \text{II-7}$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II-8}$$

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

on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II-9}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et ϕ_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 :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II-10}$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = H_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II-11}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad \text{II-12}$$

$$\Phi_{Lkr}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad \text{II-13}$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad \text{II-14}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad \text{II-15}$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad \text{II-16}$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad \text{II-17}$$

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

$$\int_0^{S\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{vlk\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad \text{II-18}$$

$$\int_0^{S\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}(r) \phi_{vlk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad \text{II-19}$$

II-1.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL}^k [24]

La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad \text{II-20}$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction

$H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour les grandes valeurs de k . la partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [2], La fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J'_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [3]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3) !!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [4]. Par contre S.Savrasov [5] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [6]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kl}(r) = al \left(\frac{r}{s} \right) e^{-r^2 \eta^2 + k^2 l \eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad \text{III - 21}$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre α_l est une constante de normalisation telle que :

$$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$$

le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle

sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . la fonction peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} r_l \int_{0^+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 + k^2/4 \xi^2} d\xi \quad \text{II - 22}$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2s^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad \text{II-23}$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_{Rl}^2} \right)} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad \text{II-24}$$

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

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

II-1.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». la résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur 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 (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II-1.5.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [7, 8]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

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

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

II-1.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante peut être prise de la figure II.2. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est

$\mathbf{h}_0(\mathbf{r}) = e^{-kr} / r$ où \mathbf{k} définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

II-25

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

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

II-26

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

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(-r^2 / R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante $1/r$ pour $r \rightarrow 0$.

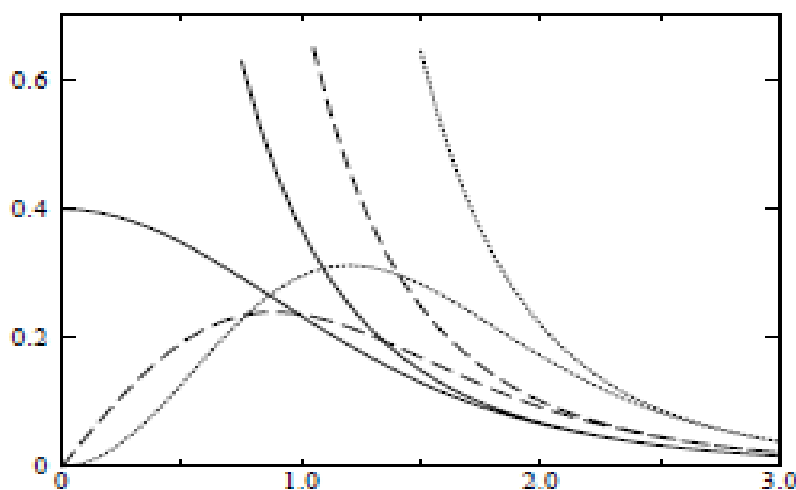


Figure (II.2) : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse [7-8-10-27].

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, etc. ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y_L(r) = r^{-L} Y_L$ est un polynôme en x, y et z, par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivés partiels $-\partial_x$, ∂_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 appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi Y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{II-27}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [8]

II-1.5.3. Les avantages des fonctions enveloppe 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 moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. 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 de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions

qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [9] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad II-28$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II-1.6. 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 sont 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 lissent « 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 [5].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [10] 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 opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II-1.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

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

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^k = H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad \text{II - 29}$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad \text{II - 30}$$

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 la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

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

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad II-31$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad II-32$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad II-33$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{int} \quad II-34$$

II-1.8. 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.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau)Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_\tau) i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_\tau^{sph}(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \quad II-35$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \quad II-36$$

Où

$$\left[\delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \right]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad \text{II-37}$$

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

$$V^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad \text{II-38}$$

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

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

II-1.9. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-36) 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.

$$\psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II-39}$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II-40}$$

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

$$S_{Lk\lambda}^{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad \text{II-41}$$

II-1.10. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composants, 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.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L^m(\hat{r}_{\tau}) \quad \text{II-42}$$

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 $T_{Lk'l'k}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'l'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad \text{II-43}$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m_2 m_2}^l(\gamma) \quad \text{II-44}$$

II-1.10.1. Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur [11] est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - \Delta) \quad \text{II-45}$$

Où $\Delta = R + \delta$ et $\delta = \tau - \tau_0$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^l Y_L^m(\hat{r}_{\tau_0}) \quad \text{II-46}$$

II-1.11. Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{II-47}$$

Qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{n} \delta_{m'm} \quad \text{II-48}$$

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 :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{II-49}$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{II-50}$$

$$C_{l'm'lm}^{l''-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m'-m} \quad \text{II-51}$$

II-1.12. Le cycle auto-cohérent :

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [5] basé sur la méthode FP-LMTO développée par Anderson [12].

L'algorithme de la figure II.3 Résume les différentes étapes du cycle itératif . La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ ρ_{in} à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree V_H que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée ρ_{out} . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de

convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m + (1 - \alpha) \rho_{in}^m \quad \text{II-52}$$

m est le nombre de l'itération et α est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [Broyden] qui consiste à utiliser les densités de charge ρ_{in} pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.

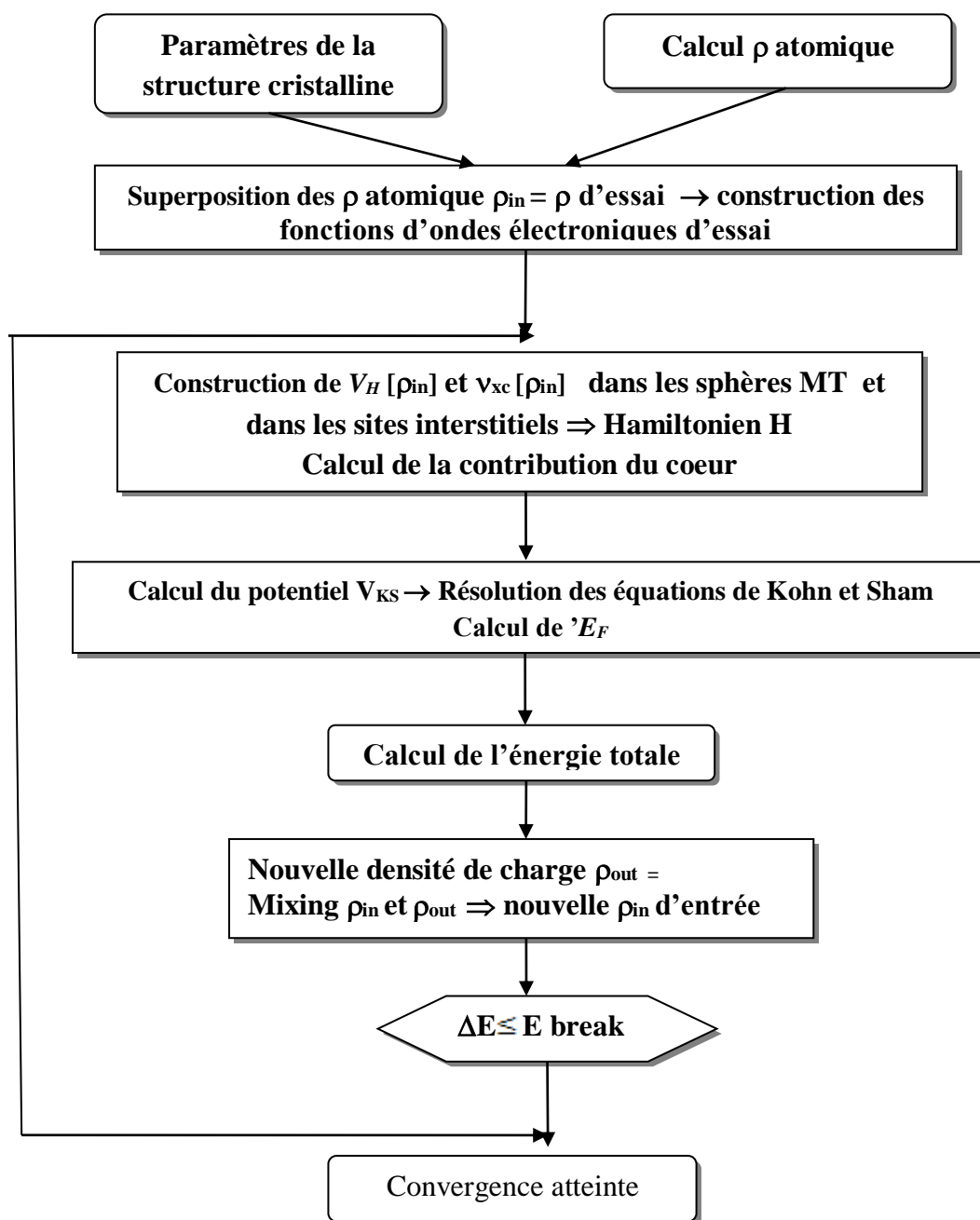


Figure II. 3 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO [12-28-29-30-31-32].

II-1.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables 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 et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. 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 :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un 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 fournies dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

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

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

II-1.14. Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. À 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 sphériques 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 chevauchements et les

éléments de la matrice de 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 solides »

$$H_L(\mathbf{r}) = h_l(kr) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{II - 53}$$

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 présentés dans la figure (II.3).

II-1.15. La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave):

II-1.15.1. La méthode APW :

Comme dans la méthode LMTO, la méthode APW [13] consiste aussi à diviser la cellule élémentaire du cristal en deux régions ; une sphère atomique dont le centre est le noyau, et l'autre est une région interstitielle. Le potentiel dans la sphère a une symétrie sphérique, ce qui permet de séparer la partie radiale des harmoniques sphériques dans les fonctions de base. A l'extérieur de la sphère (dans la région entre les atomes), le potentiel est plutôt lisse d'où il convient le choix des ondes planes. Les fonctions d'ondes sont :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II - 54}$$

Où C_G et A_{lm} sont des coefficients, $1/\Omega$ est le facteur de normalisation et Ω , \mathbf{K} , \mathbf{G} représentent le volume de la cellule élémentaire, le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin et

un vecteur du réseau réciproque respectivement. $U_l(r)$ Y_{lm} sont la partie radiale et l'harmonique sphérique qui composent des fonctions d'onde atomiques avec r la distance séparant la position de l'électron de celle du noyau à l'intérieur de la sphère ayant le rayon R_{MT} . U_l est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale :

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

II-1.15.2. La méthode LAPW :

Après résolution de l'équation (3.21), on obtient un système non linéaire de valeurs propres. Pour surmonter ce problème Andersen [12]. a proposé de modifier les fonctions de base utilisées par la méthode APW ; c'est la méthode LAPW. Cette méthode consiste à exprimer les fonctions de base à l'intérieur des sphères comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ Y_{lm} et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}$ par rapport à l'énergie qui satisfont l'équation

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II-55}$$

Les fonctions d'onde sont :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-56}$$

Où B_{lm} sont les coefficients des dérivées par rapport à l'énergie. Les ondes planes sont prises comme fonction de base dans la région interstitielle, comme dans la méthode APW.

II.1.16 Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [14]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre le mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre elles d'une manière dynamique MStudio.

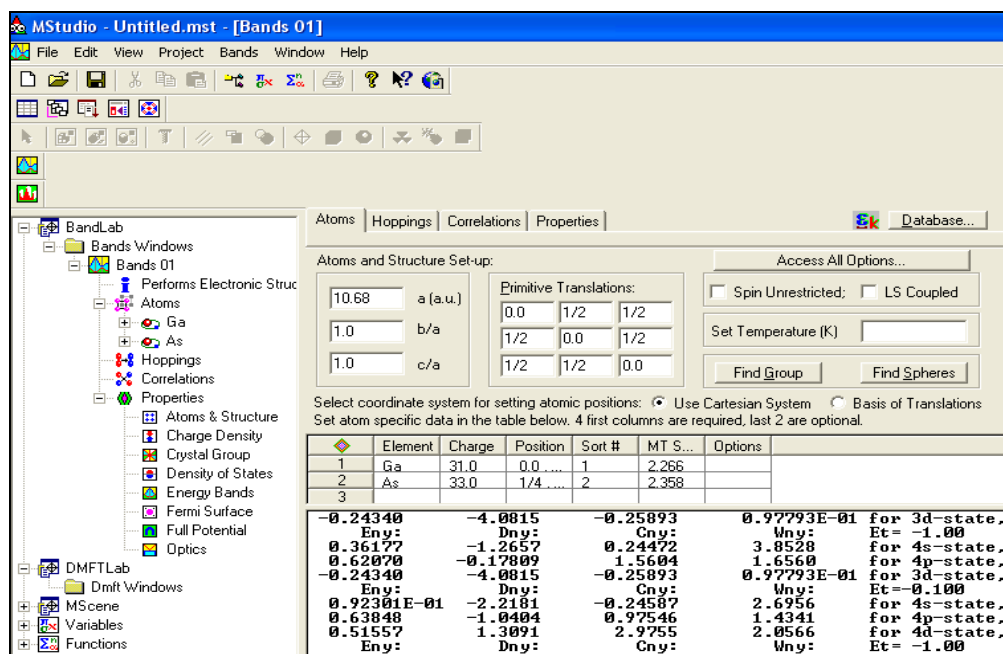


Figure II 4 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

II-2. La méthode des pseudos potentiels (P.M) :

II-2.1. Introduction :

La méthode de pseudo potentiels fût introduite pas Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [15,16]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence sont pris en compte. Les électrons du cœur sont supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

Les coefficients utilisés dans cette méthode O.P.W pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou «pseudo potentiel » (Figure II-5) []. Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libre (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquide, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structures des cristaux...etc.

II-2.2. Formalisme mathématique :

Comme dans la méthode O.P.W la fonction ψ est donnée par la somme d'ondes ϕ_k^v planes et des états atomiques occupés du cœur ϕ_k^c [16] :

$$\psi_k = \phi_k^v + \sum_c b_c \phi_k^c \quad \text{II - 57}$$

La fonction d'onde ψ_k doit être orthogonale aux états du cœur ϕ_c :

$$\langle \phi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad \text{II - 58}$$

Vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k = E_k \psi_k \quad \text{II - 59}$$

En utilisant l'expression (III-14) et (III-15), nous pouvons démontrer que :

$$H\phi_k^v - H \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k \psi_k \quad \text{II - 60}$$

On sait que :

$$H\phi_k^c = E_k^c \phi_k^c \quad \text{II - 61}$$

Donc :

$$H\phi_k^c + E_k^c \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k \psi_k = E_k \left[\phi_k^v + \sum_c -\langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \right]$$

$$H\phi_k^c + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k \phi_k^v \quad \text{II - 62}$$

Avec :

$$\sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = V_R \phi_k^v \quad \text{II - 63}$$

On peut écrire l'équation (III-18) d'une façon condensée :

$$(H + V_R) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad \text{II - 64}$$

Où :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_C + V_R \right) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad \text{II - 65}$$

On pose :

$V_p = V_c + V_R$ c'est le pseudo potentiel qui est faible.

V_C : potentiel attractif du cœur négatif.

V_R : potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (III-21) $\phi_{\mathbf{k}}^v$ est le pseudo fonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon(\mathbf{k})$ n'est pas un pseudo énergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}$.

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudo potentiel comme une perturbation.

II-2.3. Les modèles des pseudos-potentiels :

II-2.3.1. Le modèle local :

Le modèle le plus simple est un potentiel local dépendant de la variable r , et plusieurs formes de ce type existent.

Dans le premier modèle le potentiel est coulombien à grandes distances et tend vers un potentiel constant dans la région du cœur. Mathématiquement on l'exprime ainsi :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r}, & r > r_c \\ \frac{Ze}{r_c}, & r \leq r_c \end{cases} \quad \text{II - 66}$$

Où

Z : est le nombre d'électrons de valence.

r_c : le rayon du cœur atomique.

Une autre forme de potentiel similaire et beaucoup utilisée est celle dite du cœur vide proposée par Ashcroft [17], le potentiel dans ce cas a la forme :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r}, & r > r_c \\ 0, & r \leq r_c \end{cases} \quad \text{II - 68}$$

Heine et Abarenkov ont introduit plus de flexibilité par l'ajout d'un potentiel A considéré comme constant dans la région du cœur [18]. Dans ce cas la forme du potentiel devient :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{ze}{r}, & r > r_c \\ A, & r \leq r_c \end{cases} \quad \text{II - 69}$$

II-2.3.2. Le modèle non local :

Dans ce cas, on tient compte de la région du cœur et le pseudo potentiel est essentiellement non local, dépendant aussi bien de r que de l'énergie E . La correction due au non localité apportée aux potentiels locaux précédents est donnée par [19]:

$$V_{NL}(r, E) = \sum_I A_I(E) f_I(r) P_I \quad \text{II - 70}$$

Où

$A_I(E)$ est une fonction dépendant de l'énergie des états du cœur.

P_I est le projecteur sur la I^{eme} composante des moments angulaires.

Et $f_I(r)$ est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur, elle peut prendre plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carrée de Heine-Abarenkov, ou d'Ascroft.

II-2.4. Pseudo potentiels ab-initio :

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudos potentiels ab-initio. Notre traitement suivra essentiellement celui les Réfs. [20, 21].

Il existe deux types fondamentaux de pseudo potentiels ab initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir [20] :

- les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman *et al.* [22]
- les pseudos-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [23].

III-2.4.1. Pseudo potentiels à norme conservée :

Ces pseudos potentiels conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon de coupure r_c choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudo fonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes de valences au-delà de r_c . Cependant elles sont moins

oscillatoires que les vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs K très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'onde. Le potentiel du cœur ionique est dit dur tandis que le pseudo potentiel est plus *doux* et de préférence *transférable*.

Le terme doux signifie que le développement des pseudos fonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudo potentiel généré pour une configuration atomique donnée. Si le pseudo potentiel est tel que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondant à celle de la pseudo fonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c le potentiel est dit à norme conservée [22]. Notons que pour $r < r_c$, les pseudo fonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles,

mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit:

$$\int_0^{r_c} \phi^{ps*}(r) \phi^{ps}(r) r^2 dr = \int_0^{r_c} \phi^*(r) \phi(r) r^2 dr \quad \text{II - 71}$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudo potentiels est dit « semi-local » car un $V^{PS}(r)$ différent est généré pour chaque valeur de l .

II-2.4.2. Pseudo potentiels ultra-doux (USPP) :

En pratique, la synthèse d'un pseudo potentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible [26,25], en particulier pour des éléments comme les atomes des premières lignes du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires 'semicore states' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudo potentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [24] grâce aux pseudos potentiels dits 'ultra mous' ('ultra soft'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blochl [26] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour 'Projector Augmented Waves'

En 1990, Vanderbilt [23] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

L'utilisation de des pseudos potentiels ultra soft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

Références

- [1] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,*phy.Rev* .51:846-851.(1937) .
- [2] D.Brust and Liu ,*phys*.154,(1967).
- [3] G. Weis,*phys.rev*.154,50,(1966).
- [4] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev*.(1987).
- [5] S.YSavrasov,*phys.rev*,B54,164705(1996).
- [6] G.Bastared. *phys.rev* ,B30,5693,(1981).
- [7] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, *phys.rev*,B30,678,(1684).
- [8] S.R. White, G.E.Margues and L.J.Sham ,*Sci.Technol*.21,544;(1982).
- [9] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev*.(1987).
- [10] Q.C.Zhu and H.Kroemer,*phys.rev*,B27,3519,(1983).
- [11] L.F.Mattheiss,*phys.rev,Lett*.58,1028-1030,(1987).
- [12] O.K.Andersen,*PRB* 12,3060,(1975).
- [13] J.S.Slater,*phys.rev*,B12,3060,(1937).
- [14] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [15] W.A.Harisson, and S.Ciraci, *Phys. Rev B* 10 , (1974) 1516.
- [16] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, ‘*in electronic structure and optical proprieties of semiconductors*”, Springer series in solid-state sciences ed Springer new York (1988).
- [17] N.Achcroft, *Phys. Lett.* 23, (1966) 48.
- [18] I. Abarenkov, V. Heine , *Phil. Mag.* 12, (1965) 529.
- [19] S. Laoui, *Thèse de magister*, Université Ferhat Abbas de Sétif (1996), *et références citées*.
- [20] Document d’aide en ligne de la Version 2.2 de Material’s studio et références citées.
- [21] E.Betranhandy, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I, (2005).
- [22] Hamann,D.R.; Schuler,M., *Phys. Rev. Lett.* 43, (1979) 1494.
- [23] Venderbilt, D., *Phys. Rev. B* 41, (1990) 7892.
- [24] Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schuler,M., *Phys. Rev. B* 26, (1982) 4199.
- [25] Kerker,G.J., *Phys. C*, 13, (1980) L189.
- [26] P.E. Bloch ‘Projector augmented-wave method’ *Phys. Rev. B* 50, (1994) 17953.
- [27] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982)
- [28] C. G. Broyden, *Math. Comp.* L9,577 (1965).
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [30] www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/.
- [31] J.-P. Desclaux. Hartree Fock Slater self consistent _eld calculations. *Comp. Phys. Commun.*, 1:216{222, 1970.
- [32] M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988); M. Methfessel, C.O. Rodriguez et O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 40, 2009 (1989).

Chapitre –III–

*Propriétés structurales,
Électroniques, Élastiques et
Acoustiques des Composés binaires
CuCl-CuBr*

Présentation des structures

III-1. Structure type chlorure de sodium NaCl

- Description de la structure

Dans cette structure (figure III.1)[32], les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(1/2 \ 0 \ 0)$, $(0 \ 1/2 \ 0)$ ou $(0 \ 0 \ 1/2)$ cad de $a/2$ selon une arête du cube

- Coordonnées réduites Origine sur l'anion :

Cl^- : (000) $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ $(0 \ 1/2 \ 1/2)$

Na^+ : $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ $(1/2 \ 0 \ 0)$ $(0 \ 1/2 \ 0)$ $(0 \ 0 \ 1/2)$

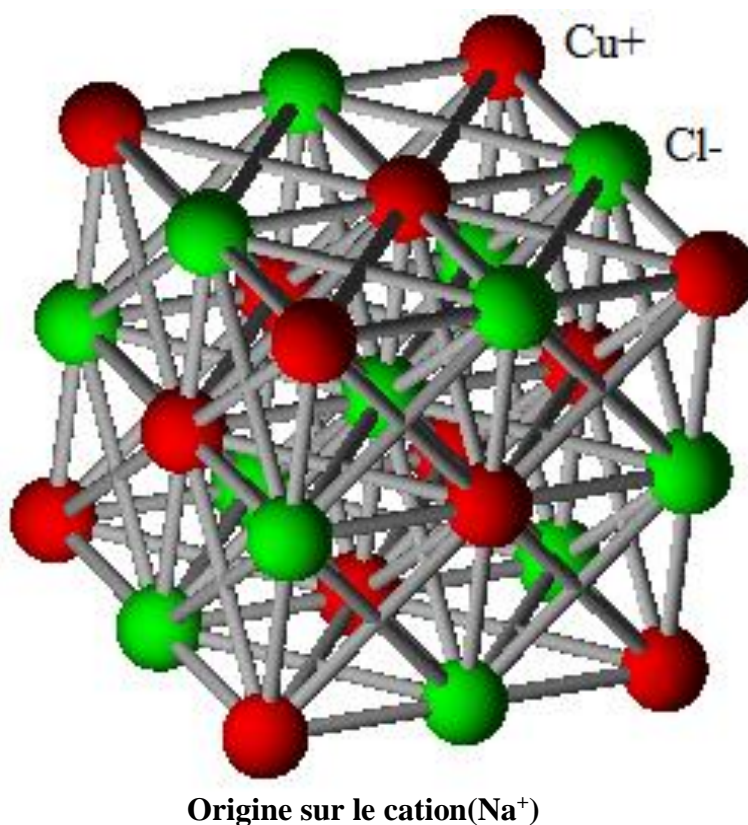


Figure III-1: Maille élémentaire de $\text{NaCl}(B1)$ [32]

- Origine sur le cation :

Cl^- : (1/2 1/2 1/2) (0 0 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0)

Na^+ : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Nombre de groupements formulaires La maille type NaCl comprend : - 8 anions Cl^- aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl^- aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions Cl^- . - 12 cations Na^+ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/4 et un ion Na^+ au centre du cube, cad 4 cations Na^+ . Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl

- Coordination

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance $a/2$, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- : coordination 6-6.

III-2. Structure type ZnS blende

- Description de la structure

Dans la structure blende (Figure III.2) [33], les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a . Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau cad les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches, en quinconce.

- Origine sur le cation :

S^{2-} : (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

Zn^{2+} : (0 1/2 1/2) (1/2 0 1/2) (1/2 1/2 0) (0 0 0)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que les ions Zn^{2+} forment aussi un réseau CFC. La structure ZnS blende peut donc être décrite par deux réseaux CFC, l'un constitué par les anions S^{2-} , l'autre par les cations Zn^{2+} , décalés l'un de l'autre de 1/4 selon la diagonale du cube cad par une translation de type (1/4 1/4 1/4).

- Nombre de motifs

La maille élémentaire ZnS blende comprend : - 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$, soit 4 anions S^{2-} . - 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour 1. Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc $z = 4$.

- Coordination

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$. L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} (coordination 4-4).

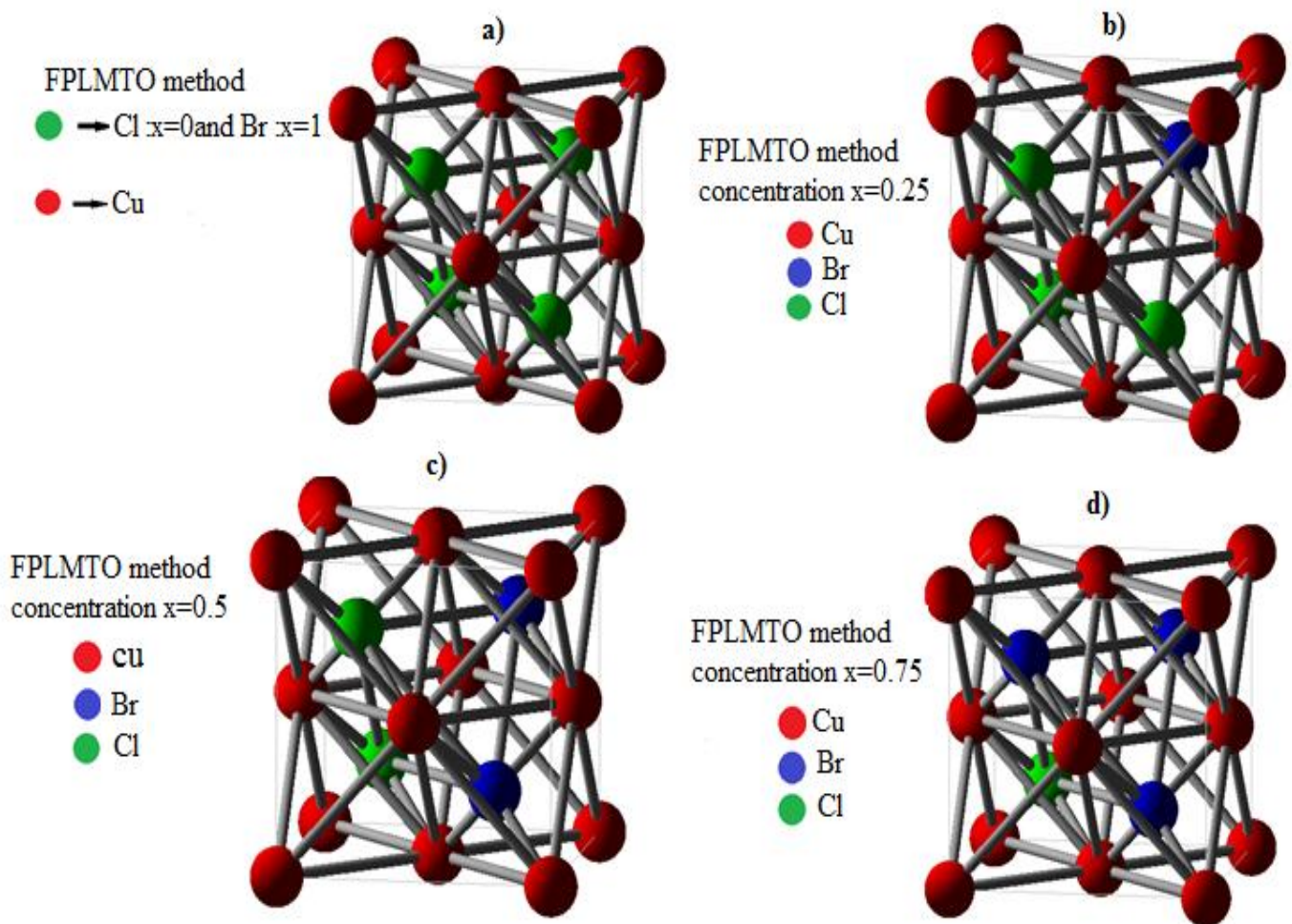


Figure III-2: Maille élémentaire de ZnS blende(B3) [33]

III-3. Détail de calcul :

Le semi-conducteur dont il est question dans cette recherche est de type I-VII, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne IB de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VIIA. L'atome de cuivre étant de type IB, il possède un électron de valence sur une orbitale s , sa configuration électronique étant : ${}_{29}\text{Cu} = [\text{Ar}] 3d^{10}$

$4s^1$ (*) .(*) Exceptions à la [règle de Klechkowski](#) :

L'atome de Chlore et de Brome est de type VIIA. Sa configuration électronique étant : ${}_{17}\text{Cl} = [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$, il possède sept électrons de valence sur des orbitales s et p ainsi l'atome de Brome ${}_{35}\text{Br} = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$. La liaison de ZnS (zinc-blende) résultant de l'hybridation sp des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionocité.

(Cu^{+1} cation) très électropositif et un matériau de transition.

Cette ionocité donne aux semi-conducteurs I-VII des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent. Les semi-conducteurs I-VII ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc - blende), soit hexagonale (type wurtzite).

Les calculs ont été effectués à l'aide le logiciel (Mstudio Mindlab 5.0)[1]. 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.

D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'un des plus précises disponibles actuellement.

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 [2], 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 [3].

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 .on a effectué un calcul self consistant de l'énergie total pour plusieurs paramètres de réseau au voisinage du paramètre de réseau expérimental, 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 figures (III.1,III.2) expriment la variation de l'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume pour les deux composés métalliques CuCl,CuBr dans les deux phases (NaCl-B1) et (zinc- blende -B3) .Nous remarquons que les composés métallique CuX sont plus stable dans la phase (zinc- blende -B3) .

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[4] donnée par :

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

Notons en outre que le volume V est lié à V_0 et à la pression P par la relation suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'} \quad \text{III-2}$$

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

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dv^2} \quad \text{III-3}$$

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

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad \text{III-4}$$

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.

L'énergie structurale totale a été calculé d'une façon auto cohérente, nous avons calculé, automatiquement, l'énergie de cut off E_{Cut} (en Rydberg), le rayon du muffin-tin RMT (en unité atomique) pour chaque position atomique dans la région interstitielle et les fonctions de base (s, p, d) qui sont développées dans un nombre d'ondes plane (PW), ils sont récapitulés dans le tableau (III.1) dans différentes structures.

La pression de transition correspond à l'effet de la pression sur une structure donnée. Si un matériau est dans phase stable bien connue, l'effet de la pression sur sa structure le conduit à modifier sa structure. En effet pour déterminer la pression de transition on a effectué le calcul à l'aide de deux méthodes différentes. La première méthode consiste à tracer une tangente commune aux courbes représentant la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans les deux structures. Sur la courbe on peut estimer la pression de transition. Une seconde manière de déterminer ce paramètre, elle est basée sur l'équation de l'enthalpie. La condition qui rend leur enthalpie égale dans les deux structures pour un même composé.

L'énergie libre de Gibbs en fonction de pression est donnée par la relation (III-5) : [37]

$$G(p) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \left[\left(1 + \frac{B'_0}{B_0} \right)^{(B'_0 - 1)/B'_0} - 1 \right] \quad \text{III-5}$$

	Phase (B1)				Phase (B3)			
	$R_{MT}(Cu)$	$R_{MT}(X=Cl,Br)$	NPW	$E_{cutoff}(Ry)$	$R_{MT}(Cu)$	$R_{MT}(X=Cl,Br)$	NPW	$E_{cutoff}(Ry)$
CuCl	2,384	2,481	6566	141,3228	2,197	2,286	12050	188,5090
Cu Br	2,458	2,663	6566	127,5373	2,197	2,467	12050	168,2585

Tableau III-1 : Paramètres constitutifs des composés binaires CuCl, CuBr utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO

A partir de l'ajustement des courbes des figures((III -2b) , (III -3d)) , et à l'aide de l'équation de Murnaghan [4], nous avons calculé les propriétés structurales des binaires CuCl, CuBr .Nos résultats relatifs à l'état fondamental tel quelles paramètres du réseaux a_0 à l'équilibre , le module de rigidité B et sa dérivé première B' et ceux obtenus par d'autres calculs et quelques valeurs expérimentales issues de la littérature sont consignés dans le tableau (III.2).

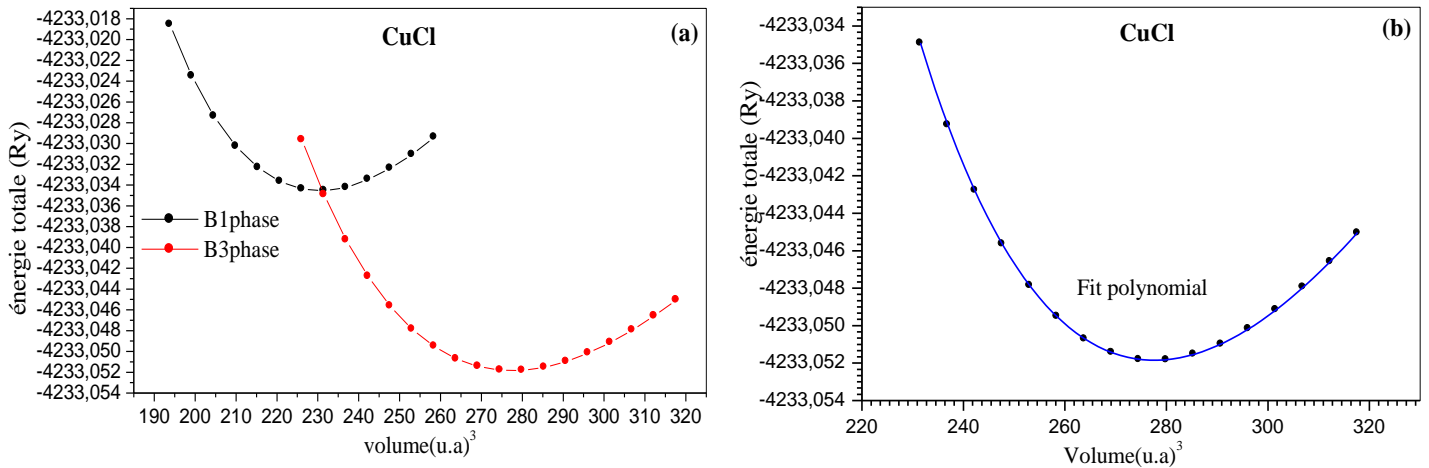


Figure III-3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CuCl dans les structures (B1, B3) et à l'équilibre(b) en utilisant la GGA.

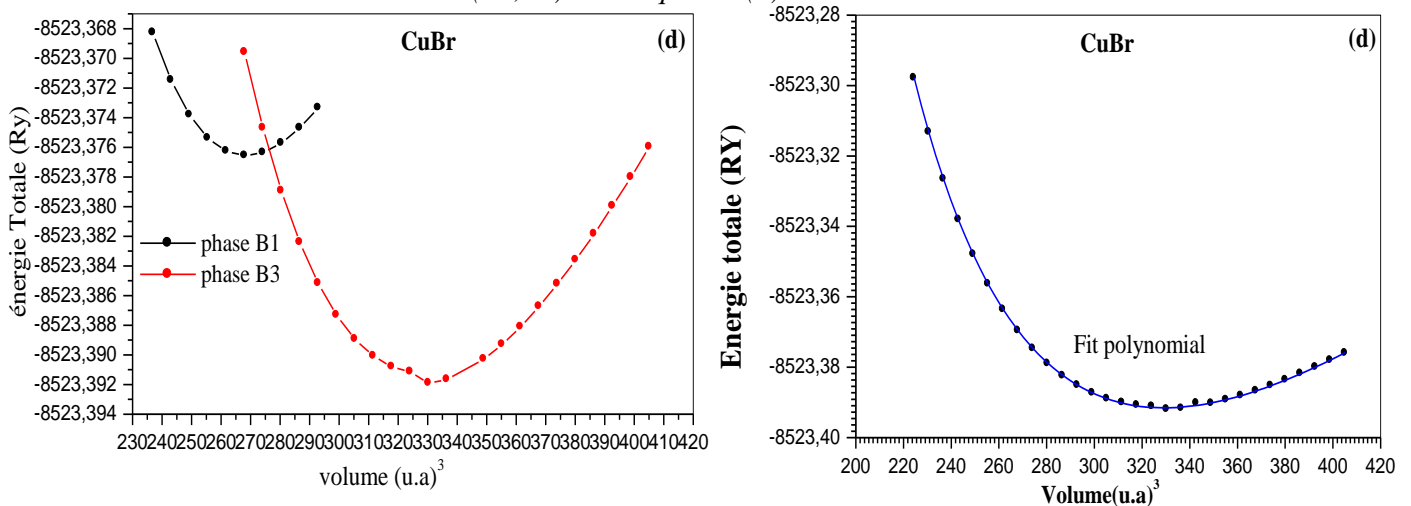


Figure III-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CuBr dans les structures (B1, B3) et à l'équilibre(d) en utilisant la GGA.

x	<i>paramètre du réseau a (Å)</i>			<i>module de compressibilité B (GPa)</i>		
	Notre travail	Exp.	autres cal.	Notre travail	Exp.	autres cal.
Cu_x						
0	5.4796	5.42 4 ^a	5.273 ^b , 5.343 ^b , 5.47 ^c 5.444 ^d , 5.455 ^e , 5.246 ^e	45.14	38.1 ^a 39,8 ^f 54,5 ^g	49 ^d , 48.38 ^e , 76.787 ^e , 58.422 ^h , 75.6 ^b , 61.9 ^b , 40.3 ^c
1	5.8	5.69 5 ^a	5.732 ^d , 5.744 ^e , 5.53 ^e , 5.689 ^b	38.332	36.6 ^a	43.528 ^e , 66.822 ^e , 44 ^d , 34.8 ^c

Tableau III-2 : Propriétés structurales (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0) des composés binaires CuCl, CuBr .

^aRef. [5]S. Hull, D. Keen, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5868

^bRef. [6]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.

^cRef. [7]W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (8) , (1998) 1293.

^dRef. [8]F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, *Mater. Sci. Eng. B* 87 (2001) 40.

^eRef. [9]B.Amrani, T.Benmessabih, M.Tahiri, I.Chiboub, S.Hiadi, F.Hamdache *Physica B* 381 (2006) 179-186

^fRef. [10]R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 490.

^gRef. [11]G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayarman, T.H. Grballe, G.W. Hull, *Solid State Commun.* 32 (1979) 275.

^hRef. [12]A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, B. Khelifa, *Phys. Lett. A* 228 (1997) 378-382.

Résultats et discussion

la figure (III.2a,3c) montre clairement que la structure la plus stable et la structure Zinc blende, vu que l'énergie correspondante et la plus basse. Nous constatons que nos composés binaires CuCl et CuBr cristallise dans la structure Zinc Blende et sous l'effet de la pression hydrostatique et a la température ambiante, il peut transiter en premier lieu vers la phase Na Cl. La pression calculée de Cu Cl (Na Cl) \rightarrow Cu Cl (ZnB) est de 4.25 Gpa pour un volume de transition 256.93224 (u .a)³ pour le composé CuBr et de 4.14 Gpa pour un volume de transition 301.5280 (u .a)³ . Nos résultats sont en bon accord avec la littérature et l'expérimental. Nous remarquons que nos résultats sont beaucoup plus proche des résultats expérimentaux (avec un écart de 1.02% pour **a₀** et 13.4 % pour **B₀**) et sa dérivée $B'_{0=}$ 4.89933 que ceux calculés par les autres méthodes. Telles que Hadj hassan [6] pour le composé CuCl avec 0,36% pour **a₀** et 5-10% pour **B₀**, et avec une différence de (1.8 % pour **a₀** et 4.7% pour **B₀**) pour le composé CuBr et sa dérivée $B'_{0=}$ 4.5859. Par comparaison, nous notons que la GGA surestime nos résultats avec la littérature et l'expérimentale.

III-4. Propriétés électronique

III-4.1 Les structures de bandes

La structure électronique est régie par le principe de Pauli postulant que les électrons ne peuvent occuper que certains niveaux d'énergie. Les états électroniques sont prédits dans le cadre d'une théorie quantique considérant les interactions électrostatiques et magnétiques entre les électrons et le noyau atomique d'une part et les électrons eux-mêmes, d'autre part. L'énergie totale d'un atome est ainsi déterminée par la distribution des électrons sur différentes couches et orbitales et la configuration fondamentale, d'énergie minimale, correspond à un arrangement pour lequel les électrons les plus liés au noyau occupent les couches électroniques de cœur laissant partiellement remplie une couche dite de valence, occupée par des électrons relativement moins liés [13].

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

La zone de Brillouin des réseaux CFC [34-38-39-40] a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube comme cela est illustré sur la figure III.5. Elle présente un centre de symétrie à l'origine qui est noté Γ et des axes de symétrie :

Les points d'intersection de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- Le point X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.
- Le point L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.
- Le point K de coordonnées $(3\pi/2a, 3\pi/2a, 0)$ sur les axes $\langle 110 \rangle$.
- Le point Γ de coordonnées $(0, 0, 0)$ sur les axes $\langle 000 \rangle$
- Le point W de coordonnées $(0, \pi/a, 2\pi/a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

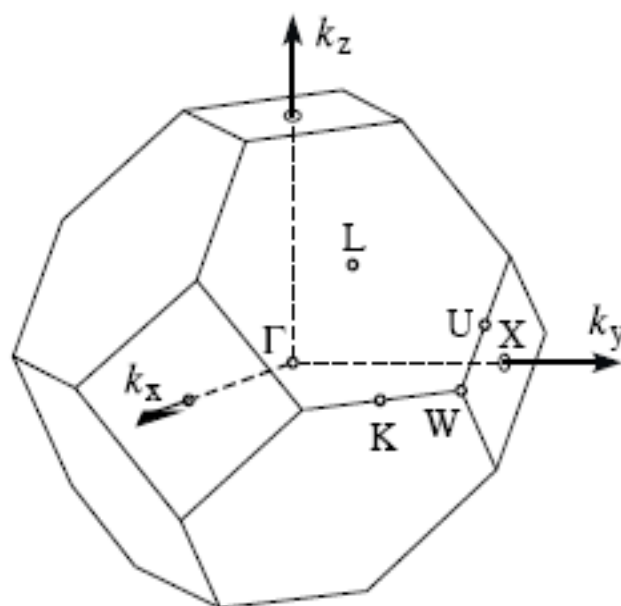


Figure III-5: Première zone de Brillouin d'un réseau *fcc* [34-38-39-40].

La figure (III-6) représente 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 Br. On remarque que le binaire CuCl présente un gap direct au point Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) avec une valeur de 0.603610 eV et un gap indirect au point x ($\Gamma \rightarrow x$) d'une valeur de 3.544113 eV et le binaire CuBr présente un gap direct au point Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) avec une valeur de 0.42136 eV et un gap indirect au point x ($\Gamma \rightarrow x$) d'une valeur de 3.228037 eV.

χ	Energie gap (eV) (Γ - Γ)			Energie gap (eV) (Γ -X)		
	Notre cal	Exp.	autres cal.	Notre cal	Exp.	autres cal.
$\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$						
0	0.603610	0.756 ^a	0.509 ^b , 0.5 ^c	3.544113	3.354 ^a	3.47 ^b , 3.481 ^c
0.25	0.599762			2.760841		
0.5	0.548507			2.589141		
0.75	0.508901			2.43563		
1	0.42136	0.474 ^a	0.418 ^d , 0.445 ^c	3.228037	3.029 ^a	3.159 ^d , 5.25 ^e

Tableau III-3 : Energies des transitions des composés CuCl et CuBr dans la structure Zinc-blende en utilisant le approximation GGA.

^aRef. R. Chelikowsky, *phys. Rev. B* 35 (1987)1174.

^bRef. B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, *Physica B* 381 (2006) 179.

^cRef. Ali ZAOUI, Fouad El Hadj Hassan, *philos. Mag. B* 7 (2002) 791

^dRef. M. Ferhat, B. Bouhafis, H. Aourag, A. Zaoui, M. Certier, *Comput. Mater. Sci.* 20 (2001) 267.

^eRef. M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, *comput. J.P. Dufour, B. Khelifa, Mater. Sci. Eng.* B39(1996)95

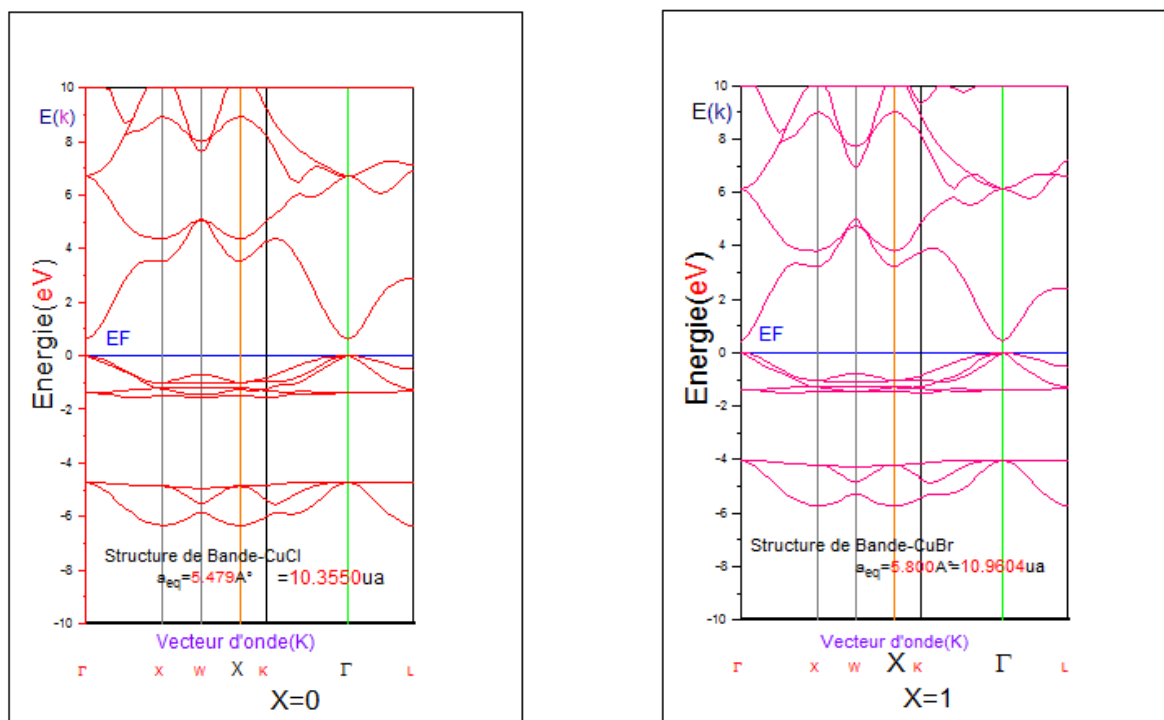


Figure III-6: Structures de bandes de CuCl et CuBr (en eV) dans la structure Zinc-blende en utilisant la GGA.

III-4.2 les densités d'états et les densités de charge.

III-4.2.a Densité d'états

Les composés CuCl et CuBr sont des semi-conducteurs à faible gap. La liaison entre Cu et Cl, ou Br est considérée majoritairement ionique. Le gap énergétique E_g séparant le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est direct. Les valeurs expérimentales du gap E_g sont listées dans le tableau (III.3). Les halogénures de cuivre ont beaucoup de caractéristiques spéciales comparativement avec les autres semi-conducteurs. En effet, on remarque un gap énergétique E_g faible aux basses températures ce qui engendre des coefficients de température dT/dE_g positives, par contre pour tous les autres composés semi-conducteurs ces derniers sont négatives sauf les composés PbS, PbSe, et PbTe .

De même la structure de la maille peut être stœchiométrique, les lacunes et les interstitiels contrôlent le type de conductivité, l'excès de Pb cause la conduction de type-n et l'excès de l'élément halogène cause la conduction de type-p .De plus la différence entre nos valeurs calculées des gaps énergétiques et celles calculées dans les autres travaux utilisant la même méthode, est dû au fait qu'ils ont introduit dans leurs calculs l'interaction spin orbite, ce qui a engendré un décalage des bandes de conduction .

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin[34], et pas seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de chaque composé a été calculée par l'approximation GGA, les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. Les densités d'états totales et partielles projetées, calculées par la GGA pour les composés CuCl et CuBr sont respectivement illustrées sur les figures III.7 et III.8.

➤ **Interprétations**

Nous pouvons distinguer quatre régions importantes pour les bandes de valence que nous appelons : VB 1, VB2, VB3 et VB4 à partir du sommet de la bande valence. Les électrons d contribuent majoritairement à la formation des bandes de valence les plus hautes (VB1 et VB2), et les électrons p à la bande la plus basse (VB3). Les électrons d contribuent aux deux bandes (Figure (III. 6), figure (III. 7)

Ily a une bande plus basse (VB3) dérivée principalement de l'orbitale 3p de l'anion (Cl⁻, Br⁻) et la bande la plus profonde (VB4) provient entièrement de l'orbitale s de l'anion (Cl⁻, Br⁻).

Les bandes plus basses (VB3 et VB4) ont la forme habituelle prévue pour les composés zinc blende. La première bande de conduction (CB1) résulte de l'orbitale 4s de Cu⁺.

Le point principal est que les dix électrons 3d du cuivre ne peuvent pas être considérés comme des électrons du cœur mais plutôt comme des électrons de valence, qui passent de 8 à 18 électrons, contrairement au cas des autres membres de la famille des semi-conducteurs tétraédriques. A partir de cette situation, nous comprenons la nécessité d'avoir employé la méthode FP-LMTO plutôt qu'une autre.

Les énergies des bandes pour CuCl et CuBr sont données dans les tableaux (III.3).

Nos valeurs des gaps sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales ou celles calculées empiriquement. Ceci est normal puisque nos calculs utilisent une méthode ab-initio. Néanmoins, nos valeurs concernant les autres états sont plus proches de l'expérience par comparaison avec celles obtenues par un autre calcul abinitio[18].

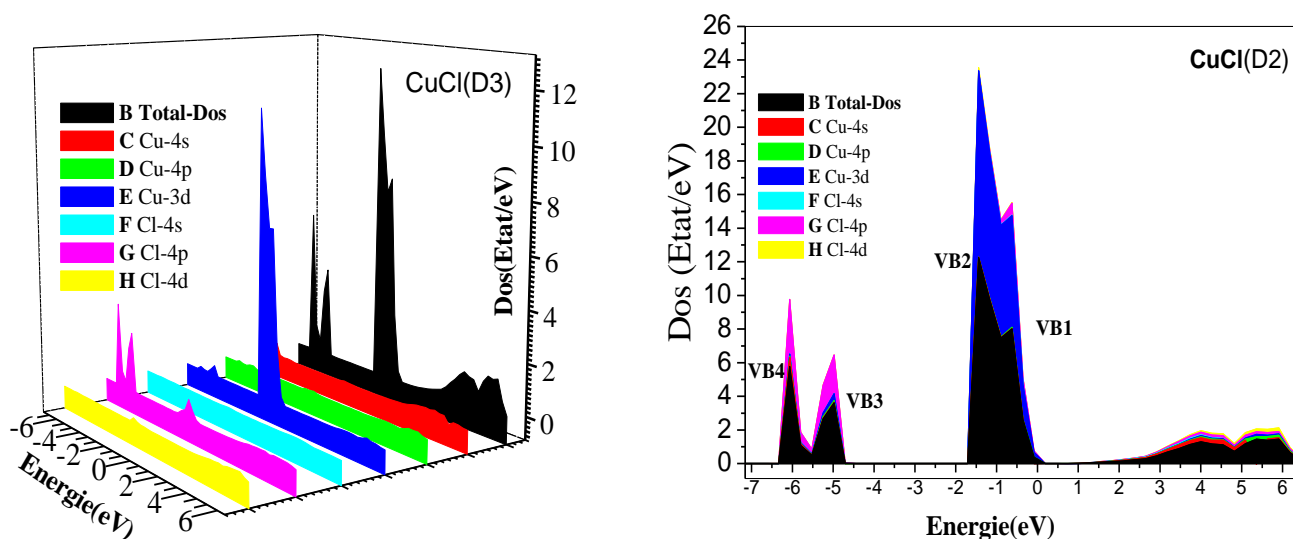


Figure III-7 : Représentation en 3 D des densités totales et partielles de CuCl.

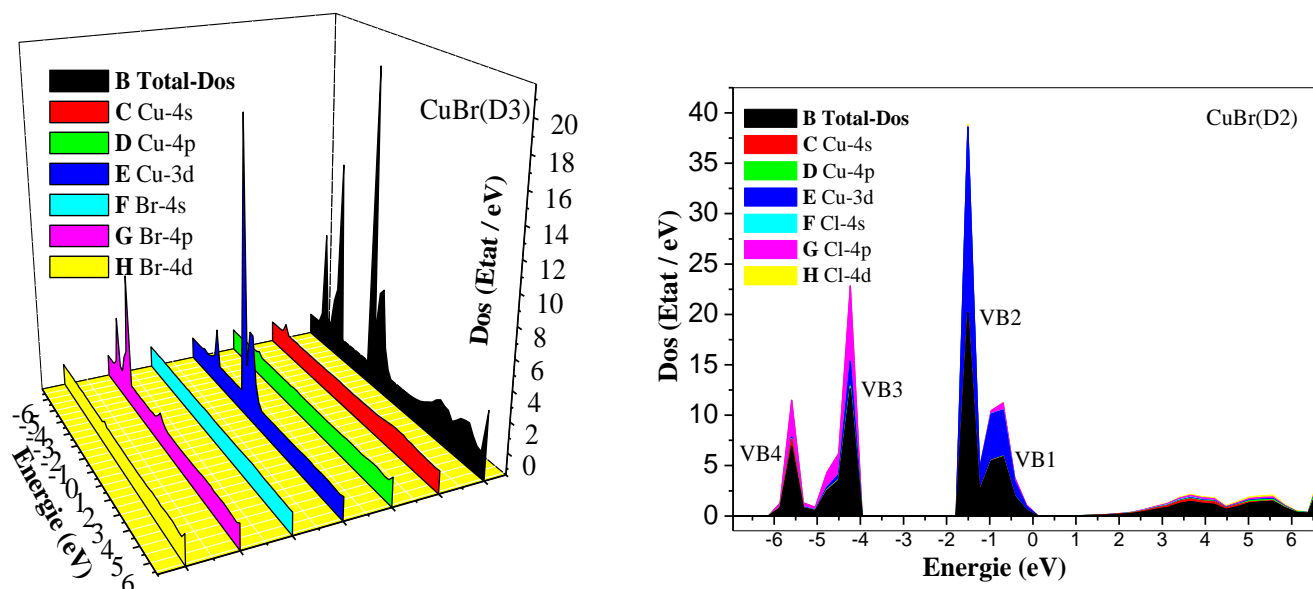


Figure III-8: Représentation en 3 D des densités totales et partielles de CuBr.

III-4.2.b Densité de charge

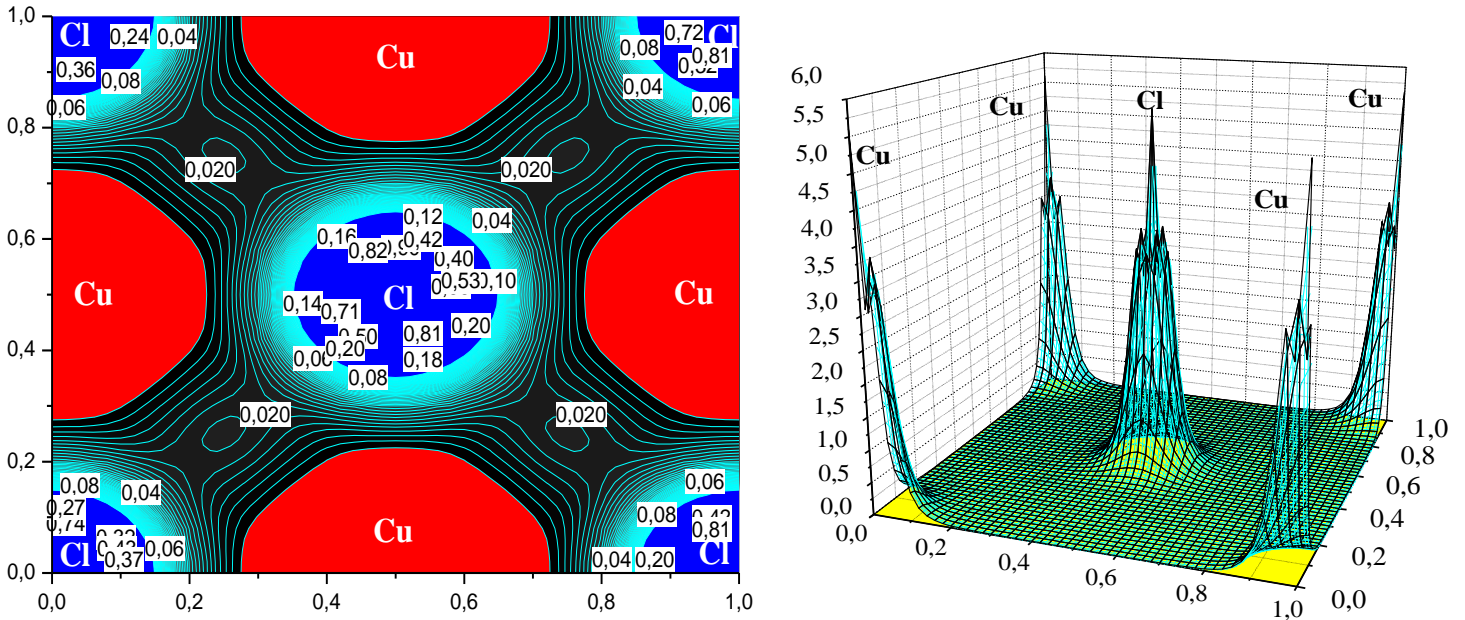
Les Figures (III.9) et (III. 10) montrent les contours de la densité de charge des halogénures de cuivre CuCl et CuBr dans le plan (1 - 10). On remarque que la majeure partie de la distribution de charge est du côté de l'anion (Cl^- , Br^- et 1^-), par contre, la densité est faible du côté du cation Cu^+ . Ceci montre le caractère ionique remarquable des halogénures cuivreux. Ce comportement confirme le caractère hétéropolaire de ces composés.

Dans les sites interstitiels, on remarque une faible présence de la charge où elle est concentrée autour des atomes. A partir de ces observations on peut dire qu'il y'a un transfert de charge du l'atome de (cuivre) vers l'atome non métallique. En analysant les figures (III-8,III-9) on remarque une concentration de la densité de charge du coté de l'anion(Cl^- , Br^- et 1^-), , puis qu'ils possèdent un facteur d'électronégativité très élevé par rapport à celui du cation Cu^+ . De telle sorte que le facteur électronégativité du cuivre est de 1.9 et celles de l'atome de chlore et brome sont égaux à 3.16 et 2.96, respectivement.

Dans les sites interstitiels, on remarque une faible présence de la charge où elle est concentrée autour des atomes, de ce fait l'ensemble de ces observations prouve le degré élevé du caractère ionique de la liaison atomique de ces matériaux, suivant l'échelle de Pauling qui classe les matériaux suivant la différence d'électronégativité ($\Delta\chi$); dans le cas où $\Delta\chi > 2$, la liaison ionique, $2) \Delta\chi > 0.5$ la liaison covalente polaire (polar covalent bonding) et $0.5) \Delta\chi$, la

liaison est purement covalente , donc les deux matériaux CuCl et CuBr possèdent une liaison covalente polaire c.a.d en trouvant les deux caractères ionique et covalent , puisque $\Delta\chi=1.26$, $\Delta\chi=1.06$

Ce comportement confirme le caractère hétéro polaire de ces composés.



Figure(III.9) :Les contours d'isodensité de charges (cadres gauches) et profil 3D de la distribution de charge (cadres droites) du composé CuCl pour la phase B3 dans le plan (110).

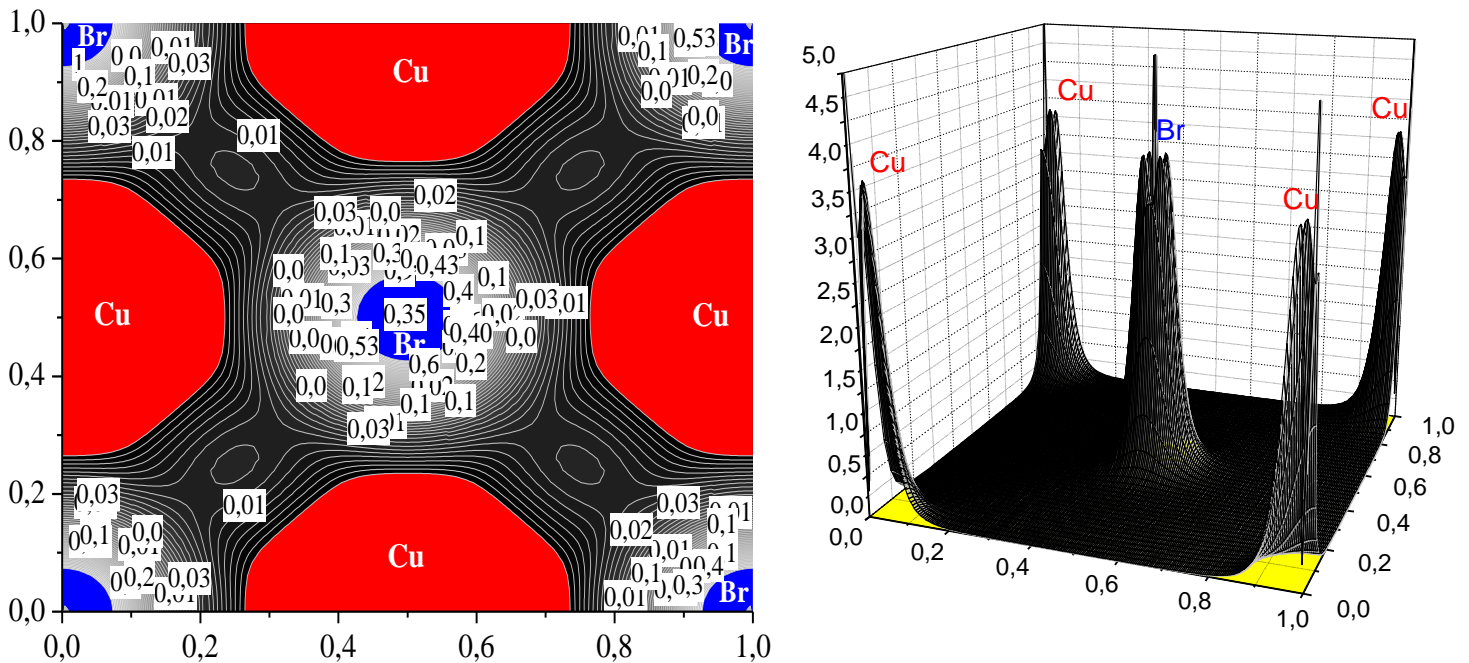


Figure III-10 :Les contours d'isodensité de charges (cadres gauches) et profil 3D de la distribution de charge (cadres droites) du composé CuBr pour la phase B3 dans le plan (110).

III.5. propriétés Mécaniques :

La détermination des constantes élastiques commande la représentation de l'énergie en fonction des contraintes hydrostatique pour des déformations de la cellule unité.

Nous avons considéré les contraintes avec et sans la conservation du volume, parce que les contraintes avec conservation du volume seules ne peuvent pas fournir assez de contraintes pour déterminer les constants élastiques.

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en termes de changements relatifs en dimension ou en forme sont appelées déformations et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour des petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et revient aux conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique (voir figure III.11)[35-36]. Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence des défauts cristallins.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelque aspects de son comportement élastique, comme le module d'élasticité C_{ij} par exemple. Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

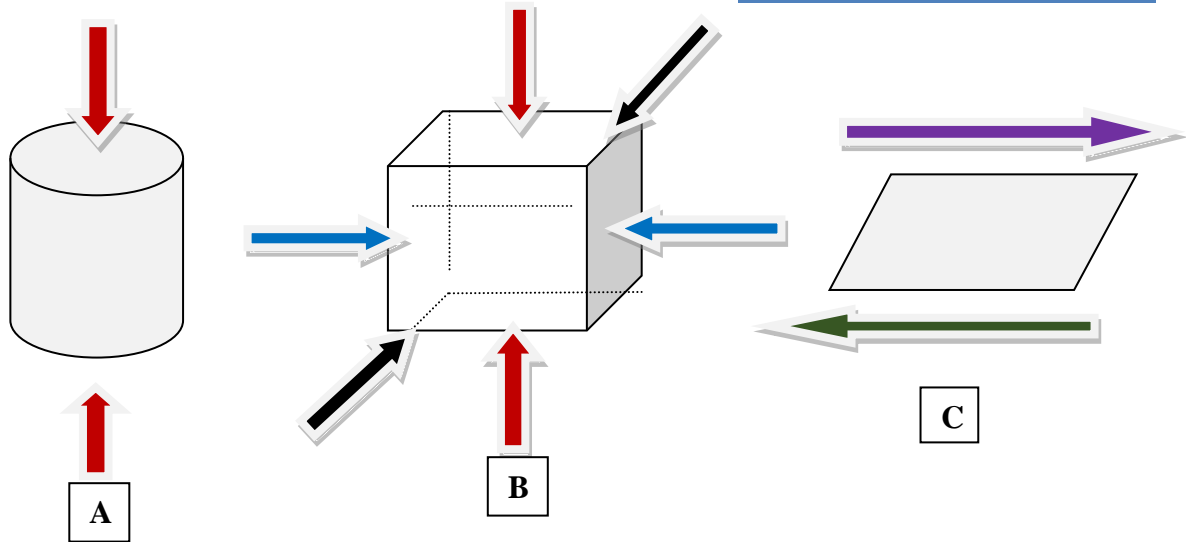


Figure III-11: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques. les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression) , (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement [35-36].

Pour le cas d'un système cubique il n'y a que trois constants élastiques indépendants nommés C_{11} , C_{12} , C_{44} . Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl[19]. L'état de l'utilisation du volume conservant les tenseurs (δ) orthorhombique et monoclinique en déterminant les constantes de cisaillement C_{11} - C_{12} et C_{44} respectivement.

La conservation du volume de tenseur orthorhombique(δ) est déterminée par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1 - \delta^2} \end{pmatrix}$$

Ainsi un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer toutes les constantes, qui signifient que trois types de contrainte doivent être appliqués au cristal. Le premier type implique de calculer le module élastique ($C_{11}+2C_{12}$) et ($C_{11}-C_{12}$), qui sont reliés au module de compressibilité B et au volume d'équilibre V_0 respectivement :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11}+2C_{12})$$

III-6

L'application de cette formule change l'expression de l'énergie totale en :

$$\mathbf{E}(\delta) = \mathbf{E}(\mathbf{0}) + (C_{11} + C_{12}) V \delta^2 \quad \text{III-7}$$

Où V est le volume de la cellule d'unité et E (0) est l'énergie qui convient au paramètre de maille du volume V.

Le deuxième type implique de calculer le module C₄₄.

En utilisant la conservation du volume de tenseur monoclinique (δ) qui est déterminé par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\frac{\delta}{2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{pmatrix}$$

Ce qui change aussi l'expression de l'énergie totale en :

$$\mathbf{E}(\delta) = \mathbf{E}(\mathbf{0}) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 \quad \text{III-8}$$

Les constantes élastiques C_{ij} calculées par la GGA des composés métalliques CuCl et CuBr comparés avec expérimentaux sont donnés dans le tableau (III .5) ci-dessous

La conduction de la stabilité mécanique dans le cristal conduit aux restrictions suivantes sur les constants élastiques [20]:

$$B_0 > 0, C_{11}-C_{12}>0, C_{11}>0, C_{44}>0, C_{11}+2C_{12}>0 \quad \text{III-9}$$

$$\frac{4C_{11}(C_{11} - C_{44})}{(C_{11} + C_{12})^2} = 1$$

Nous remarquons que nos résultats sont en bon accord avec l'expérience (condition C₁₁>C₁₂) (voir les tableaux).

C₁₁, C₁₂, et C₄₄ forment l'ensemble complet des constantes élastiques pour un système cubique. Le paramètre d'anisotropie A, le rapport de Poisson ν, et le module de Young E et le module de cisaillement G seront calculer à partir des relations suivantes [21-22]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III-10}$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \left(\frac{2}{3} \right) G \right)}{\left(B + \left(\frac{1}{3} \right) G \right)} \right] = \nu = \frac{3B - E}{6B} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad \text{III-11}$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad \text{III-12}$$

$$G = (G_V + G_R) / 2 = \frac{1}{5} (3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad \text{III-13}$$

$$C_s = (C_{11} - C_{12}) / 2 \quad \text{III-14}$$

Où G est le module anisotrope de cisaillement, G_V est le module du cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure de valeur de G, et G_R est le module du cisaillement de Reuss correspondant au inférieur de valeur de G attaché , elles peuvent être écrites en tant que :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \text{ et } G_R = [(5C_{44}(C_{11} - C_{12})) / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]]. \quad \text{III-15}$$

Les valeur de module de cisaillement G, Le paramètre d'anisotropie A , le rapport de Poisson ν , et le module de Young E pour nos composés sont lister dans le tableau(III .4).

Constantes	Expression
Paramètre anisotrope	$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$
Coefficient de poisson	$\nu = \frac{3B - E}{6B}$
Module de Young	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Module cisaillement	$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$

Tableau III.4: Quelques constantes mécaniques.

La valeur calculée de A, qui figure dans le tableau (III.5) indique que nos composés sont des matériaux anisotrope. La valeur typique du coefficient Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0,1, alors que pour les matériaux ioniques est d'environ 0,25[23-24].

Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est de 0,25, ce qui suggère une plus forte contribution ionique intra-atomique de liaison pour ce composé. Selon la formule empirique de Pugh[25], qui stipule que la valeur critique du rapport B/G sépare le comportement ductile et fragile des matériaux est d'environ 1,75, c'est à dire, si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile, les halogénures de cuivre est classées comme matériaux fragiles.

Les valeurs (ν) calculées sont proches de la valeur de 0,5, ce qui montre que les forces inter atomiques de ces composés sont principalement des forces centrales. Notez que lorsque le coefficient de Poisson (ν) est proche de 0,5, ce qui correspond à un matériau incompressible, le coefficient λ augmente à devenir infini pour $\nu = 0,5$. En pratique, le matériau est considéré comme raisonnablement compressible lorsque $\lambda > 100$ u qui est la limite de coefficient de Poisson de 0,495049 utilisant eq. (III-16).a la rigueur les coefficients de Poisson de Notre calcul sont inférieures à la valeur limite de valeurs nos composés sont compressibles de même pour les valeurs de E et G comme indiqué dans le tableau III-6 montre que Le Composé CuBr est plus résistant à la traction et la résistance au cisaillement que le composé de CuCl.

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \text{ et } \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \Rightarrow \frac{\lambda}{\mu} = \frac{2\nu}{1-2\nu} \quad \text{III-16}$$

Composé		Notre travail GGA	Experimental	Autres calculs
CuCl	C_{11}	48.04932622	45.4 ^a	63.37 ^b , 48.6 ^b , 45.28 ^d , 47 ^e
	C_{12}	43.68533689	36.9 ^a	54.66 ^b , 34.8 ^c , 30.909 ^d , 36.2 ^e
	C_{44}	13.80898494	14.9 ^a	14.84 ^b , 15.3 ^c , 12.189 ^e
	$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$	2.20	4.25 ^a	7.185 ^e
	C12-C44	29.87		
	B	45.14		
	A	6.32860		
	G	9.158188		
	E	25.7342122		
	ν	0.404983		
$\frac{B}{G}$	4.928922174			

CuBr	C_{11}	44.86018894	53.99 ^b ,44 ^c ,43.5 ^e
	C_{12}	35.06790533	40.67 ^b ,32.6 ^c ,34.9 ^e
	C_{44}	13.4842265	6.85 ^b ,12.3 ^c
	$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$	4.89	
	C12-C44	21.58	
	B	38.332	
	A	2.754051519	
	G	10.048992258	
	E	27.72427572	
	ν	0.379455478	
$\frac{B}{G}$	3.814561723		

Tableau III.5: Constantes élastiques C_{ij} , module de cisaillement G , module de Young E , Le paramètre d'anisotropie et rapport de Poisson γ du composé CuCl, CuBr dans la structure B3.

^aRef. R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 490.

^bRef. B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache *Physica B* 381 (2006) 179-186.

^cRef., F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, *Mater. Sci. Eng. B* 87 (2001) 40.

^dRef. A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, B. Khelifa, *Phys. Lett. A* 228 (1997) 378 -382.

^eRef. Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol.22, Springer, Berlin, 1986.

Température de Debye : Une fois que nous avons calculé le module de Young E , le module de compressibilité B et le module de cisaillement G , nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D . qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. à basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye θ_D à travers les constantes élastiques, est le

lien qui existe entre la vitesse de sa moyenne v_m et θ_D obtenu à partir de la relation suivante de Anderson [26] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad \text{III-17}$$

où h est la constante de Planck, k la constante de Boltzman, N_a le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire, ρ la densité. La vitesse moyenne du son est approximativement [23] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{III-18}$$

où v_s et v_l sont les vitesses de cisaillement et de compression respectivement qui peuvent être obtenues à partir de l'équation de Navier :

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} = v_s \quad \text{III-19}$$

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{III-20}$$

Nous illustrons dans le tableau (III.6) les valeurs calculées de v_s , v_l , v_m et θ_D pour nos composés.

on peut clarifier les trois vitesses possibles sont en fonction de E , ρ et ν :

$$c_l = \sqrt{\frac{(\lambda + 2\mu)}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)}}; \quad c_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\nu)}}; \quad c_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{III-21}$$

$$\text{Il vérifie que: } \frac{c_l}{c_t} = \sqrt{\frac{2(1-\nu)}{(1-2\nu)}} > \sqrt{2} \text{ et } \frac{c_l}{c_L} = \sqrt{\frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)}} > 1 \quad \text{III-22}$$

Confirmant aux équations (III-21,22) la vitesse d'une onde longitudinale est toujours supérieure d'au moins un facteur de 2 à celle d'une onde transversale dans un même solide "illimité", et l'autre montrant une onde longitudinale se propage toujours plus lentement dans un solide de dimensions finies "illimité. le symbole ρ est la densité volumique obtenue à partir des constantes de réseau et la masse moléculaire du cristal le calcul de la température de

Debye (θ_D) est un élément important comme paramètre physique fondamentale qui est utilisée pour distinguer entre les régions hautes et basses températures d'un solide.

Si $T > \theta_D$, nous nous attendons à tous les modes ont une énergie égal à $k_B T$, et si $T < \theta_D$ attend un mode à haute fréquence pour être congelés [27]. Elle est liée à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Aux basses températures, la température de Debye calculé à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir des mesures de la chaleur spécifiques. Nous avons également calculé la température de Debye (θ_D), la vitesse de l'onde élastique moyenne (V_m), la direction longitudinale et les vitesses des ondes élastiques transversales (V_l , V_t) en utilisant les données des constantes élastiques calculées, en termes de classiques égaliseurs suivants (18- 21). Les températures de Debye, énumérés dans le tableau 4, se sont révélées être 311,288, 245,092 ° K pour la structure B3 de CuCl et CuBr, respectivement. Dans l'ensemble, nous pouvons le voir dans le tableau 4 que la température de Debye diminue avec l'augmentation de la constante de réseau des halogénures de cuivre. Apparemment, lorsque le nombre atomique des atomes d'halogénures de cuivre se rapproche de l'autre, la différence entre les valeurs des températures de Debye diminue.

Les valeurs calculées de la vitesse longitudinal, transversal et vitesses moyennes d'ondes élastiques pour CuX (X=Cl, Br) sont également donnés dans le tableau (III.6) qui diminue avec l'augmentation de la masse atomique des éléments ¹⁷Cl et ³⁵Br.

Composé		ρ (Kg/m ³)	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)	θ_D (°K)	μ =G(Gpa)	λ (Gpa)	$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{2\nu}{1-2\nu}$	$\frac{c_l}{c_t} > \sqrt{2}$
CuCl	Nos calculs	3996.094517	119.79875	47.8725	53.1558	311.287	9.158188	39.0342	4.20977	$\sqrt{2.5}$
CuBr	Nos calculs	4882.741133	102.9300	45.3658	49.8810	245.092	10.048992	31.632681	3.14787	$\sqrt{2.26}$

Tableau III. 6 : Calcul de la densité (ρ , en Kg/m³), vitesse moyenne du son, vitesse de propagation du son longitudinal et transversal (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), et la température de Debye (θ_D , en °K) pour CuCl et CuBr.

Références

- [1] www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/.
- [2] For a review, “see Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas” (eds. Lunqvist, S. and March, S.H.). Plenum, New York, (1983).
- [3] Perdew J.P., Wang Y. Phys Rev B (1992).46:12947.
- [4] F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [5] S. Hull, D. Keen, Phys. Rev. B 50 (1994) 5868.
- [6] 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.
- [7] W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, J. Phys. Chem. Solids 59 (8) , (1998) 1293.
- [8] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, Mater. Sci. Eng. B 87 (2001) 40.
- [9] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache Physica B 381 (2006) 179-186.
- [10] R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 490.
- [11] G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayarman, T.H. Grballe, G.W. Hull, Solid State Commun. 32 (1979) 275.
- [12] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, B. Khelifa, Phys. Lett. A 228 (1997) 378–382.
- [13] M. Hakim LOUDYI these-Lyon .France (2002)
- [14] R. Chelikousky, Phys. Rev. B 35 (1987) 1174.
- [15] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, Physica B 381 (2006) 179.
- [16] Ali ZAOUÏ, Fouad El Hadj Hassan, Philos. Mag. B 7 (2002) 791
- [17] M. Ferhat, B. Bouhafs, H. Aourag, A. Zaoui, M. Certier, Comput. Mater. Sci. 20 (2001) 267.
- [18] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. P. Duffour, and B. Khelifa, Mat. Sci. And Eng. B 39,95 (1996).
- [19] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493
- [20] D.C. Wallace. thermodynamics of crustals, Willey, New York
- [21] M. J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compound: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [22] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [23] M. H. Ledbetter, in: R.P. Reed, A.F. Clark (Eds.), Materials at Low Temperatures, American Society for Metals, OH, 1983.
- [24] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annual Review of Materials Science 31(2001)1–23. 34avec33
- [25] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [26] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [27] R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 490.
- [28] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache Physica B 381 (2006) 179-186.
- [29] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, Mater. Sci. Eng. B 87 (2001) 40.
- [30] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, B. Khelifa, Phys. Lett. A 228 (1997) 378 –382.
- [31] Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.22, Springer, Berlin, 1986.
- [32] C. Kittel. Introduction to solid state physics, [1996].ed. John Wiley Sons, Inc. 7th ed.

- [33] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat. Chem And Phys. 68 : 22 (2001).
- [34] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [35] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Physique des solides (EDP Science, 2002).
- [36] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th edition (Dunod, Paris 1998).
- [37] Gibbs :isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi – harmonic Debye model M.A.Blanco* ,E.Francisco, V.Luana
Departamento de Quimica Fisica y Analitica ,Facultad de Quimica,Universidad de Oviedo,33006,Spain
- [38] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [39] Peter Y. YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [40] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)

Chapitre - IV -

*Propriétés structurales, électroniques,
optiques et thermodynamiques de
l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$*

Les alliages

IV-1 Définition d'un alliage

Le terme alliage signifie la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaire et quaternaires.

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électroniques et optoélectroniques.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologie à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux. La connaissance de propriétés structurales des alliages semi-conducteurs est d'importances fondamentales dans le calcul pour la prédiction et la connaissance de leurs propriétés électroniques, par exemple la courbe du gap d'énergie est partiellement due au changement dans la longueur de la liaison [1].

IV.2 Classification des alliages

La classification des alliages se fait en combinant des éléments tels que A, B, C et D à l'aide des techniques de croissances, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire se cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de mailles très voisins.

Les alliages de façon générale se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage

IV2.1 Alliage binaire : il de la forme AB

IV.2.2 Alliage ternaire : Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

- un alliage ternaire anionique de la forme AB_xC_{1-x} .
- un alliage ternaire cationique de la forme $A_xB_{1-x}C$.

IV.2.3 Alliage quaternaire : On a également dans la gamme des alliages les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type d'alliage est caractériser par deux coefficients stœchiométrique x et y. ces alliages peuvent être soit :

- Des solutions quadratique de la forme $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$.

- Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :
 1. Des solutions purement anioniques sous la forme : $A_xB_xC_yD_{1-x-y}$
 2. Des solutions purement cationiques sous la forme : $AB_xC_{1-x-y}D$

IV-3 L'intérêt technologique

L'intérêt des semi-conducteurs provient du fait qu'il existe un nombre considérable de domaine d'application. Ces applications sont fondées sur les propriétés physiques particulières de cette classe de matériaux, les propriétés optiques, thermiques, et même mécaniques. Sont potentiellement favorables pour les applications technologiques dans le domaine optoélectronique. Les lasers à semi-conducteurs ont eu, ces dernières années, un impact considérable tant dans les domaines militaires qu'industriel et commercial.

L'alternative est d'explorer des composées 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) [2] où les propriétés physiques sont moyennées. L'alliage est considéré comme un pseudo-binaire ordonne pour lequel l'approximation du cristal virtuel (VCA) fait abstraction du désordre d'alliage.

IV-4. Méthode de calcul de l'alliage ternaire $Cu Cl_{1-x}Br_x$

Les méthodes de calculs, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [3-4] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [5], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la

méthode développés par Zunger et al. [6-7] qui rend compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général.

$$xAC(a_{AC}) + (x - 1)BC(a_{BC}) \rightarrow A_x B_{1-x}C(a_{eq}) \quad \text{IV-1}$$

Où, à l'équilibre, a_{AC} et a_{AB} sont les pas des réseaux parents AC et BC, a_{eq} le pas réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de AB comprimé le pas du réseau a de l'alliage devient en fonction de x

$$a(x) = A_x B_{1-x}C = x(a_{AC}) + (x - 1)a_{BC} \quad \text{IV-2}$$

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

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad \text{IV-3}$$

b_{VD} La déformation du volume qui représente la réponse relative des structures de bandes des binaires AC et BC à une pression hydrostatique :

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

b_{CE} , représente l'échange de charge entre les deux composés AC et BC :

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \quad \text{IV-5}$$

Et b_{SR} représente la relaxation de la liaison structurale de l'alliage qui mesure le changement lors du passage de l'alliage d'un état non relaxé :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad \text{IV-6}$$

Tous les termes dans les équations IV-3 – IV-6 sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. 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 [8] pour $x = 0.5$.

Dans le cas de Bernard et Zunger [9] considèrent un alliage du type $A_xB_{1-x}C$ la concentration est unique $x = 1/2$.

Les trois grandeurs constituant le bowing b (b_{VD} , b_{CE} et b_{SR}) sont calculées grâce à la connaissance des gaps des binaires et des alliages. La représentation générale de l'énergie du gap dépendante de la concentration x des alliages en termes de gap des composants binaires

$E_{AC}(a_{AC})E_{BC}(a_{BC})$ et du bowing b qui est donnée par :

$$E_{gABC} = x E_{gAC} + (1 - x)E_{gBC} - bx(1 - x) \quad \text{IV-7}$$

Nous remarquons que cette équation est quadratique en x .

Ainsi il apparaît clairement que le paramètre de courbure (b) a deux origines physiques différentes : une origine chimique (b_{CE}) lié au transfert des charges, et une origine structurale (b_{VD} , b_{SR}) lié d'une part au désaccord de maille des paramètres du réseau des parents, et d'autre part de la relaxation structurale des alliages.

IV-5. Propriétés structurales

Nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$. 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 (Cut off), les nombres d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère Muffin Tin (RMT).

La figure (IV-1) représente la variation de l'énergie totale en fonction du

volume pour l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ pour $x=0.25, 0.5$ et 0.75 par l'approximation GGA. Les courbes sont ajustées à l'aide de Murnaghan [10] pour déterminer les paramètres structuraux tels que: le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' , Les résultats sont mentionnés dans le tableau (IV-2).

x	PW	E_{cut} total (Ry)	RMT (a.u)	
0.25	65266	221.7990	Cu	2.193
			Cl	2.373
			Br	2.373
0.50	65266	215.5365	Cu	2.225
			Cl	2.407
			Br	2.407
0.75	65266	210.1607	Cu	2.253
			Cl	2.437
			Br	2.437

Tableau IV-1 : Paramètres constitutifs de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

x	Paramètre de réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
	Nos calculs	Exp.	Autres cal.	Nos calculs	Exp.	autres cal.
$CuCl_{1-x}Br_x$						
0.25	5.58137			41.884		
0.5	5.66187			40.108		
0.75	5.73383			39.516		

Tableau IV. 2 : Propriétés structurales de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0').

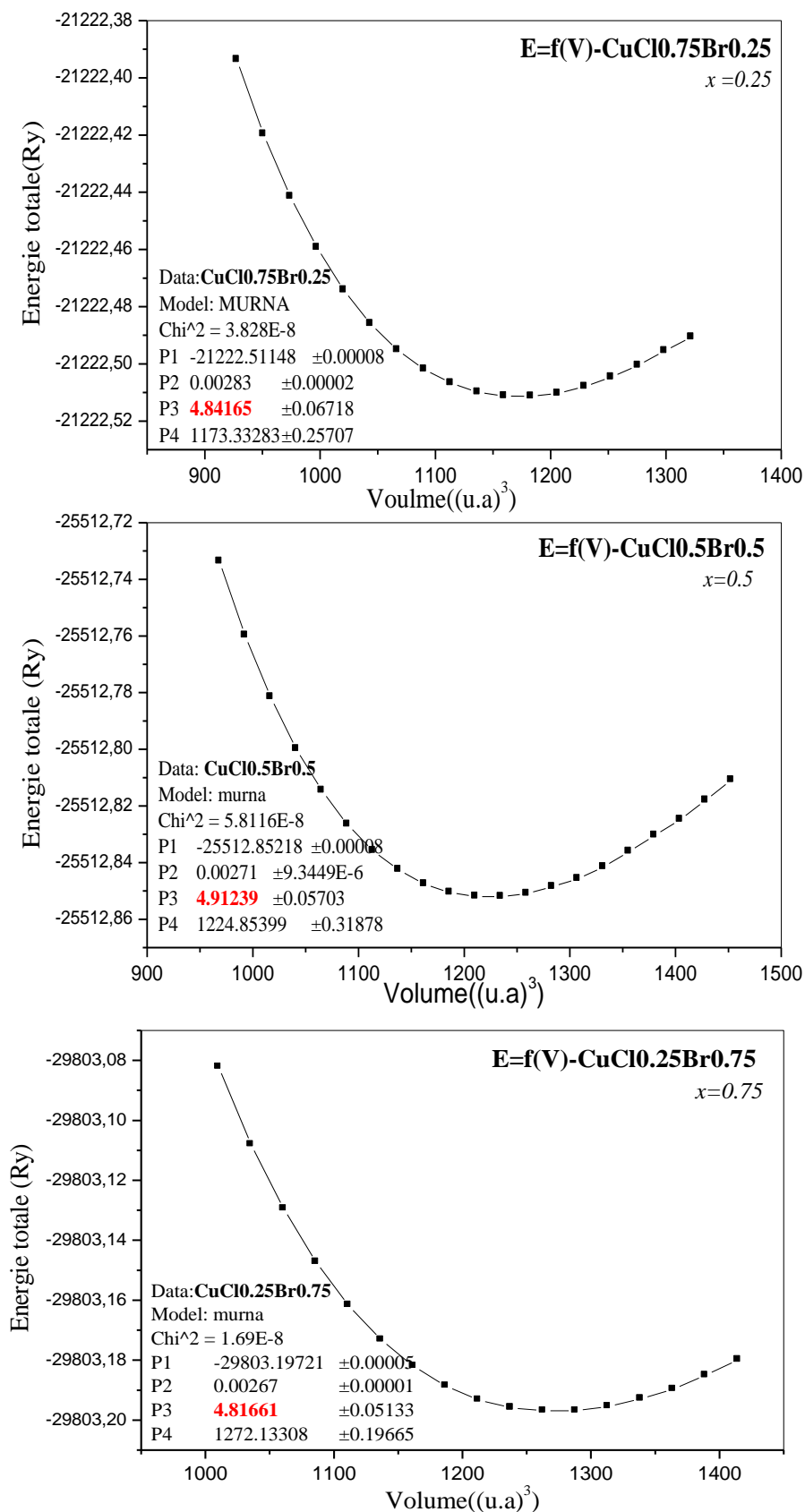


Figure IV-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ (pour $x = 0.25, 0.5$ et 0.75) (zinc- blende) en utilisant la GGA.

La figure (IV-2) représente la variation du paramètre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ en fonction de la concentration x . Ces valeurs ont été obtenues en considérant les différentes configurations utilisées pour chaque concentration allant de 0 à 1. En examinant cette courbe il apparaît clairement que nos valeurs calculées sont très proches de celle prédites par la loi de Vegard [8]. La figure (IV-3) représente la variation de module de compressibilité B_0 à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ en fonction de la concentration x comparé à l'approximation du cristal virtuel VCA.

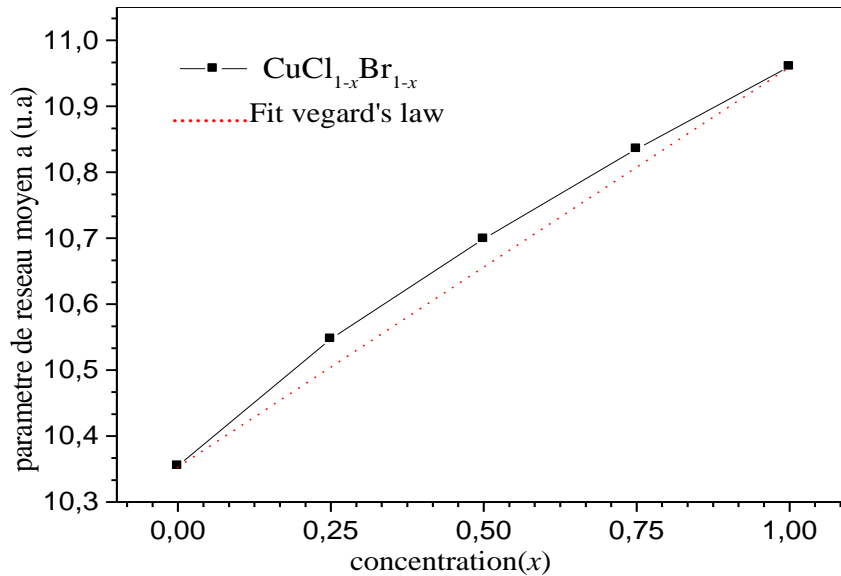


Figure IV-2 : Variation du paramètre de réseau moyen à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ en fonction de la concentration x - (FP-LMTO + GGA).

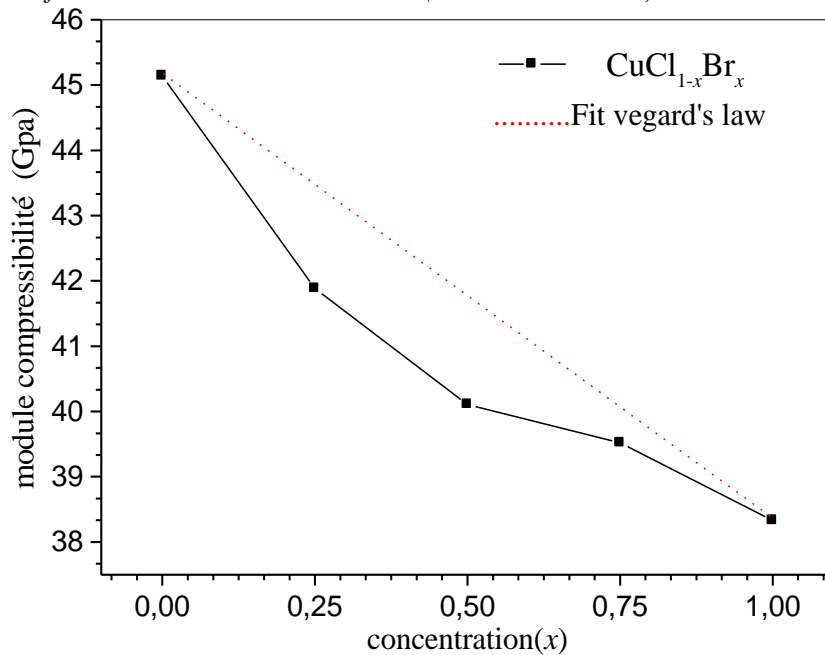


Figure IV-3: Variation du module de compressibilité B_0 à l'équilibre de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ en fonction de la concentration x - (FP-LMTO + GGA).

IV.6- Propriétés électroniques :

IV.6-a Structures de bandes et densité d'état (Dos)

Afin de déterminer le paramètre de désordre optique (bowing) et son origine de notre alliage $CuCl_{1-x}Br_x$, 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 $CuCl_{1-x}Br_x$ 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 :

$$E_g^{\Gamma-\Gamma}(x) = 0.60525 - 0.00416x - 0.17799x^2$$

$$E_g^{\Gamma-X}(x) = 3.51589 - 3.41355x + 3.13512x^2$$

	$CuCl_{0.75}Br_{0.25}$	$CuCl_{0.5}Br_{0.5}$	$CuCl_{0.25}Br_{0.75}$
E_{Γ}^{Γ} (eV)	0.854305	0.924562	1.070086
E_X^{Γ} (eV)	2.908797	2.919922	3.000818

Tableau IV.3: Energie du gap de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ en fonction de la Concentration. E_{Γ}^{Γ} (eV) : énergie du gap direct, E_X^{Γ} (eV) : énergie du gap indirect.

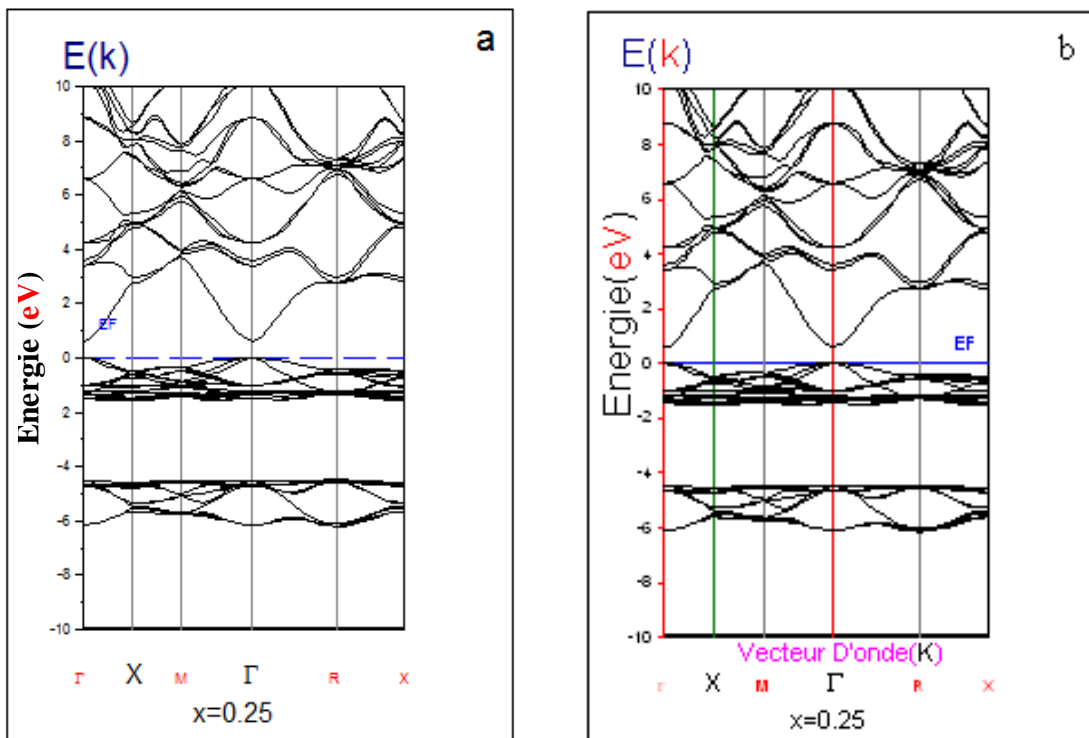


Figure IV-4: Structure de bandes de $CuCl_{0.75}Br_{0.25}$ (B3): du paramètre réseau moyen $a=a(x)$ (a) et du paramètre réseau moyen(b) à l'équilibre.

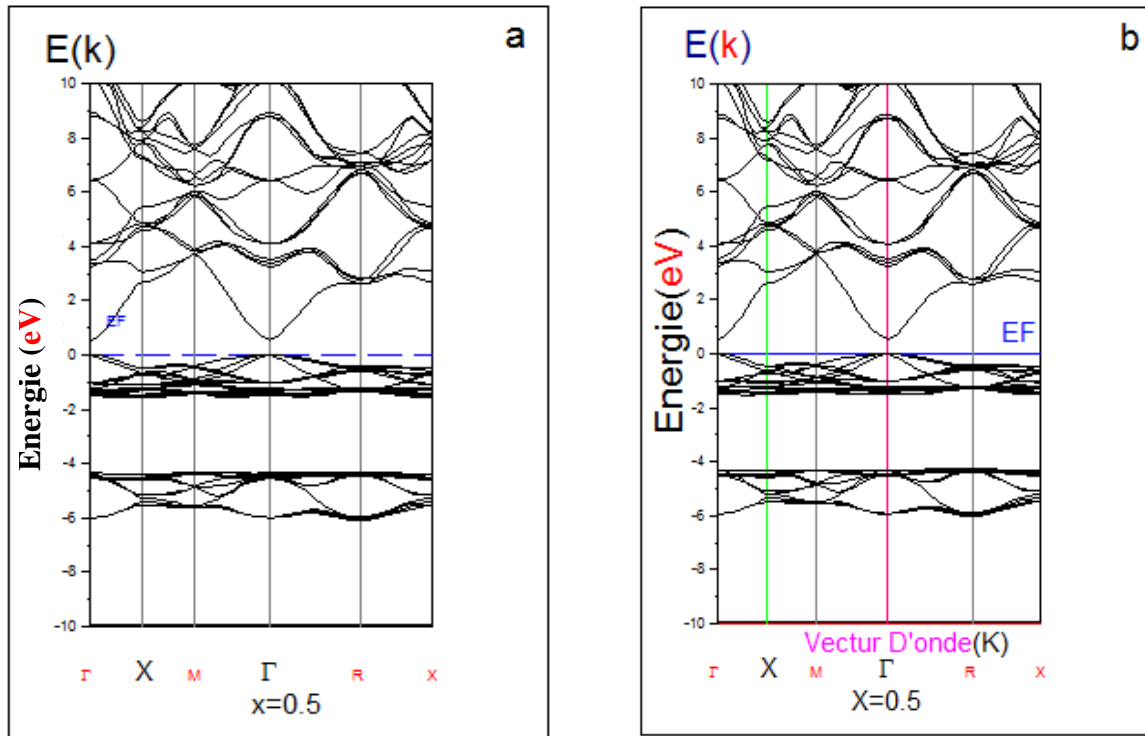


Figure IV-5: Structure de bandes de $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (B3): du paramètre réseau moyen $a=a(x)$ (a) et du paramètre réseau moyen (b) à l'équilibre.

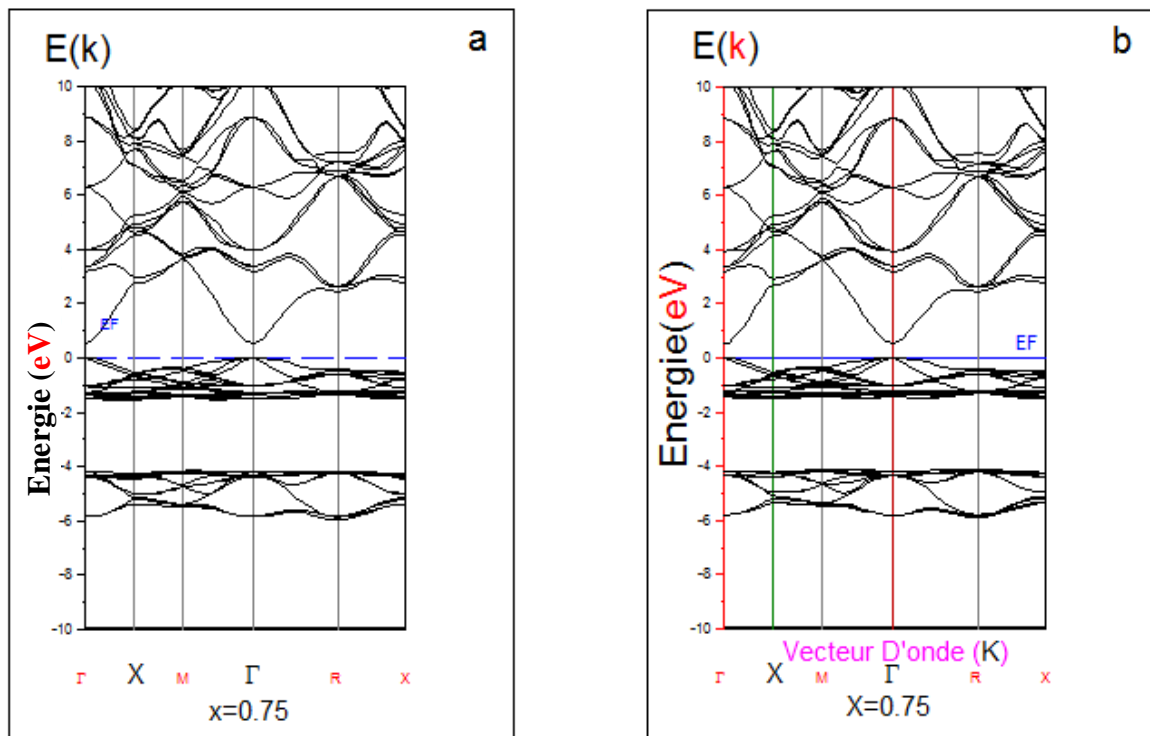


Figure IV-6 : Structure de bandes de $\text{CuCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ (B3) : du paramètre réseau moyen $a=a(x)$ (a) et du paramètre réseau moyen (b) à l'équilibre.

La figure (IV-7) représente l'énergie du gap en fonction de la concentration x de l'élément chimique (Br). Elle nous montre clairement que l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ a un gap direct pour la concentration de (Br) allant de 0 à 1.

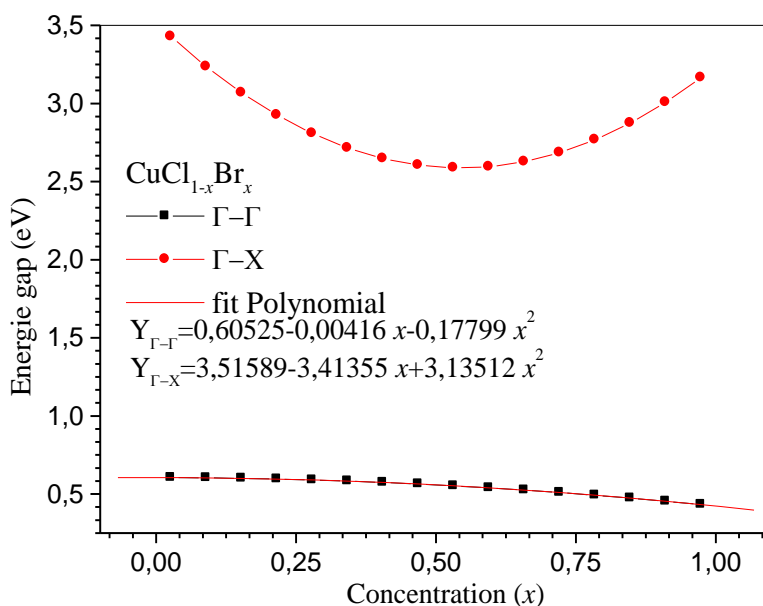


Figure IV-7 : Énergie du gap direct et indirect $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ (Zinc-Blende) en fonction de la concentration x .

IV-6.b densité de charge électronique

Une autre quantité utile pour l'étude des bandes d'énergie et des liaisons, c'est la densité de charge électronique. Le calcul de la densité de charge électronique, présenté généralement dans un plan à deux dimensions ou selon une direction particulière, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature des liaisons dans le matériau. Rappelons que l'on définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge (e^-) dans une certaine région de l'espace.

On obtient la densité de charge totale dans le cristal en sommant sur tous les états électroniques de moments k occupés de toutes les n bandes du cristal.

Vu l'importance de la connaissance de la nature chimique de la liaison dans le matériau, et dans le but d'étudier son effet, nous avons calculé la distribution de charge de notre matériau dans le plan (100), en utilisant l'approche GGA.

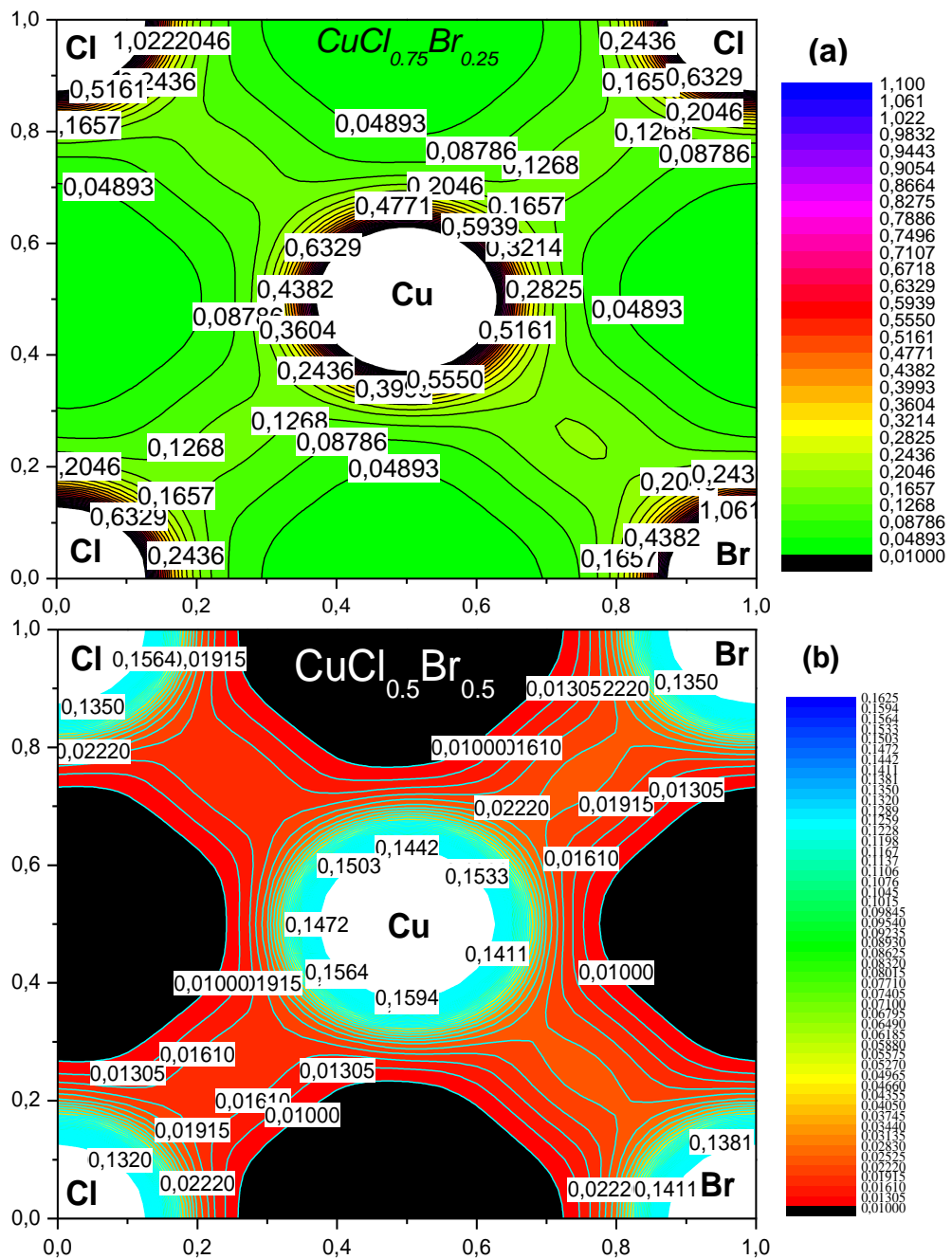
Les figures (IV.8, IV.9) représentent les contours de la densité de charge de valence totale pour les trois concentrations x (0.25, 0.5, 0.75) pour l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

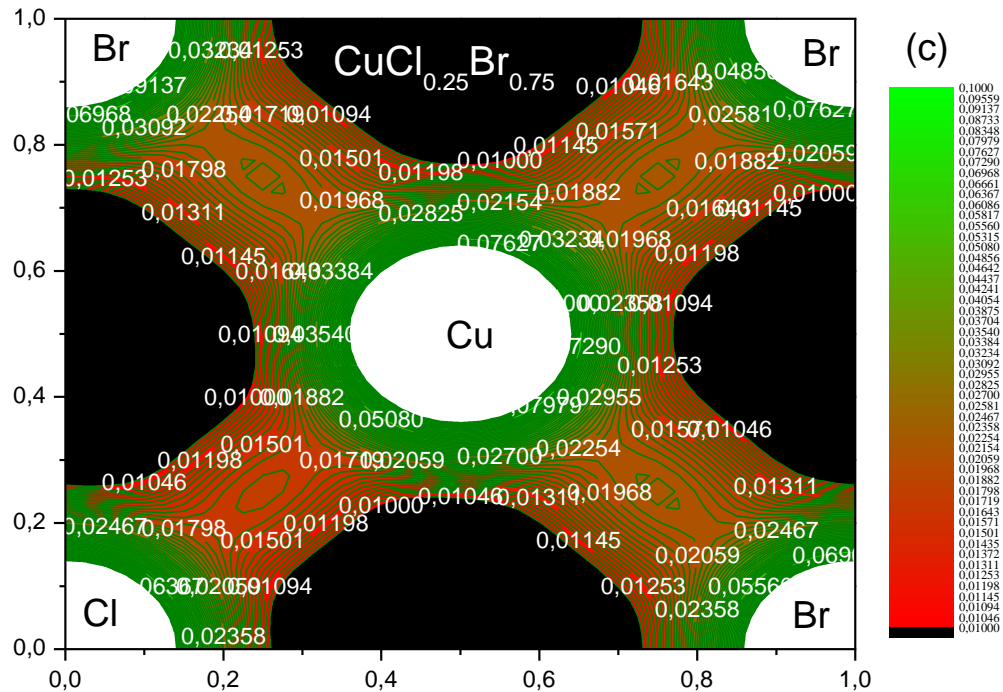
Le contour de la densité de charge pour chacun des trois composés montre que la charge est concentrée autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions

interstitielles. Les distributions de charge indiquent un caractère ionique très marqué et un faible caractère covalent. Ce caractère est accompagné par un transfert de charge d'un atome vers l'autre, soit de l'atome Cu vers l'atome Z ($Z=\text{Cl}, \text{Br}$) pour $x=0.5$ ou de l'atome Br vers les atomes (Cl, Cu) pour $x=0.75$ ou bien de l'atome Cl vers les atomes (Br, Cu) pour

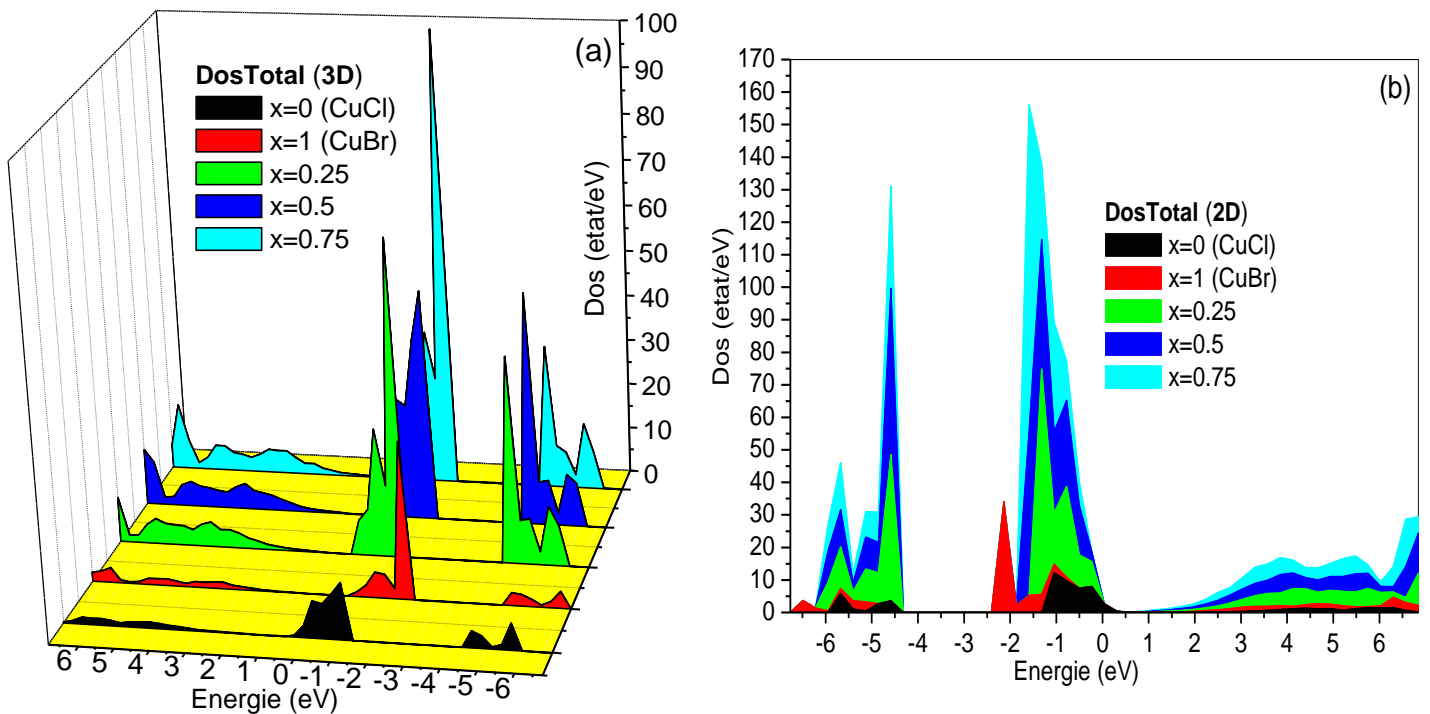
$x=0.25$, puisque ces derniers sont plus électronégatifs que l'atome Cu. Ce transfert de charge augmente avec l'augmentation de la différence d'électronégativité d'une part et la distance entre eux d'autre part, ainsi de la différence des rayons atomiques $r_{\text{Cu}} = 145\text{pm}$

$r_{\text{Cl}} = 79\text{pm}$ et $r_{\text{Br}} = 94\text{pm}$.





FigureIV-8:Contours des densités de charge de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ dans le plan(100) pour différentes concentrations x (0.25-a,0.5-b,0.75-c)



FigureIV-9 : Représentation des densités totales de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ pour différentes concentrations x (0 à 1)

Les composés I-VII possèdent une ionicité $f_i \sim \text{à} 0.7$ 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

Tous les termes dans les équations VI-4, VI-5, VI-6 sont obtenus à partir d'un calcul des structures des bandes pour les paramètres de réseaux de massifs CuCl et CuBr à (a_0 et $a(x)$) et l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ à ($a(x)$, $a_{\text{éq}}$) pour les différentes concentrations.

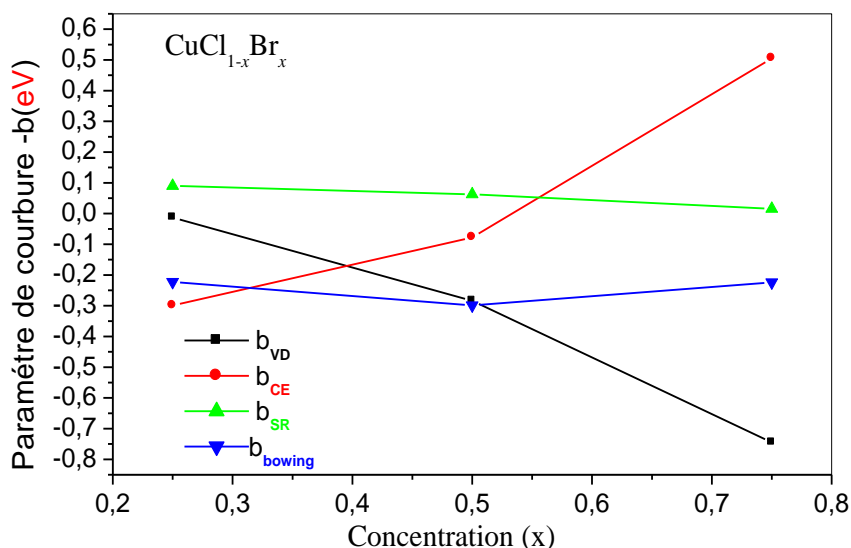
La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le "bowing". Sa

contribution correspondante b_{VD} représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique et qui est due au changement des paramètres du réseau individuels des composés AB et AC à celui de l'alliage $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ ($a=a(x)$ est calculé par loi de Végard). La seconde contribution, est celle du transfert de charge (CE), elle reflète l'effet du transfert de charge, qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau $a(x)$. La dernière contribution b_{SR} mesure le changement du à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé.

Le tableau IV.4 regroupe les résultats de paramètre de courbure et ces dérivées b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} .

x	Nos calculs
0.25	
b_{VD}	-0.012942
b_{CE}	-0.299550
b_{SR}	0.090016
b	-0.2224
0.5	
b_{VD}	-0.284038
b_{CE}	-0.077498
b_{SR}	0.062452
b	-0.299084
0.75	
b_{VD}	-0.744492
b_{CE}	0.5050445
b_{SR}	0.015562
b	-0.22388

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



FigureIV-10: Paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

On peut conclure que :

- le paramètre b_{VD} est négatif puisque le gap d'énergie de massifs à $a(x)$ (d'après la loi de Végard) est supérieur au gap de massifs à l'état d'équilibre.
- le paramètre b_{CE} est de valeur faible de fait que la différence de facteur d'ionicté de deux massifs est faible.

En utilisant l'approche de Zunger, on voit clairement que le paramètre du désordre est principalement causé par la contribution du transfert de charge b_{CE} . En effet le rôle important de b_{CE} est en corrélation avec les différences des facteurs d'ionicté f_i des composés binaires parents, dans notre cas ils sont égaux à [phillips]: CuCl ($f_i = 0.746$) et CuBr ($f_i = 0.735$).

La faible contribution b_{VD} pour notre alliage est due au fait que les valeurs des paramètres réseaux des binaires correspondant sont très proches. La contribution b_{SR} est très faible.

- La relaxation structurales (S) est plus importante que la contribution de la déformation volumique.

Selon Van Vechten et Bergstresser [11], 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.

Ces valeurs révèlent la possibilité de former des alliages stables, sans qu'il y ait apparition d'un grand désordre. Elle devient négligeable pour $CuCl_{0.5}Br_{0.5}$, avec une différence entre les atomes de Cl et Br de l'ordre de 0.09.

IV-6.c 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 de masse m_0 , par une quasi-particule libre de charge $-e$ et de masse m_e qu'on appelle masse effective de l'électron [12]. 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

$$m_0 \frac{dv}{dt} = F_i + F_e \quad \text{IV-8}$$

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

$$m_e \frac{dv}{dt} = F_e \quad \text{IV-9}$$

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.

$$\psi_k = \sum_G C(k+G) \exp[i(k+G) \cdot r] \quad \text{IV-10}$$

Les fonctions d'ondes électroniques décrivant les électrons peuvent se mettre sous la forme d'une combinaison d'ondes progressives [13] :

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

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.

$$v_g = d\omega/dk = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad \text{IV-11}$$

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

$$\hbar \frac{dk}{dt} = e \left[E + \frac{1}{c} \cdot v_g H \right] \quad \text{IV-12}$$

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 :

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad \text{IV-13}$$

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

$$\gamma = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE}{dt} \quad \text{IV-14}$$

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

$$dE = F \cdot v_g \cdot dt \quad \text{Ou} \quad \frac{dE}{dt} = F \cdot v_g \quad \text{IV-15}$$

En portant l'expression (III-14) dans l'expression de l'accélération on obtient compte tenu de (III-10).

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} (F \cdot v_g) = F \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad \text{IV-16}$$

soit, en explicitant les coordonnées de γ ,

$$\gamma_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j (F_j \frac{\partial}{\partial k_j}) \frac{\partial E_n(k)}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_j \partial k_i} F_j \quad \text{IV-17}$$

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 $\gamma = m^{-1}F$ à condition d'affecter à l'électron une « masse » m^* telle que

$$\left(\frac{1}{m_*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_j \partial k_i}$$

IV-18

La masse effective des électrons apparaît donc comme inversement proportionnelle à la dérivée seconde de la courbe de dispersion $E(k)$, c'est-à-dire à la courbure des bandes

d'énergie dans l'espace des 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 [12], la figure IV.11[12]représente les bandes pour un semi-conducteur pour des transitions directes et indirectes.

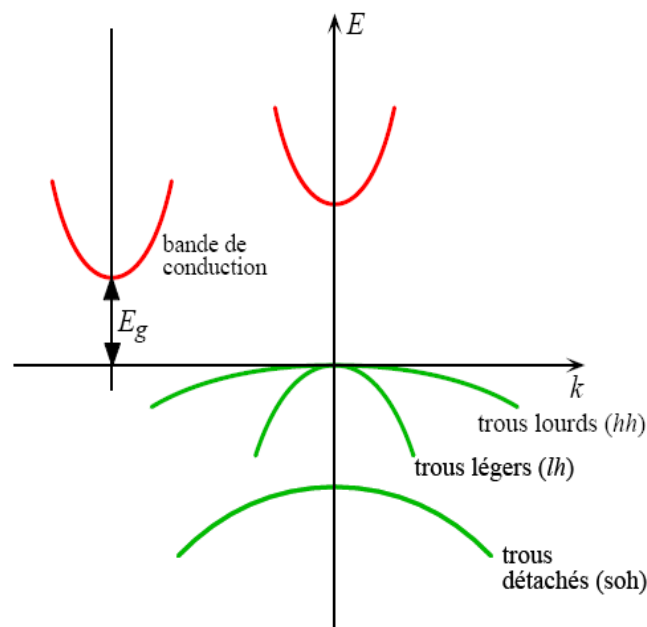


Figure IV-11 : Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur à transition directe et indirecte [12].

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 [14].

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 I-VII, 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 [15].

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 masse effective peut être calculée à partir de l'équation IV.18.

La figure (IV-12) représentent la variation de la masse effective des électrons et des trous en fonction de la concentration(x) pour l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ Par l'approximation GGA.

et nos calculs sont mentionnés dans les tableaux (IV.5).

D'après nos recherches on n'a pas trouvé d'autres résultats des masses effectives concernant les alliages que nous avons étudiés donc, nos résultats peuvent servir comme référence.

x	m_e^*			m_{lh}^*			m_{hh}^*		
	Notre travail	Exp.	autres cal.	Notre travail	Exp.	autres cal.	Notre travail	Exp.	autres cal.
0	0.262	0.415 ^a , 0.44 ^b 0.43 ^c	0.25 ^d , 0.43 ^e 0.48 ^f , 0.417 ^g 0.538 ^h , 0.415 ⁱ	2.1922	4.2 ^c , 20.4 ^a 3.6 ^b , 2.0 ^j	1.85 ^e , 13 ^d 13.5 ^k	4.3010		0.25 ^e , 13.7 ^k , 3.1 ^g
0.25	0.39			8.3			9.7		
0.5	0.36			7.2			8.6		
0.75	0.31			6.00			7.9		
1	0.273	0.33 ^c	0.26 ^e , 0.2584 ^h 0.28 ⁱ	1.9		0.24 ^e	1.5	1.4 ^c 2.4 ^d	0.3 ^d , 1.54 ^e

Tableau IV.5: Masses effectives de l'électron (m_e^*), trou léger (m_{lh}^*) et trou lourd (m_{hh}^*) (en unité de la masse d'électron libre m_0), de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ Par l'approximation GGA
^aRef. [16], ^bRef. [17], ^cRef. [18], ^dRef. [19], ^eRef. [20], ^fRef. [21], ^gRef. [22], ^hRef. [23], ⁱRef. [24], ^jRef. [25],
^kRef[26].

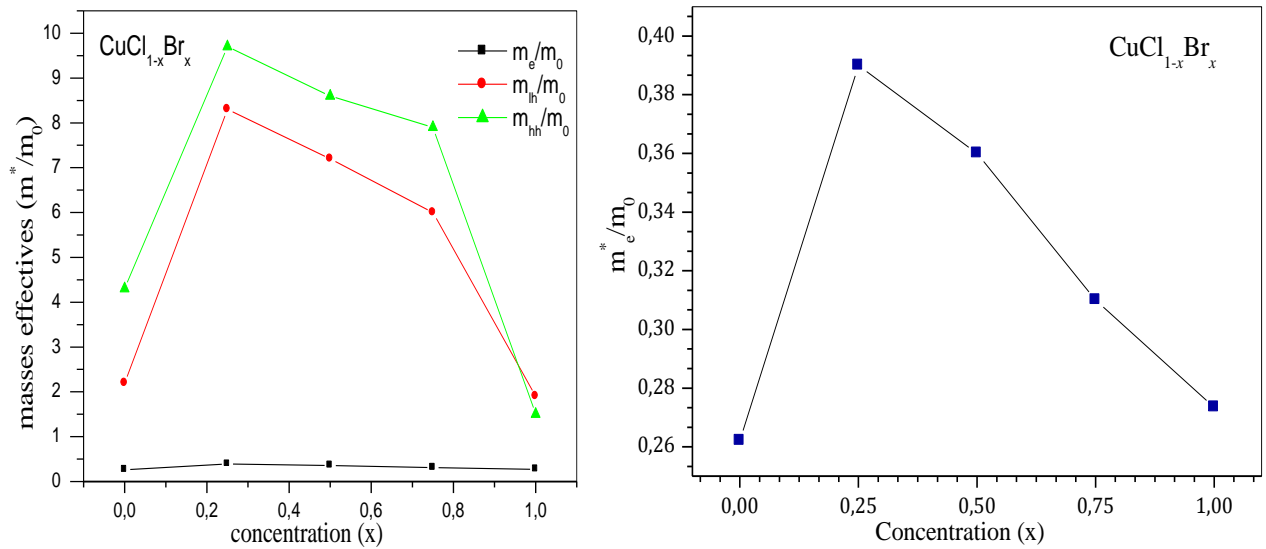


Figure IV-12: la variation de la masse effective des électrons et des trous en fonction de la concentration(x) pour l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Par l'approximation GGA.

IV-7. Propriétés Optique

La connaissance des propriétés optiques comme par exemple la réflectivité, la transmission, l'absorption et l'indice de réfraction des matériaux influent directement sur les applications technologiques d'une part et d'autre part c'est un outil puissant pour localiser les transitions électroniques entre les bandes de valence (BV) et les bandes de conduction (BC).

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ [27] donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \tag{IV-19}$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [28]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3 k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \tag{IV-20}$$

Dans cette équation, e est la charge de l'électron et m sa masse, Ω est le volume du cristal et $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi. $|kn\sigma\rangle$ Est la fonction d'onde du cristal considéré, correspondant à la même valeur propre de k et σ (spin).

La sommation au-dessus de la zone de Brillouin dans l'équation ci-dessus est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [29]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [30].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [31] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{IV-21}$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est obtenu directement par :

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{IV-22}$$

Pour $\omega = 0$ $n(0) = \epsilon_1^{\frac{1}{2}}(0)$ IV-23

$$n(x) = 1.63985 + 0.08144x + 0.04425x^2$$

x	Nos calculs	Autres cal.
$CuCl_{1-x}Br_x$	$n(x)$	
0	1.63986	1.941-2.153 ^a
0.25	1.66126	
0.5	1.69671	
0.75	1.7076	
1	1.76722	2.069-2.3368 ^a

Tableau IV-6: valeurs de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration (x) pour l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ Par l'approximation GGA

^aRef. [32].

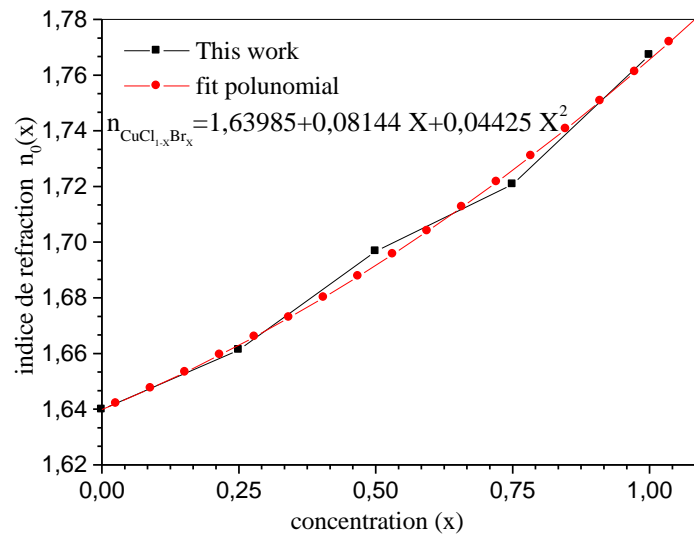


Figure IV-13: la variation de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration (x) pour l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Par l'approximation GGA.

IV-7.1 Coefficient d'absorption :

L'interaction des photons avec les électrons donne naissance à des phénomènes importants, tel que la photo détection puisque l'électron peut absorber des photons et par conséquence passer de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), il y a plusieurs processus de transitions électroniques dues à l'absorption optique fondamentale (voir la figure IV-14) [39].

* on dit qu'un SC soumis à un rayonnement lumineux est photo excité c'est-à-dire excité par le rayonnement..

D'un point de vue mathématique, cette condition d'absorption se traduit par :

$$h\nu > E_g$$

IV-24

$h\nu$ étant l'énergie du photon, et E_g l'énergie du matériau semi-conducteur constituant le photo détecteur.

- Si cette relation n'est pas vérifiée, il n'y a pas d'interaction et le milieu est dit "transparent".

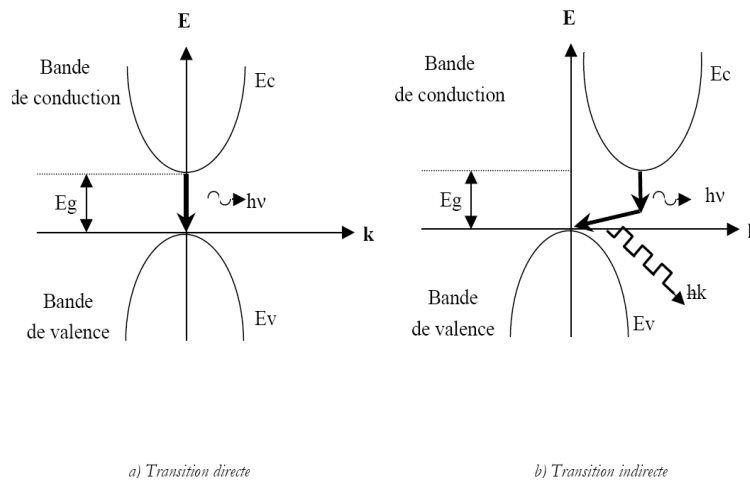


Figure IV-14 : Transitions électroniques dans un matériau semi-conducteur [39] .

On appelle rayonnement optique tout rayonnement dont la longueur d'onde est approximativement comprise entre 10^{-2} et $10^2 \mu\text{m}$. sur la figure ci-dessous est reporté le spectre optique en termes de longueur d'onde λ , de fréquence ν et d'énergie E des photons. Ces différentes grandeurs sont liées par les relations fondamentales de la physique quantique :

$$E=h\nu \text{ avec } \nu = c/\lambda$$

où h est la constante de Planck ($h = 6,626.10^{-34} \text{ Js} = 4,14.10^{-15} \text{ eVs}$) et c la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 0,2998.10^9 \text{ m.s}^{-1}$).

a- Emission et absorption de lumière.

L'énergie libérée lors d'une transition électronique qui assure le passage d'un électron d'un niveau d'énergie E_c à un niveau d'énergie E_v inférieur au premier peut être émise sous forme d'un photon; on parle alors d'une transition radiative. L'énergie $h\nu$ du photon émis est égale à la différence des énergies entre les états initial et final (conservation d'énergie):

$$h\nu = E_c - E_v = E_g \tag{IV-25}$$

Dans un semi-conducteur, les recombinaisons, qui sont précisément des transitions électroniques, peuvent donc être radiatives et le semi-conducteur est alors source d'un rayonnement optique.

Réciproquement, un photon incident peut être absorbé par le semi-conducteur si son énergie est suffisante. Cette absorption peut donner lieu à la génération d'une paire électron-trou et les porteurs créés sont susceptibles de prendre part à un courant électrique.

b- Transitions électroniques.

On appelle *transition directe* le passage d'un électron d'un niveau énergétique à un autre sans qu'il doive modifier sa quantité de mouvement. sur la figure ci-dessous, on a représenté la transition directe d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence dans un semi-conducteur à *bande interdite directe*, semi-conducteur dans lequel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont caractérisés par le même vecteur d'onde k .

On appelle *transition indirecte* le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre nécessitant une modification de sa quantité de mouvement. sur la figure ci-dessus, on a représenté la transition indirecte d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte, semi-conducteur pour lequel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont caractérisés par des vecteurs d'ondes k différent.

c- La Description de l'absorption.

Comme la bande de valence d'un semi-conducteur contient beaucoup d'électrons et la bande de conduction beaucoup d'états susceptibles de les accueillir, il existe une forte probabilité pour que les photons d'énergie $h\nu > E_g$ (E_g : largeur de bande interdite) soient absorbés par le semi-conducteur.

L'électron de la bande de valence qui absorbe un photon d'énergie supérieure à E_g retourne dans les états énergétiques proches de E_C en transmettant son énergie excédentaire au réseau cristallin jusqu'à ce qu'il soit en équilibre thermodynamique avec la population électronique de la bande de conduction.

Les trous et les électrons générés par absorption de photons sont des porteurs excédentaires hors équilibre.

d- Commentaires.

Les photons d'énergie $h\nu'$ inférieure à la largeur de la bande interdite ne peuvent donner lieu à la création de paires électron-trou par excitation inter bande (par exemple entre bande de valence et bande de conduction). Ils peuvent toutefois donner lieu à des phénomènes secondaires tels que l'excitation intra bande (excitation temporaire d'un électron libre d'un niveau à un autre à l'intérieur de la bande de conduction), l'excitation d'électrons liés à des centres d'impuretés, etc... Dans tous les cas, les probabilités d'absorption sont faibles.

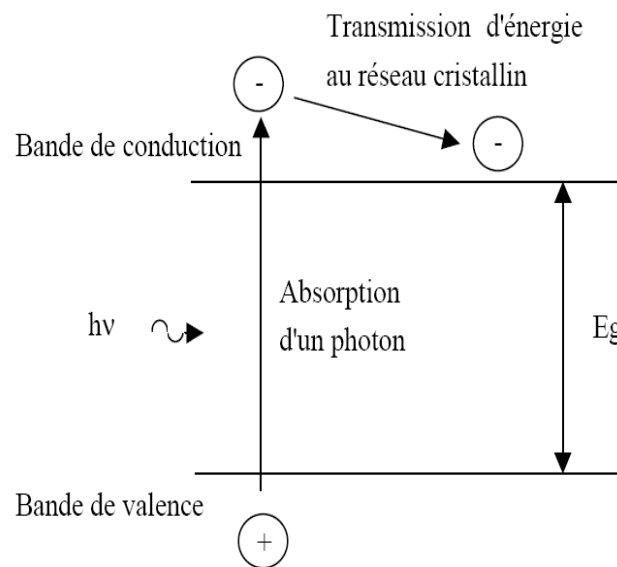


Figure IV-16 : Phénomène d'absorption [40-41].

IV-7.2 .Les Propriétés de l'absorption.

Considérons un flux monochromatique Φ de photons d'énergie $h\nu'$ pénétrant dans un matériau semi-conducteur selon une direction x . On admet intuitivement que, en régime permanent, le nombre de photons absorbés par unité de temps dans une tranche dx de semi-conducteur à l'abscisse x , qui correspond à une diminution de flux des photons exprimée par : $-\frac{d\Phi}{dx}$

est proportionnel à la quantité de photons dans cette tranche, donc au flux de photons $\Phi(x)$

à l'abscisse x : $-\frac{d\Phi}{dx} = \beta \Phi(x)$

IV-26

En appelant Φ_0 le flux de photons incidents en $x = 0$, on obtient le flux de photons non absorbés en x en intégrant la relation précédente:

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-\beta x) \quad \text{IV-27}$$

Le flux de photons décroît exponentiellement avec la distance comme l'illustre la figure ci-dessous. Lorsqu'on peut admettre que chaque photon absorbé donne naissance à une paire électron-trou, on peut exprimer le taux de génération par la relation:

$$g_{op} = -\frac{d\Phi}{dx} = \beta\Phi(x) = \beta\Phi_0 \exp(-\beta x) = (P_0 / h\nu)\beta \exp(-\beta x) \quad \text{IV-28}$$

où P_0 est la puissance lumineuse à l'entrée du matériau ($x=0$).

Si l'on tient compte des phénomènes de réflexion aux interfaces, le taux de génération devient: $g_{op} = (P_0 / h\nu)(1-n)\alpha \exp(-\beta x)$ IV-29

Le coefficient de réflexion n dépend de la nature du semi-conducteur.

Le coefficient de proportionnalité β entre le taux de génération optique g_{op} et le flux de photons.

$\Phi(x) = \alpha$ est appelé *coefficient d'absorption*; il s'exprime en m^{-1} . *Le coefficient d'absorption dépend fortement du matériau considéré ainsi que de la longueur d'onde des photons incidents.*

❖ Seuil d'absorption fondamental.

On appelle *seuil d'absorption fondamental* la longueur d'onde λ_c du photon qui possède une énergie juste suffisante pour faire passer un électron de E_v à E_c d'où:

$$\lambda_c (\mu m) = hc/E_g = 1.24/E_g(eV) \quad \text{IV-30}$$

Les photons de longueur d'onde $\lambda > \lambda_c$ sont pratiquement tous transmis et leur coefficient d'absorption est très petit, alors que les photons de longueur d'onde $\lambda < \lambda_c$ sont très rapidement absorbés et leur coefficient d'absorption devient très grand.

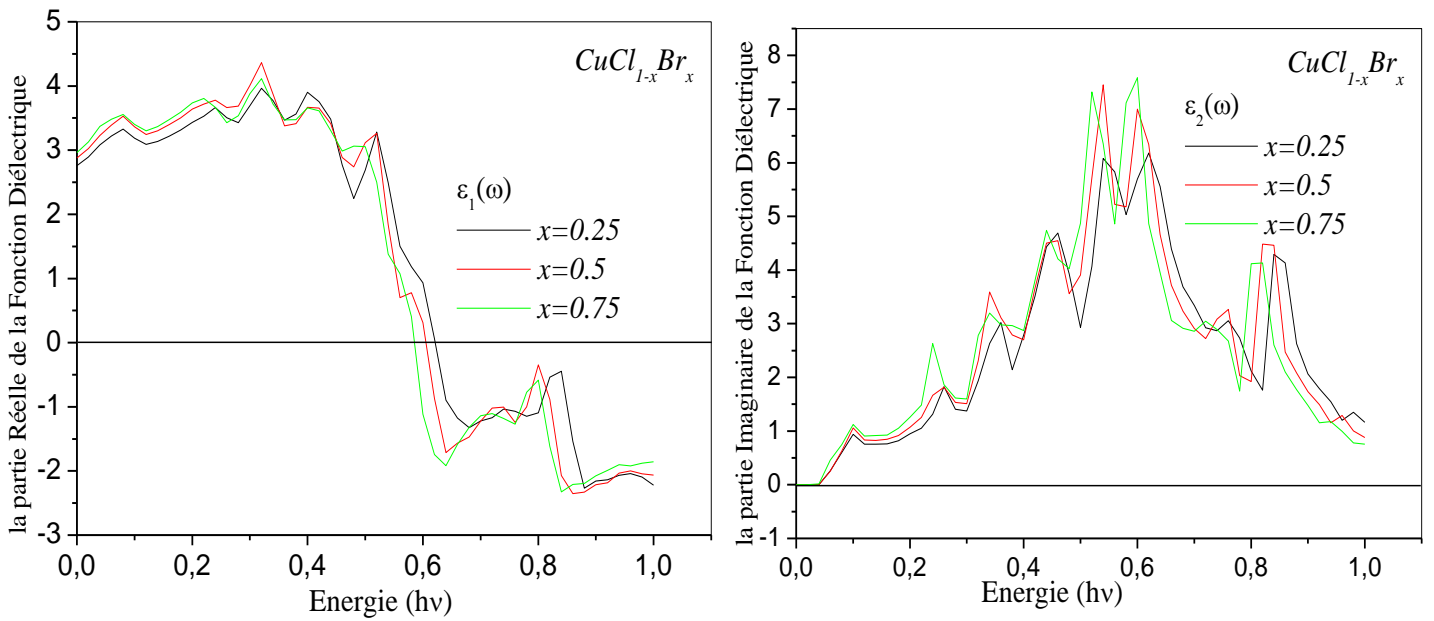


Figure IV-18: Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ pour différentes compositions x (0.25,0.5,0.75) de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

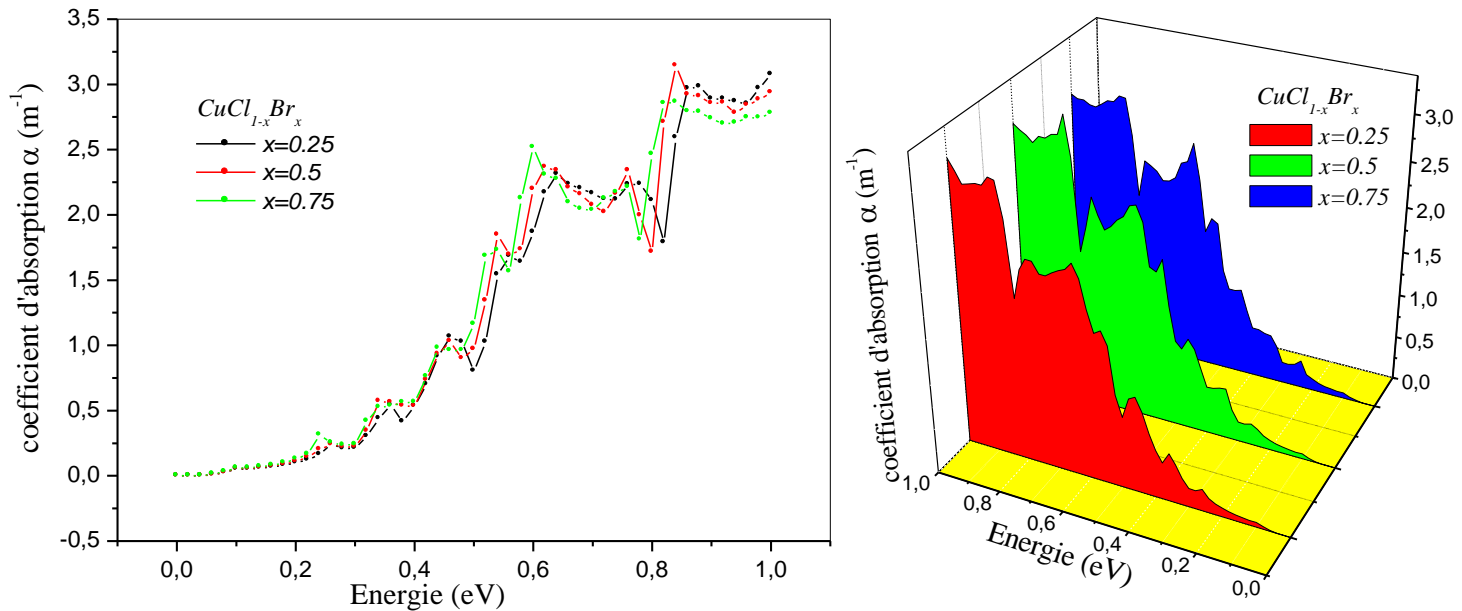


Figure IV-19 : la variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

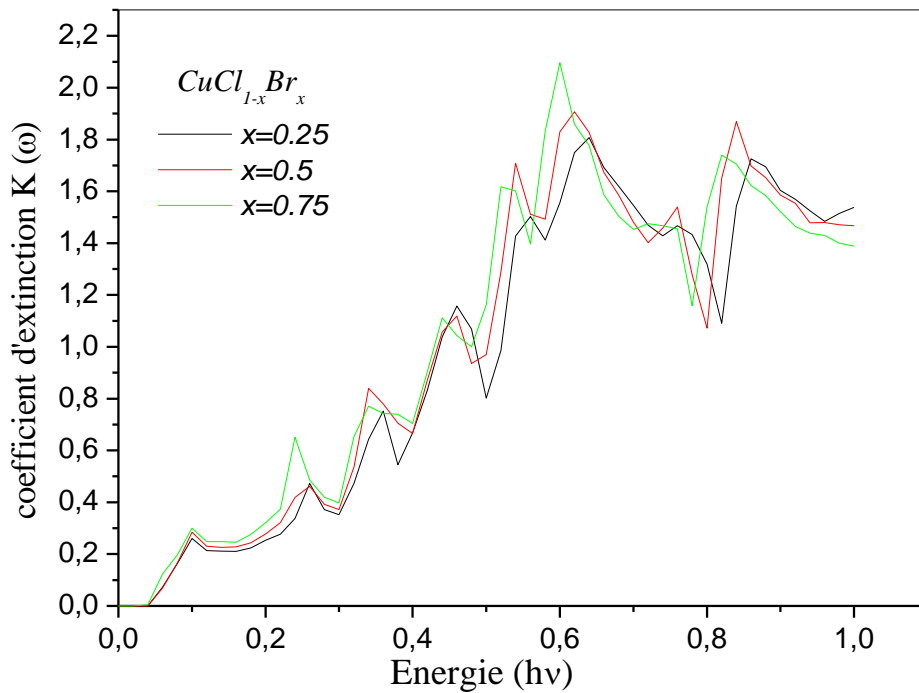


Figure III-20: le coefficient d'extinction $K(\omega)$ pour différentes Compositions x (0.25,0.5,0.75) de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

Les propriétés optiques linéaires d'alliage semi-conducteur $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

Notre objectif est de présenter, dans ce travail, comment les propriétés optiques peuvent se comporter en fonction de la composition x de l'atome Br. Ce résultat est intéressant pour l'exploitation des

Semi-conducteurs dans des dispositifs optoélectroniques (les guides d'ondes optiques dans les structures optoélectroniques comme les diodes lasers à hétérojonctions, les amplificateurs optiques, les fibres optiques) à cause de la dépendance de l'indice de réfraction n avec la bande interdite de l'énergie.

La propriété optique de principe à déterminer est la $\epsilon(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe qui est indispensable dans l'identification des diverses transitions inter bandes dans les semi-conducteurs (les transitions inter-bandes ne sont pas importantes).

La partie réel $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique et calculer à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de *Kramers-Kronig* déterminer par l'équation IV-21

Le calcul de la fonction diélectrique a montré qu'il peut être caractérisé par les trois pics qui représentent l'énergie illustrée dans la figure (III-18) Autres propriétés optiques telles que la réflectivité, coefficient d'absorption, coefficient d'extinction et de conductivité optique sont déduites des équations ci-dessus.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\omega_2$$

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$. **IV-31**

Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$.

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad \text{IV-32}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction définie par les relations suivante :

$$\alpha(\omega) = 4\pi k(\omega)/\lambda = \varepsilon_2 \omega / c n \quad \text{IV-33}$$

$$k(\omega) = \left\{ \left[\frac{1}{2}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1 \right] \right\}^{1/2} \quad \text{IV-34}$$

avec λ : représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide, et $k(\omega)$ le coefficient d'extinction .

c : la vitesse de la lumière dans le vide , n : l'indice de réfraction .

La figure IV-19 représente la variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie pour différente concentration x de l'élément chimique Br. On observe qu'il y a une augmentation de l'absorption jusqu'à une énergie $\approx 0.6\text{eV}$, après quoi on observe une

diminution drastique jusqu'à une énergie $\approx 0.8\text{eV}$ puis une augmentation rapide ou elle est maximale pour $x=0.5$.

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie du composé ternaire étudié est montrée sur la figure IV.20 . La valeur maximale des coefficients d'extinction est de (1.80678 , 1.90682 , 2.09587) observée sur les spectres et qui correspond aux énergies (0.64 , 0.62 , 0.6 eV) respectivement pour les concentrations 0.25 , 0.5 , 0.75 correspond au zéro de $\epsilon_r(\omega)$ L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle est importante pour $x=0.75$.

IV.8 Propriétés thermiques

Le calcul effectué dans cette thèse a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la température et la pression sont prises égale à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental. Alors que, de nombreuses applications impliquent de hautes pressions et de hautes températures, ce qui nous a motivés à étudier les propriétés thermiques des alliages considérés.

Le paramètre du réseau, le module de compressibilité, la capacité calorifique, la dilatation thermique et la température de Debye permettent de définir les propriétés thermiques de nos composés binaires et ternaires.

Pour calculer les propriétés thermiques de nos alliages considérés dans cette thèse, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye [33] qui est implémenté dans le programme GIBBS. Dans le modèle de Debye, l'énergie libre de Gibbs $G(V, P, T)$ est écrite sous la forme:

$$G^*(V;P;T)=E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V);T] \quad \text{IV-35}$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [34-35]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{IV-36}$$

Où n est le nombre d'atomes par unité, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimée par [34] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 n V^{1/2})^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \mathbf{v}_m \quad \text{IV-37}$$

$f(\sigma)$ est donné à partir des Réfs [36-37], le facteur de Poisson σ est pris égale à 0.25

[39], M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique,

approximé par la compressibilité statique [33] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{IV-38}$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{IV-39}$$

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été

obtenu, d'autres propriétés thermiques peuvent être également évaluées en utilisant le

volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par

exemple, La capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de

dilatation thermique α sont donnés par [38]:

$$C_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{\left(\frac{3\theta_D}{T} \right)}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right] \quad \text{IV-40}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad \text{IV-41}$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Grüneisen, défini comme:

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta_D(V))}{d \ln V} \quad \text{IV-42}$$

➤ *Interprétation*

Grâce au modèle Debye quasi-harmonique, il est possible de calculer les quantités thermodynamiques quelque soit la température des composés CuCl et CuBr à partir des données calculées E-V à $T = 0^\circ \text{K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$. Le coefficient γ (paramètre Gruneisen) est un paramètre décrivant la relation entre la variation de la fréquence d'un modèle de vibration d'un réseau cristallin et un changement de volume de haute température et haute pression, il

est également nécessaire de déterminer le bruit de propagation dans les matériaux. Prenons le cas d'une direction de propagation le long des axes du cristal cubique, la vitesse de la vitesse de l'onde longitudinale C_l et deux ondes transversales C_t est donnée par l'équation (22) figurant dans le tableau 7 du chapitre III ou la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans les matériaux CuBr sont inférieurs à ceux des matériaux de CuCl en raison de la différence de leur densité. L'effet le plus direct de l'agitation thermique sur un matériau réside plus en plus du volume occupé par les atomes ou les molécules, augmentant ensuite une variation de l'expansion thermique α qui conduit à la fusion du matériau. Pour Fig. 21, le rapport V / V_0 diminue à mesure que la pression augmente de 0 à 30 GPa

Ces variations indiquent que les atomes dans les couches intermédiaires se rapprochent et leurs interactions deviennent plus fortes contre ce rapport augmente avec la température progressivement à pression constante. La figure 22 montre la variation du module de compression par rapport à la température à une pression donnée et de la variation par rapport à la pression à 300 ° K. On peut remarquer que le module de compressibilité, une propriété d'un matériau qui définit sa résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé, est presque constante 0-300 ° K et diminue de manière linéaire avec la température $T > 300$ ° K.

La compressibilité augmente avec la température .de même à une température donnée le module de compressibilité se rapproche les uns des autres en raison de leurs paramètres de réseaux a_0 . Le coefficient dilatation thermique α a été calculé pour différentes pressions et températures (voir Fig. 23a-b). Il est à noter que pour $P = 10, 16, 20$ et 30 GPa, il augmente de façon exponentielle avec T à des températures basses et peu à peu se rapproche d'un comportement linéaire à des températures élevées

. Pour la température de 300 ° K, le coefficient de dilatation thermique diminue exponentiellement à des pressions plus élevées tel que $P = 10$ GPa, la valeur de α à $T = 1000$ K est légèrement supérieure à celle à 600 K qui montre que la dépendance thermique de α est très petit à des températures et pressions plus élevée.

La chaleur spécifique de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ est essentiellement due au mouvement vibratoire des ions. Cependant, une petite partie de la chaleur est due au mouvement des électrons libres, ce qui devient important à haute température, en particulier dans les métaux de transition avec des électrons dans des couches incomplètes. La chaleur spécifique est une autre propriété thermique importante dans l'opération de traitement de la coulée d'un traitement thermique, car elle détermine la quantité de chaleur nécessaire dans le procédé.

La capacité thermique d'une substance est une mesure de la façon qu'une dont les magasins de substance chaleur. Chaque fois que nous fournissons la chaleur à un matériau, il entraînera nécessairement une augmentation de la température. Ce paramètre plus tard, nous fournit essentiellement un aperçu de ses propriétés vibratoires qui sont nécessaires pour de nombreuses applications. La chaleur spécifique est une autre propriété thermique importante dans l'opération de traitement de la coulée d'un traitement thermique, car elle détermine la quantité de chaleur nécessaire dans le procédé. La capacité thermique d'une substance est une mesure de la façon dont les magasins de substance chaleur

Chaque fois que nous fournissons la chaleur à un matériau, il entraînera nécessairement une augmentation de la température. Ce dernier paramètre nous donne essentiellement un aperçu de ses propriétés vibratoires qui sont nécessaires pour de nombreuses applications. Les variations de la température dépendent de la capacité calorifique et de l'entropie qui ont été tracées à volume constant pour chaque composé à partir du programme de Gibbs. Les contributions de la température et de la pression à $T = 300 \text{ }^\circ \text{K}$ de la capacité thermique des composés de CuCl et CuBr sont illustrés dans la Fig. 24c. Nous voyons que le matériau CuBr est un bon échangeur de chaleur que le matériau CuCl . Il est intéressant de noter que, à basse température, lorsque la valeur de la masse molaire des atomes constitutifs se rapproche de l'autre, leurs courbes de capacité thermique se rapprochent les uns des autres. Pour diminuer l'influence probable de l'anharmonicité, la température est limitée à $1000 \text{ }^\circ \text{K}$. La contribution de la température sur la capacité thermique suit le modèle de Debye et se rapproche de la limite Dulong-Petit, à des températures élevées, comme illustré sur la figure 24 (a, b).

Lorsque la température augmente au-dessus de zéro tous les atomes d'un solide est progressivement mis en vibration avec une amplitude et une fréquence d'oscillation croissante jusqu'à une température seulement appelée température de Debye telles températures sont calculées par la méthode classique de ses valeurs respectivement $311,287 \text{ }^\circ \text{K}$ et $245,092 \text{ }^\circ \text{K}$ pour CuCl et CuBr Fig. 25.

Au-dessus de cette température, tous les modes de vibration des atomes excités, le nombre de phonons de chaque fréquence augmente linéairement avec la température et l'énergie interne ou la capacité calorifique molaire devient une constante de limite du long-petit Fig. 24.

Le paramètre Gruneisen (γ) est considéré pour décrire la modification de la fréquence de vibration du réseau basé sur le réseau cristallin, augmente ou diminue de volume due au

changement de température. La dépendance et la pression de la phase zéro Gruneisen paramètre B3 CuX (X = Cl, Br), la température sont présentés sur la Fig.26.

La valeur de γ est constant à basse température, mais pour la plupart pour le matériau CuBr, elle diminue de façon quasi linéaire avec la température des deux composés, ces valeurs diminuent avec une température de $T = 100^\circ \text{K}$. qui montre les variations de l'entropie avec la température pour la gamme CuCl, CuBr. Dans les graphiques entropies Fig.27,

Le CuCl a des valeurs plus faibles que CuBr. De toute évidence, l'entropie S ($\text{J} / ^\circ \text{K}$) interprète la mesure du degré de désordre d'un système à un niveau microscopique. Plus l'entropie du système, moins les éléments sont commandés, reliés entre eux, mais les particules peuvent être disposées dans le volume d'un très grand nombre de façons différentes. Nous définissons l'entropie $S = K_B \ln \Omega$, $K_B = 1381.10^{-23} \text{ j} / ^\circ \text{K}$ constante de Boltzmann. Entropie présente la même tendance avec une capacité de chaleur, lorsque les masses des atomes d'halogénures sont proches les uns des autres, leurs graphiques entropie température se rapprochent.

La figure 28 montre la variation de la température de Debye de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ en fonction de la concentration x et la température T , comme on le voit la diminution est presque linéaire pour toutes les concentrations. Il est bien connu que les matériaux durs ont des températures de Debye plus élevées. Les propriétés vibratoires qui sont liées aux effets thermiques sont la capacité thermique C_V et le coefficient de dilatation thermique α . Nos résultats pour l'alliage ternaire concernant la capacité thermique à des températures différentes représentées sur la Fig. 29 relativement indépendante de concentration x , tandis que le coefficient de dilatation thermique α est fortement dépendant de x comme est maximal pour $x=0.5$ indiqué sur la figure (30).

Elle représente la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et de la pression. Après une forte augmentation, pouvant aller jusqu'à 200°K , en raison de la contribution électronique, le coefficient de dilatation thermique des composés ayant une valeur à peu près constante entre 200 et 500°K . Comme on le voit pour une température donnée, elle diminue lorsque la pression augmente. La figure (31) montre la variation du module de compression par rapport à la température à une pression donnée et de la variation par rapport à la pression à 700°K . On peut remarquer que le module en vrac, une propriété du matériau, ce qui définit sa résistance au changement de volume lorsqu'il est

comprimé, est presque constante de 0-300 ° K et diminue de manière linéaire avec la température à $T > 300^\circ\text{K}$. La compressibilité augmente avec l'élévation de la température.

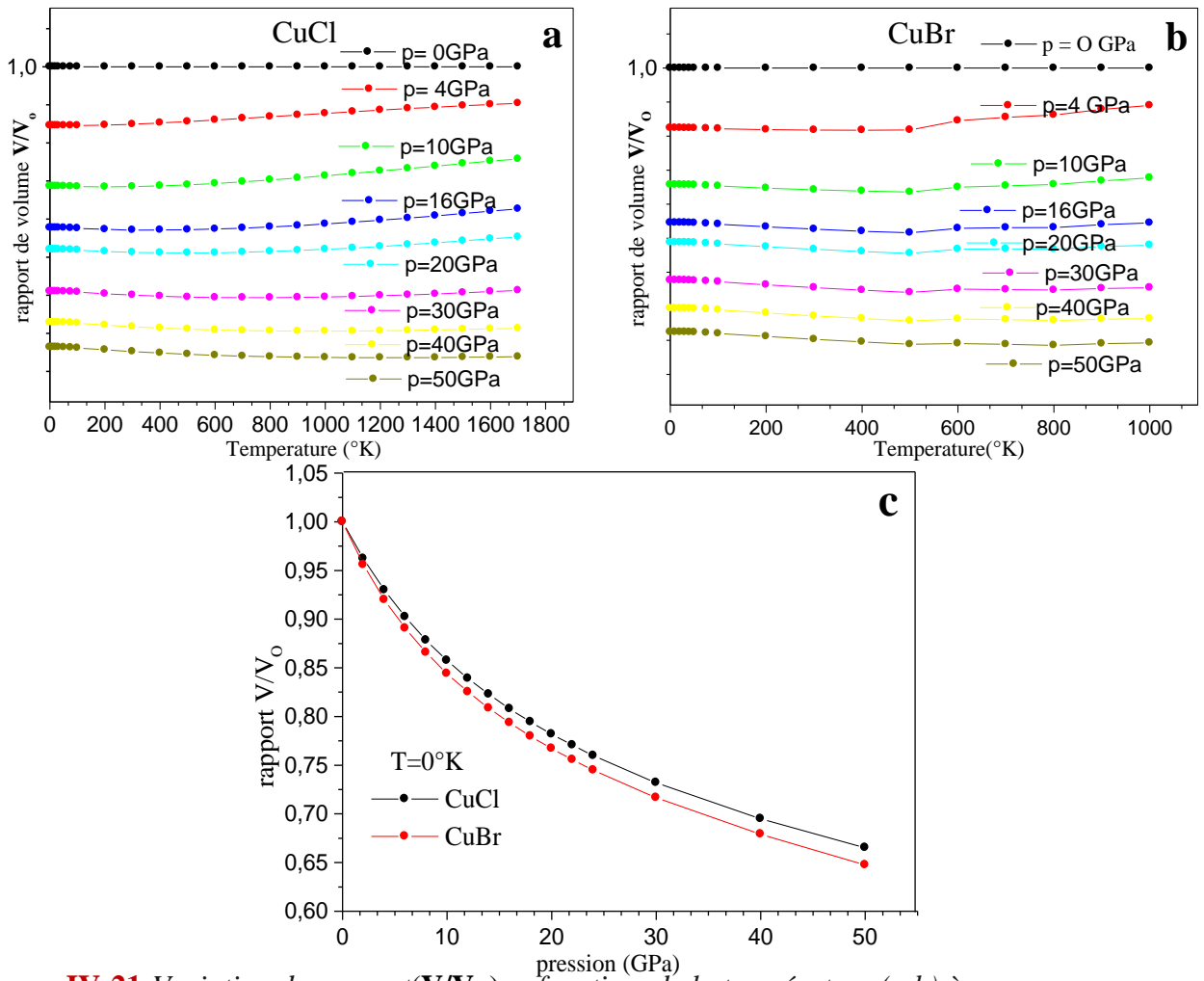
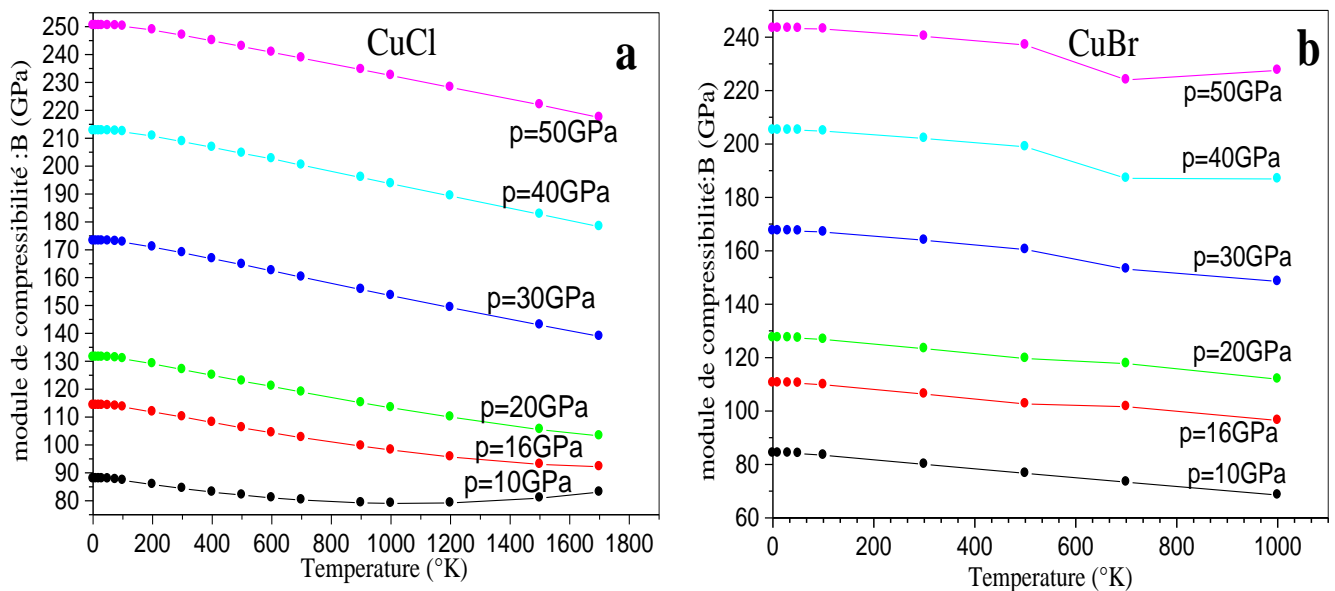
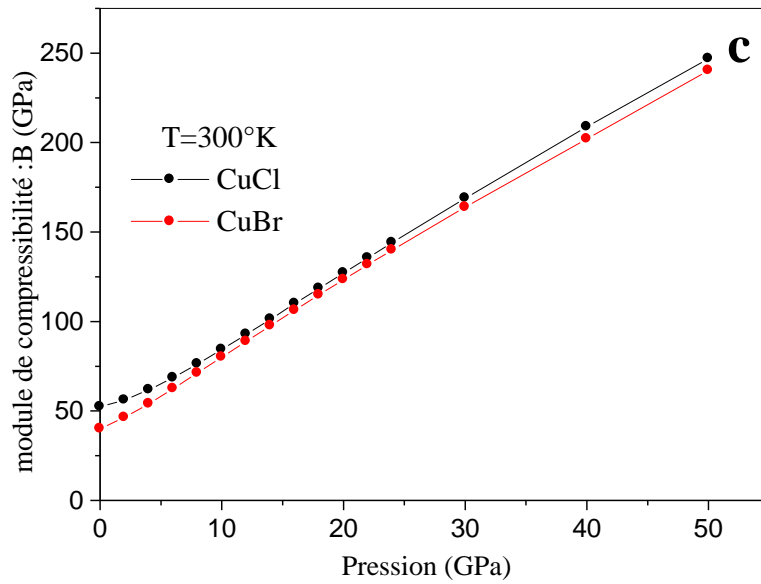
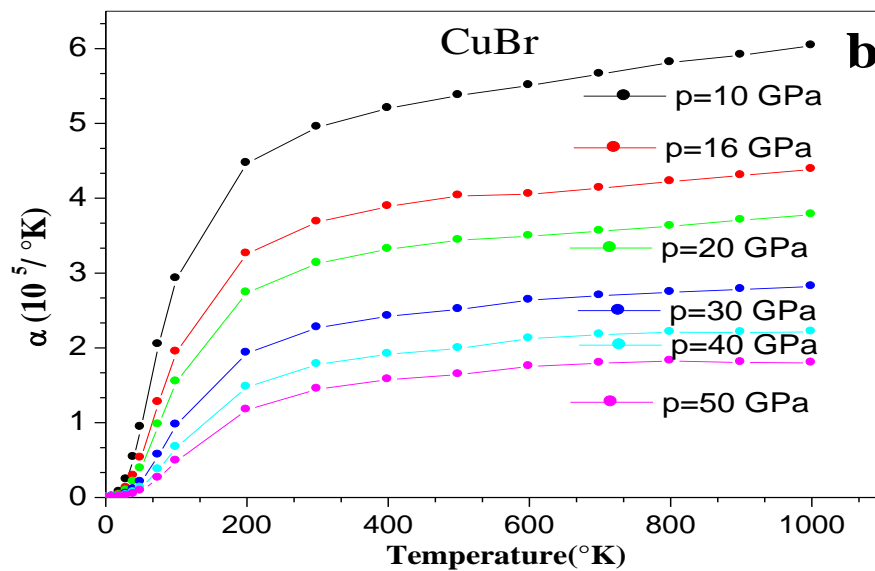
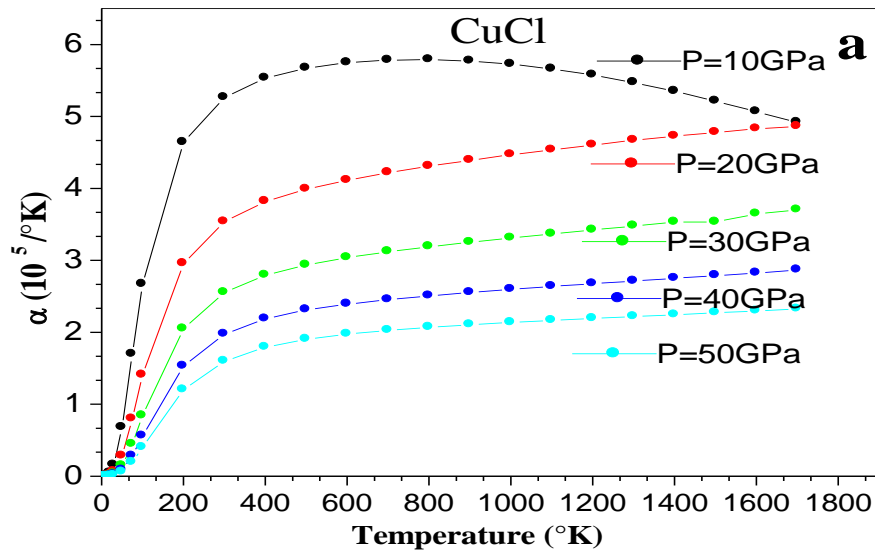


Figure IV-21: Variation du rapport (V/V_0) en fonction de la température (a,b) à différente pression et à $T = 0^\circ\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure $B3$





FigureIV-22: Variation du module de compressibilité(B)en fonction de la température(a,b) à différente pression et à $T=300^\circ\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structureB3



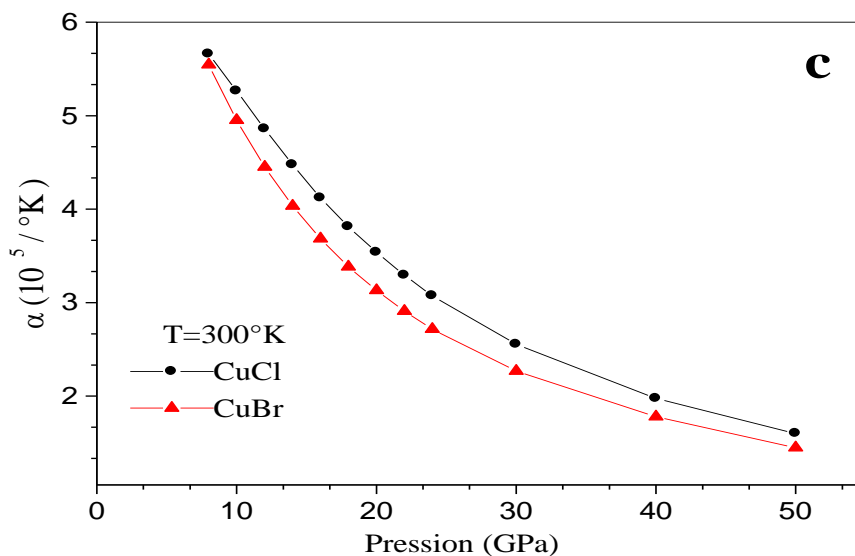
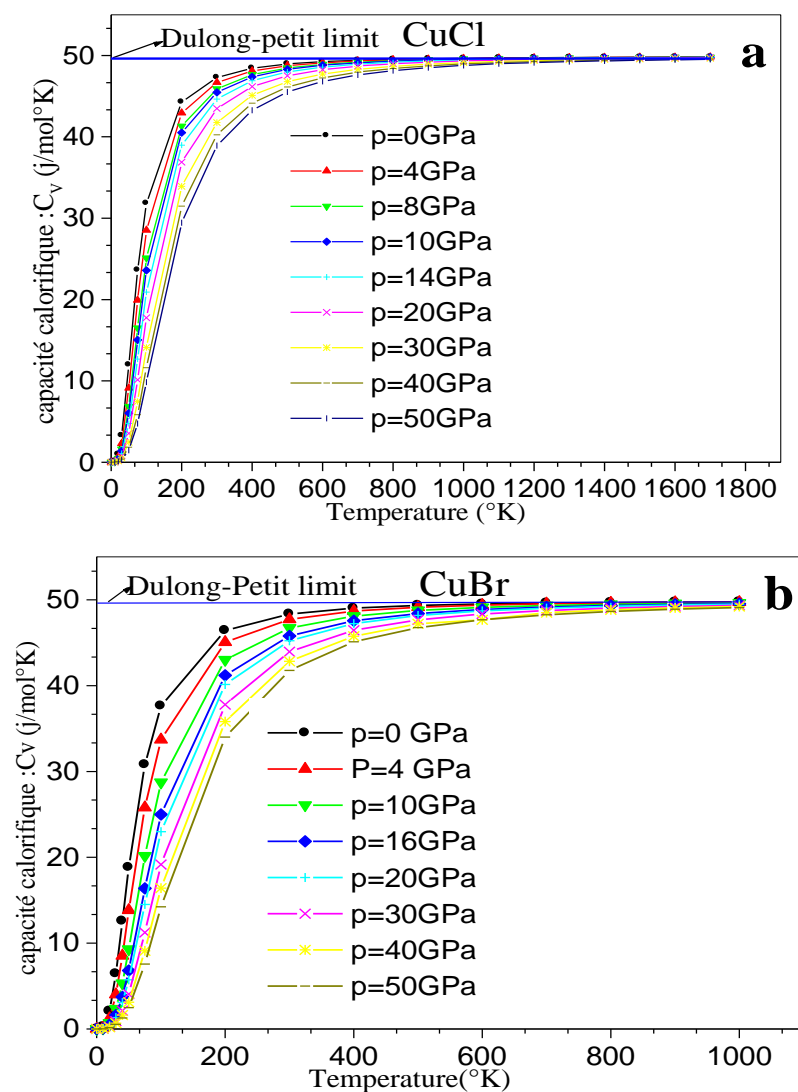


Figure IV-23: Variation du coefficient de la dilatation thermique (α) en fonction de la température (a, b) à différente pression et à $T=300\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3



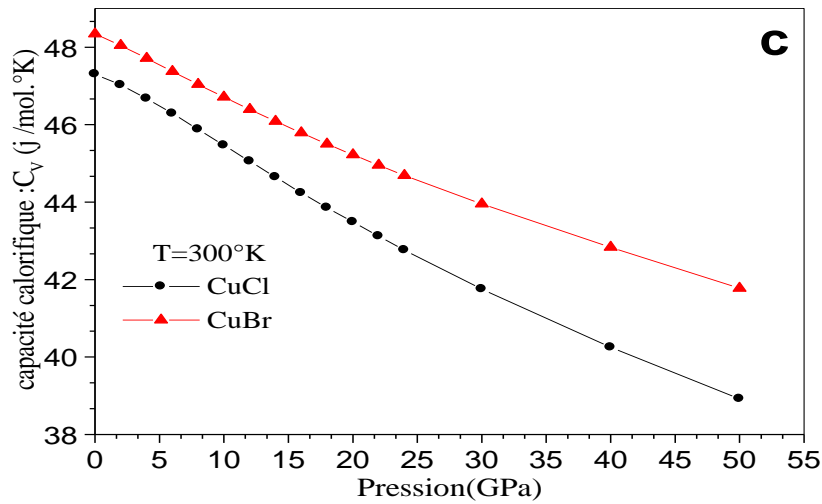
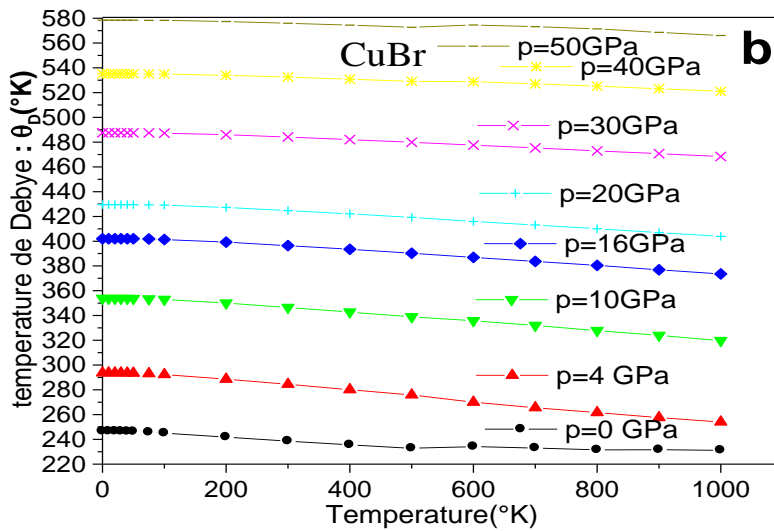
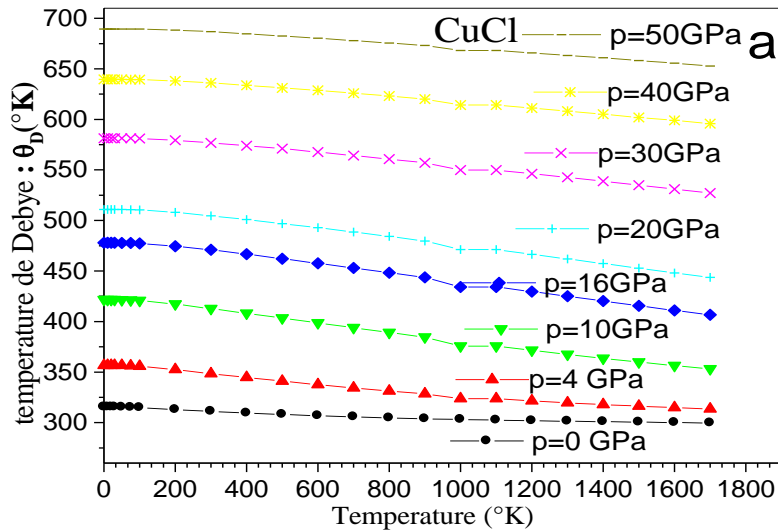


Figure IV-24: Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de la température (a,b) à différente pression et à $T=300\text{K}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3



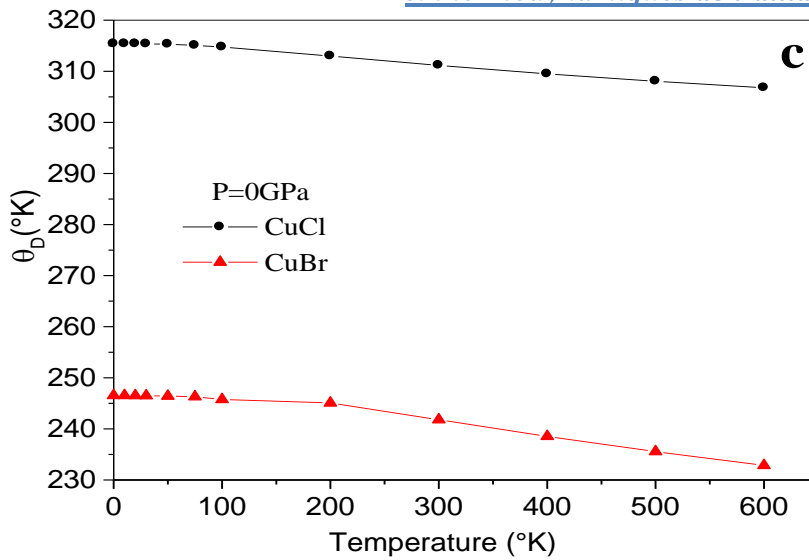


Figure IV-25: Variation de la température Debye (θ_D) en fonction de la température (a , b) à différente pression et à $P = 0\text{GPa}$ (c) pour CuCl , CuBr dans la structure B3

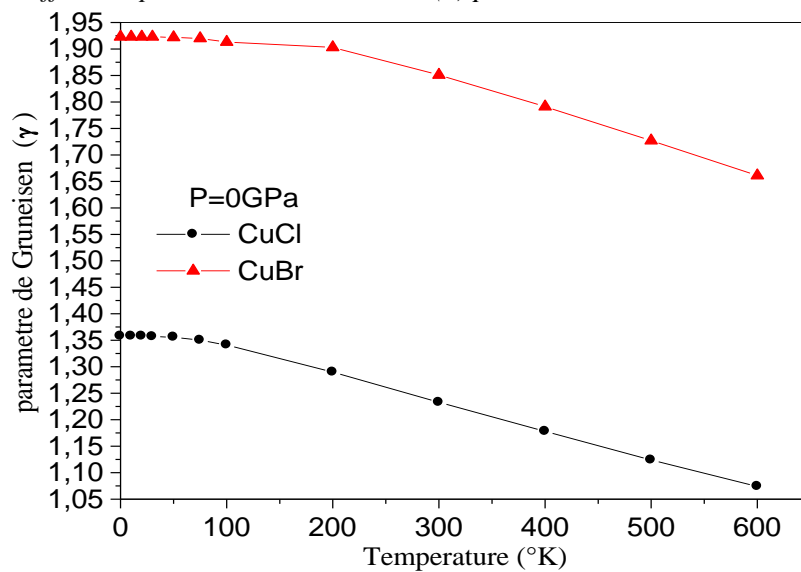
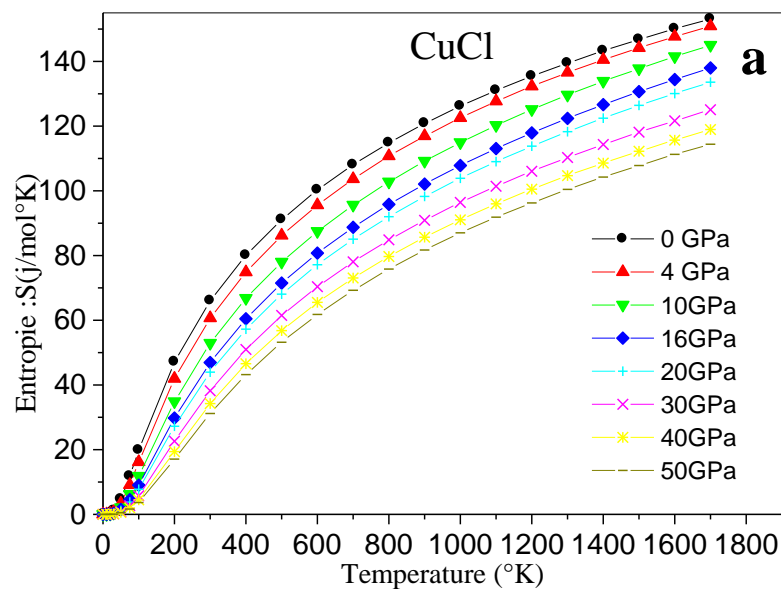


Figure IV-26: Variations du paramètre Gruneisen (γ) en fonction de la température à $P=0\text{GPa}$ pour CuCl , CuBr dans la structure B3



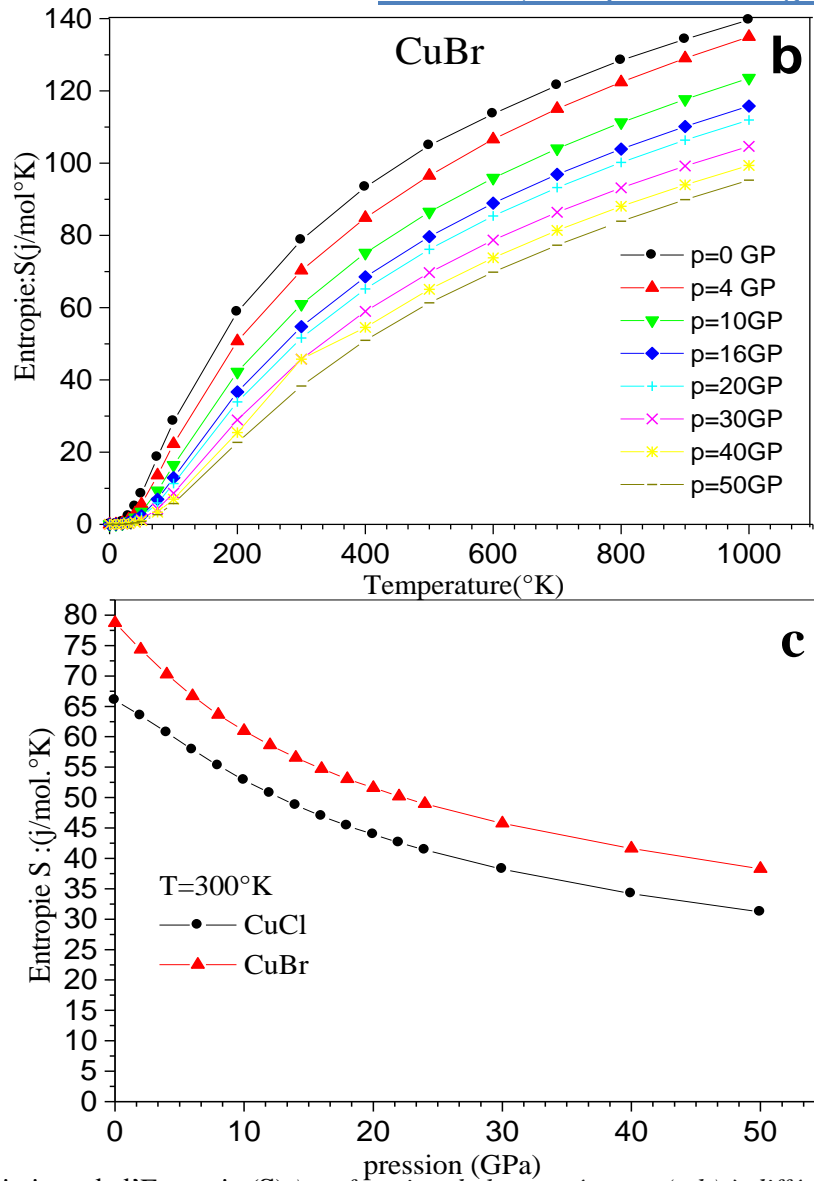


Figure IV-27: Variations de l'Entropie (S) en fonction de la température (a,b) à différente pression et à T=300°K (c) pour CuCl, CuBr dans la structure B3

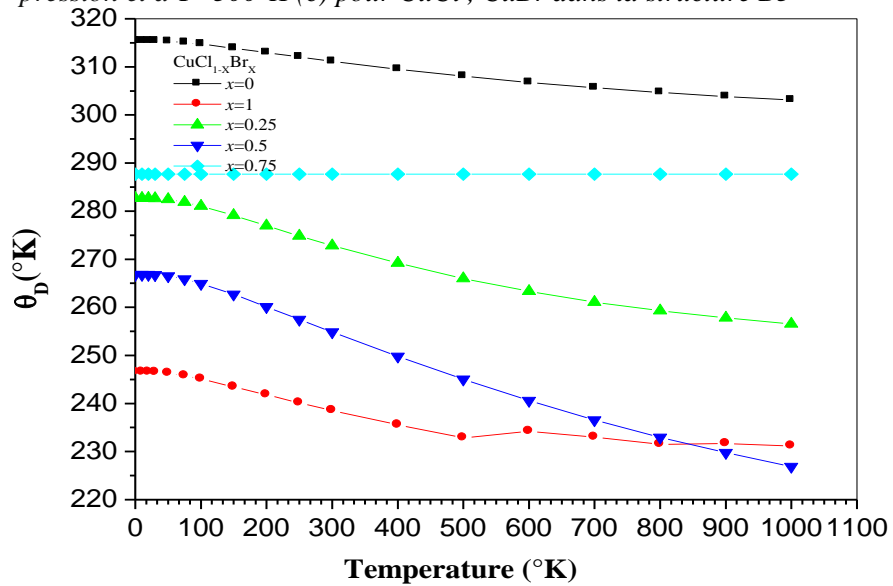


Figure IV-28: Variation de la température Debye (θ_D) en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

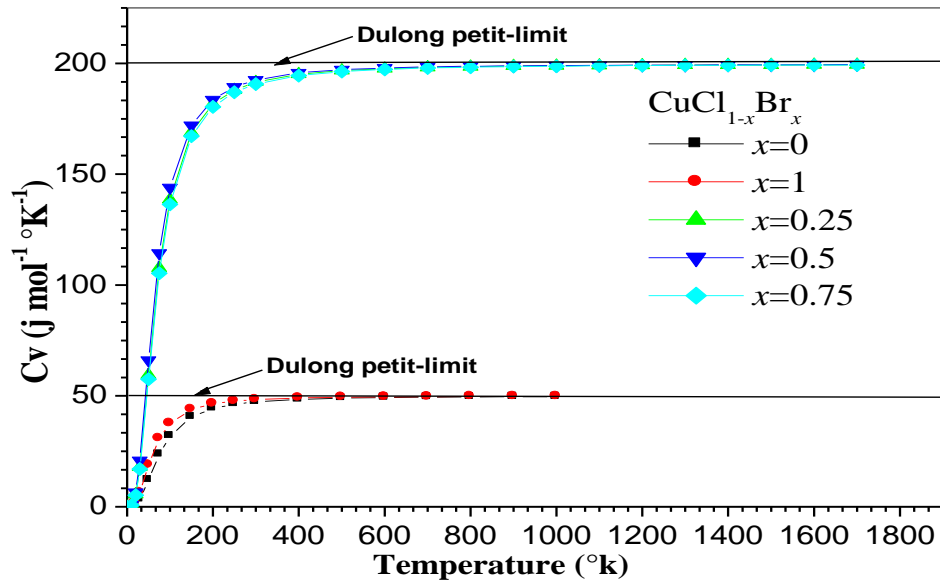


Figure IV-29: Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

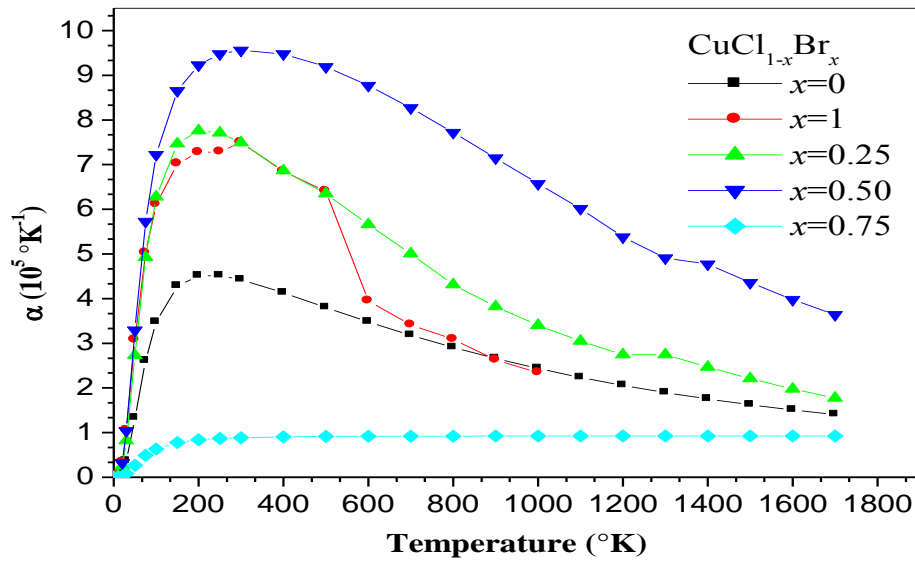


Figure IV-30: Variation du coefficient de la dilatation thermique (α) en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

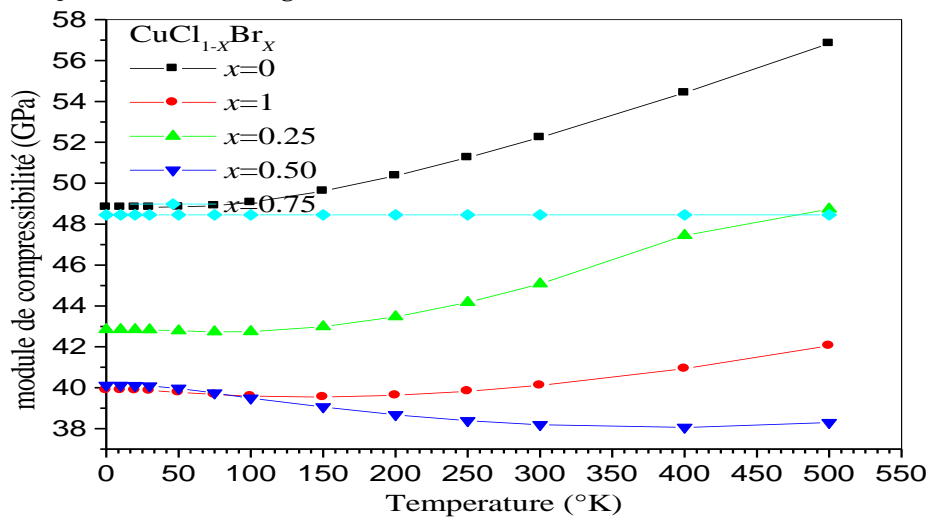


Figure IV-31: Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température de l'alliage ternaire $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$

Références

- [1] K.C. Hass, R.J. Lempert, H. Enrie, "Effects of Chemical and Structural Disorder in Semiconducting Pseudobinary Alloys" *Phys. Rev. Lett.* **52**, 77–80 (1984).
DOI:10.1103/PhysRevLett.52.77.
- [2] G.P. Srivastava, J. L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **31**, 2561 (1985).
- [3] C. Nordheim, *Phys. Rev.* **9**, (607,641) (1931).
- [4] R. Parmenter, *Phys. Rev.* **97**, 587 (1955).
- [5] S. Krishnamurthy, A. Saher and A.B. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 320 (1985).
- [6] G.P. Srivastava, J.L. Martins and Zunger, "Atomic structure and ordering in semiconductor alloys", *Phys. Rev. B* **31**, 2561-2564 (Rapid Commun) (1985).
- [7] S.H. Wei, and Zunger, *Phys. Rev. B* **43**, 1662, (1991).
- [8] L. Z. Vegard, "Formation of mixed crystals by solid-phase contact", *Z. Phys.* **B5 S.Y.**, Vol. 5, No. 5, pp. 393-395, (1921).
- [9] J. E. Bernard & A. Zunger, "optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloy", *Phys. Rev. B*, Vol. 34, No. 8, pp. 5992- 5995, (1986).
- [10] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Physical Review B: Condensed Matter* **49** (1994) 16223–16233.
- [11] J. A. Van Vechten and J. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* **1**, 335 1 (1970).
- [12] H. T. Diep, « Physique de la matière condensée » édition Dunod, Paris (2003).
- [13] H. Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et composants électroniques » édition Dunod, Paris (2001).
- [14] E. Rosencher & B. Vinter, « Optoélectronique » édition Dunod, Paris (2002).
- [15] K. Kassali, Thèse de doctorat d'état, université de Ferhat Abbas-Setif (2004). (1993) 16974.
- [16] J. Ringeissen and S. Nikitine, *J. Phys. Colloques* **28** (1967) C3-48.
- [17] Y. Kato, T. Goto, T. Fujii, M. Ueta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36** (1974) 169.
- [18] C. I. Yu, T. Goto, and M. Ueta; *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** (1973) 693
- [19] K. Song, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2003 (1967).
- [20] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J.P. Duffour, and B. Khelifa, *Mater. Sci. Eng. B* **39** (1996) 95.
- [21] E. Calabrese, W. B. Fowler, *phys. stat. sol. (b)* **56**, 621 (1973).
- [22] L. Kleinman and K. Mednick, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 2487.
- [23] H. HEIRECHE, B. BOUHAFS, H. AOURAG, M. FERHAT and M. CERTIER *J. Phys. Chem. Solids* Vol 59. Nos. 6-7, pp. 997- 1007, 1998
- [24] Moss. T.S., *Proc. Phys. Soc. B*, 1950. 63. 16.
- [25] B. Hönerlage, C. Klingshirn, and J. B. Grun, *phys. stat. sol. (b)* **78** (1976) 599.
- [26] M. A. Khan, *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) 2309.
- [27] Shouxin cui, *Journal of Alloys and Compounds* **484** (2009) 597.
- [28] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, and J. Gonale, *J. Phys. : Condens. Matter* **9**, (1997) 6579.
- [29] M. Flarez, J. M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A. Martin Pend_s, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 144112.
- [30] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky,
- [31] B. R. Judd and I. Lindgren, *Phys. Rev.* **122**, 1802 (1961).
- [32] Hellwege. K.-H. and Madelung, O. (Eds), *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*. Landolt-Bornstein. New Series, Group III. Vol. 17. Pta. Springer. Berlin (1982).
- [33] Blanco, M. A., Francisco, E., and Luaña, V. *Comput. Phys. Commun.*, **158**, (2004) 57.

- [34] Blanco, M. A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R.J. Molec. Struct.Theochem.368 (1996) 245.
- [35] Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A., and Martín Pendás, A, Phys. Rev. B. 66, (2002) 144112.
- [36] Francisco, E. Recio, J. M., Blanco, M. A., Martín Pendás, A. 1998, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.
- [37] Francisco, E., Blanco, M.A. and Sanjurjo, G., Phys. Rev. B. 63, (2001) 094107.
- [38] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [39] C. Kittel. Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [40] **HONSBURG C. and BOWDEN S.** Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]. Sydney, Australia : University of New South Wales, 1998.
- [41] "Fundamentals of photonics", B.A. Saleh et M.C. Teich, Wiley 1991.)

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des composés semi-conducteurs, en utilisant la méthode (FP-LMTO) linéaire Muffin-Tin Orbitale dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). 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 cette méthode a permis de fournir une description détaillée de ces propriétés physiques telles que : l'optimisation structurales, la structure de bande. En premier lieu nous avons effectué une étude théorique systématique ; étude des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compression, et sa dérivée), et des propriétés électroniques (structure de bande des deux binaires *CuCl* et *CuBr* qui constituent l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ce qui nous montre que ses composés cristallisent dans des structures (Zinc-blende) . Par conséquent les valeurs obtenues pour les paramètres des réseaux et les modules de compressibilité sont en bon accord avec les résultats théoriques et aux résultats expérimentaux. Notre travail a fait aussi l'objet d'une étude de la structure électronique de nos composés binaires, la topologie de la structure de bande de nos binaires est presque similaire avec une petite différence. Cette étude nous a permis d'affirmer que ces composés présente un gap direct selon Γ - Γ , les énergies de gap obtenues sont aussi estimés .

Cette partie a été suivie par l'étude des propriétés élastiques, les valeurs des constantes élastiques obtenues satisfont la condition de stabilité mécanique. Nous avons également calculé le module de compression B et le module de cisaillement G le module de Young Y, le coefficient de Poisson ν , le paramètre d'anisotropie A et le rapport de Paugh pour différentes pressions hydrostatique.

Ainsi que la température de Debye (θ_D) est estimé a partir La vitesse d'onde élastique longitudinal, transversal et moyenne. Se basant sur une approche *ab-initio* utilisant l'énergie de Gibbs , les propriétés thermodynamiques sont calculées à haute température et haute pression , La Variation de la capacité calorifique C_v , du coefficient de dilatation thermique , Variation du rapport de volume V de la maille unitaire , Variation du module de compressibilité et La variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température à des pressions différentes pour *CuCl* ,*CuBr* et l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

Pour les propriétés structurales de alliage ternaire .Nous avons calculés les paramètres des réseaux a_0 les modules de compressibilités B_0 et leurs dérivées premières pour les trois concentrations (0.25, 0.50, 0.75) et cela pour la structure cubique B3.

Suivant la loi de Végard, on a trouvé des variations presque linéaire des paramètres des réseaux avec la concentration.

L'étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage présente un gap direct au point Γ pour les trois concentrations.

Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressées au comportement du bowing optique de notre alliage pour les trois concentrations en utilisant la technique de Zunger. On constate que les deux contributions (déformation volumique, et transfert de charge) sont plus importantes que la contribution de la relaxation structurale.

La variation de la masse effective des électrons en fonction de la concentration x est quasi-linéaire ce qui est important pour les propriétés de transport. Nous avons trouvé que l'effet du désordre est faible. Ainsi l'effet de la concentration x , nous a montré qu'il est possible en jouant sur le dosage (fraction molaire x) de contrôler à volonté les gaps de ce alliage . Le contrôle de ces paramètres est important pour la réalisation des dispositifs optoélectroniques.

On constate que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température.

Et que θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

En conclusion , l'approche LMTO nous a permis de trouver des résultats satisfaisants, quand on les compare avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Par conséquent cette méthode reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Résumé

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, Optiques et thermodynamique, des matériaux du groupe I-VII (les halogénures de cuivre) et l'alliage ternaire dérive de ces composés , Cette étude à été réalisée par la méthode des orbitales muffin–tin linéarisées avec un potentiel total (**FP-LMTO**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code *Mstudio Mindlab*, et pour déterminer le potentiel d'échange et de Corrélation on a utilisé l'approximations du gradient généralisée (GGA) .

Dans ce travail , en 1^{er} nous présentent l'état fondamental , les propriétés structurales de CuX (CuCl , CuBr) après calcul de la pression de transition nous remarquons que la phase la plus stable et la phase zinc-blende(B3) , puis Vien le calcul des propriétés élastiques des composés binaires dans leurs phase (B3). le paramètre de maille, le module d'élasticité et sa dérivée ont été calculés et comparés, ils sont en bon accord avec l'expérimentale et d'autres résultats théoriques. Les constantes élastiques ils sont proches des données expérimentales. L'un des plus importants aspects de nos calculs est qui fait ressortir l'important rôle joué par le l'état (d) de la transition du métal (Cu) où les états p de l'atome de bore sont absents .

Dans l'approche GGA , nous avons étudié les propriétés électroniques (structure de bandes, densité de charge et masses effectives) des composés parents . L'étude détaillée de la densité d'état totale et partielle nous a permis de déterminer le type d'hybridation des orbitales et de préciser la participation de chaque bande dans la liaison qui donnent la bonne nature de la bande d'énergie interdite. Les composés présentent un caractère mélangé de liaison ionique et covalente et le comportement semi-conducteur à bande interdite directe Γ - Γ .

Les coefficients élastiques prédits par le modèle de **Mehl** montrent que nos matériaux sont stables dans cette phase de structure zinc-blende et nos valeurs sont les plus proches de l'expérience.

Notre étude a établi la stabilité et les propriétés physiques de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$ Nous avons utilisé pour la première fois la technique de Züger pour étudier l'origine du

bowing optique. La contribution chimique (transfert de charge) est plus importante que les Effets de structure et de déformation volumique par suite de la faible différence d'ionicté

Entre les deux composés parents. Les paramètres optiques sont traitées par code

Mstudio Mindlab .

Le modèle quasi harmonique de Debye qui est implémenté dans le programme **GIBBS**. Dans lequel les vibrations du cristal sont Traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Ce modèle fournit des résultats Fondamentalement corrects et raisonnables, et en bon accord avec l'expérience, On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température.

On remarque que θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

En conclusion les dépendances du volume, module de compressibilité, les capacités calorifiques et de la température de Debye sur la température et la pression ont été obtenues avec succès.

Les mots clé: FP-LMTO, DFT, GGA , code ***Mstudio Mindlab*** ,GIBBS : Semi-conducteur; Alliage; paramètre de courbure; propriétés élastiques ; propriétés Electroniques ;optique ; Debye température ; CuCl ; CuBr ; $CuCl_{1-x}Br_x$.

Abstract

This work is a contribution to the study of structural, elastic, electronics, optics and thermodynamics, materials of the I-VII (copper halides) and the ternary alloy derived from these compounds, this summer to study by the muffin-tin orbital method linearized with a total potential (***FP-LMTO***) as part of the functional theory of DFT density, implemented in the code *Mstudio Mindlab*, and to determine the potential for exchange and correlation is used the approximations of the generalized gradient (GGA).

In this work, we have 1st ground state, the structural properties of CuX (*CuCl*, *CuBr*) after calculating the transition pressure we note that the most stable phase and the zinc-blende phase (B3) and vien computing elastic properties of binary compounds in their phase (B3). the lattice parameter, the elastic modulus and its derivative were calculated and compared, are in good agreement with experimental and other theoretical results. The elastic constants are close to the experimental data .

One of the most important aspects of our calculations is that brings out the important role played by the state (d) of the transition metal (Cu) which states p boron atom are absent. In the GGA approach, we studied the electronic properties (band structure, charge density and effective mass) of the parent compounds. The detailed study of the state total and partial density allowed us to determine the type of hybridization of the orbital and clarify the participation of each band in the link that give the good nature of the energy gap. The compounds exhibit a mixed character of ionic and covalent bonding and the semiconductor behavior to direct band gap Γ - Γ .

The elastic coefficients predicted by the model Mehl show that our materials are stable in this phase of zinc-blende structure and values are closest to the experiment.

Our study has established stability and physical properties of the *CuCl_{1-x}Br_x* alloy was used for the first time Züger technique to study the origin of the optical bowing. The chemical contribution (Charge) is more important than the structural effects and volumetric strain due to the small difference in ionicity Between the two parent compounds. The optical parameters are processed by code ***Mstudio Mindlab***.

Quasi-harmonic Debye model, wherein the crystal vibrations are Treated as a continuum isotope obtained from derivative energy total electron relative to the volume.

This model provides results fundamentally correct and reasonable and in good agreement with experiment, we show that the coefficient of thermal expansion (α) increases with increasing temperature.

θ_D It is noted that decreases linearly with increasing temperature. For a fixed temperature, the Debye temperature increases with increasing pressure.

In conclusion, the dependencies of volume compressibility modulus, heat capacities and temperature on the Debye temperature and pressure were successfully obtained.

Key words: FP-LMTO,DFT,GGA, code ***Mstudio Mindlab*** , GIBBS : Semiconductor; Alloy; curvature parameter; elastic properties; Electronic properties; optical; Debye temperature; *CuCl* ; *CuBr* ; *CuCl_{1-x}Br_x* .

المخلص

هذا العمل هو مساهمة لدراسة الجوانب الهيكلية (الخصائص البنيوية)، المرنة، الإلكترونية، الحرارية، الترموديناميكية والضوئية (البصرية) للمواد المركبة من العناصر الكيميائية للعمود الأول I والسابع II V (هالوجينيات النحاس) والخليط الثلاثي المستمد من هذه المركبات الثنائية.

لقد تمت هذه الدراسة بإستعمال طريقة *méthode Orbitale muffin-tin linéarisé* مع الكمون الكلي FP-LMTO التي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT التي تنفذ في كود *Mstudio Mind lab*. ولتحديد كمون التبادل-الإرتباط إستعملنا تقريب التدرج المعمم GGA.

في بداية الأمر قمنا بتعيين الحالة القاعدية (الأساسية) والبنيوية لشبكة بلورات هالوجينيات النحاس الأحادي للثنائيتين CuCl، CuBr بعد حساب ضغط الانتقال وتبين أن المرحلة أكثر إستقرارا هو الطور أو التركيبية Zinc-Blende، ثم لجأنا إلى حساب الخواص المرنة لهذه الثنائيات في مرحلتها المستقرة B3، وحسب القياسات التي توصلنا إليها لكل من وسيط الشبكة معامل إنضغاط ومشتقه الأول وثابت المرونة أنها تتفق إلى حد كبير مع النتائج التجريبية والنظرية، ومن أهم النتائج التي توصلنا إليها هو الدور الهام للمدار d لذرة النحاس Cu وغياب دور المدار p لذرتي الكلور Cl والبروم Br، في نهج التدرج المعمم GGA درسنا الخصائص الإلكترونية (بنيات عصابات الطاقة، كثافة الشحنة الإلكترونية والكتلة الفعلية) للمركبات الأم.

الدراسة المفصلة للكثافة الكلية والجزئية تبين أن هذه الثنائية الأم هي أشباه موصلات ذات نطاق مباشر $\Gamma-\Gamma$ تحمل طابع مختلط من الروابط الأيونية والتساهمية، أما معاملات المرونة التي تنبأ بها نموذج Mehl أن هذه المركبات أكثر إستقرارا في الطور B3 وقيمها المحسوبة أرق إلى التجربة.

أما دراستنا الفيزيائية للسبائك الثنائية $CuCl_{1-x}Br_x$ لمختلف التراكيز x استخدمنا لأول مرة تقنية Zünger لتحديد مؤشر الانحراف (bowing) إذ المساهمة الكيميائية هي المسؤولة وأكثر أهمية من التأثيرات الهيكلية والضغط الحجمي نظرا إلى وجود إختلاف طفيف في درجة التاين ionicity بين المركبين الرئيسين، أما العوامل البصرية (ثابت العزل الكهربائي، قرينة الانتصار، الامتصاص...) تم معالجتها باستعمال برنامج *Mstudio Mindlab*، وفي نهاية المطاف قمنا بتعيين الخواص الحرارية وتم حسابها بواسطة نموذج دوباي (Debye)، إذ يوفر هذا النموذج كم من النتائج في الأساس صحيحة ومعقولة وفي إتفاق جيد مع التجربة وتبين أن معامل التمدد الحراري (α) يزداد مع زيادة درجة الحرارة وأن درجة حرارة دوباي θ_D تتناقص خطيا مع ارتفاع درجة الحرارة T بالنسبة لدرجة حرارة T معينة درجة الحرارة θ_D تزداد بزيادة الضغط p، في الختام تم حصول تأثير كل من درجة الحرارة والضغط على السعة الحرارية والمحتوى الحراري ودرجة حرارة دوباي بنجاح.

الكلمات المفتاحية : FP-LMTO، DFT، GGA، تجهيز الدوائر، GIBBS: أشباه

الموصلات، سبيكة، معامل الانحراف، خصائص المرونة، الخصائص الإلكترونية؛ البصرية، درجة حرارة دوباي،
.CuCl. CuBr. CuCl_{1-x}Br_x



Structural, electronic, elastic, optical and thermodynamic properties of copper halides CuCl, CuBr and their ternary alloys CuCl_{1-x}Br_x (0.0 ≤ x ≤ 1.0) using full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method

M'rabet Kamel^a, Mohammed Ameri^{a,b,*}, Ibrahim Ameri^b, Kada Bidai^a, Ali Zaoui^c, Djillali Bensaid^a, Y. Al-Douri^d

^a Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA), Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algérie

^b Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

^c Physique Computationnelle des Matériaux, Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algérie

^d Institute of Nano Electronic Engineering, University Malaysia Perlis, Kangar, Perlis, Malaysia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 December 2015

Accepted 25 January 2016

Keywords:

Alloys

Ab initio

GGA approximation

Elastic constants

Thermodynamic properties

ABSTRACT

The structural, electronic, elastic, and thermodynamic properties of alloy CuCl_{1-x}Br_x in B3 (zinc blend) phase are investigated to investigate the effect of substitution of Br in CuCl in the range 0 ≤ x ≤ 1. For this purpose, first-principal calculations are used via the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). The exchange and correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA). The effect of composition on lattice constant, bulk modulus and band gap is investigated. The concentration dependence of the electronic band structure and the direct-indirect band gap structures are also investigated. Using the approach of Zunger and co-workers, the microscopic origins of band gap bowing parameter have been interpreted. The refractive index, electron (hole) and valence effective masses are also calculated. Furthermore, thermodynamic stability of CuCl_{1-x}Br_x ternary alloys is studied by calculating the excess enthalpy of mixing Δ*H*_m as well as the phase diagram.

© 2016 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

The copper halides (CuX: X=Cl,Br,) crystallize under normal conditions in the zinc-blend (spacegroup $\bar{F}43m$ check!) structure and form the end of the class of tetrahedrally coordinated semiconductors. Having semiconductor properties, were the subject of several studies, drawing the attention of a great number of researchers, for the attractive properties which they present, a broad dependence of temperature, their ionicity approaches 0.7 according to the Philips scale. The application of pressure to the copper halides often results in a transformation from the zinc-blend (B3) to the rocksalt (B1) structure with the corresponding increasing in cation–anion coordination from tetrahedral to octahedral. The strong p–d hybridization separates the copper halides from

the other compounds. The high-pressure structural and optoelectronic properties of copper halides have extensive theoretical study to predict the high pressure behavior of the tetrahedrally coordinated compounds [1–7]. Furthermore, experimental studies [3–11] suggest that CuCl, CuBr and CuI adopt the rocksalt structure at a pressure in the region of ≈10 GPa, though the zinc blende-rocksalt transition occurs via several intermediate structures of lower symmetry. The copper halides, especially CuCl, are prototype materials for non-linear optical experiments. Copper halides (I–VII semiconductors) have been extensively probed for spectroscopic studies in both visible [12,13] and ultraviolet region [14,15]. The Copper halides have generated renewed interest because of possibility of producing microcrystals [16]. In addition, the Copper halides are promising candidates for photosensitive and semiconductive materials. Among, the copper halides CuCl and CuI crystallize under ambient conditions in the zinc-blende structure. The structural properties of isovalent I–VII semiconductor as CuCl, CuI and CuBr reveal that these alloys form a completely solid solution [17,18]. X-ray diffraction (XRD) patterns infer cubic zinc-blende structure, and lattice parameter changed linearly with alloy concentration without changes in the crystal structure. The I–VII semiconducting CuBr

* Corresponding author at: University of Sidi-Bel-Abbes, Department of Physics, BP 89, Sidi Bel Abbès, Algeria. Tel.: +213 772534447; fax: +213 48540611.

<http://univ-sba.dz/lpcma/>.

E-mail addresses: lttnsameri@yahoo.fr, mohammed.ameri@univ-sba.dz (M. Ameri).

and CuCl copper halides are large and direct gap semiconductors in their zinc-blende (B3) ground state phase ($\sim 3, 4$ eV) [11]. The top of the valence band (VB) and the bottom of the conduction band (CB) are both located at Γ . These materials in their bulk form have received full attention in the past due to their unusual properties compared to IV–IV, III–V and II–VI binary alloys [21] concerning the temperature effect [19,20] and their electronic structure. These studies have made to address the superlattice (SL) properties of copper halides [14] and high-pressure structural phase transitions from the zinc blende (B3) phase to rock salt (B1) phase [22]. Moreover, the respective gaps copper halides, 300 °K, remaining above the specific values of materials, so-called good quality solar, which shows *a priori*, their divergence with those most commonly used in the photoelectric conversion materials. However, the copper halides are materials having a wide application in the field of electronics and microelectronics, particularly in the sensors manufacturing, cell fuels, laser diodes, and other components having a plurality of use in various areas.

In this work, we used a numerical first principles calculations, on the basis of the technique developed by Mehl [23], to calculate the elastic constants; C_{11} , C_{12} and C_{44} of the copper halides. In the same way, our calculations were performed using the full-potential linear augmented plane-wave method (FP-LMTO) to calculate the total energy as a function of strain, after which the data were fitted to a polynomial function of the strain to determine the modulus. To have a qualitative meaningful of elastic properties of compounds, another interesting feature of these systems is small lattice mismatch between binary alloy as CuCl and CuBr. Following this, it is pertinent to probe the structural, electronic, optical and thermodynamic properties of mixed copper halide ternary alloy $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). We thus aim to study the doping effect on the structural and electronic properties band structure such as lattice constant, bulk modulus, band gaps and effective masses of $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy using the full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method. In doing so, we use the special quasi-random structures (SQS) approach [24,25] to investigate the randomness of the alloys for the first few shells around a given site. The approach is valid for mixed alloys in view of the fact that many physical properties are not affected by the errors introduced using the concept of the periodicity beyond the first few shells.

2. Calculations method

The calculations here were carried out using the *ab initio* full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method as implemented in the Lmrtart code [21,26]. The exchange and correlation potential was calculated using the gradient generalized approximation (GGA) [27]. This is an improved method compared to previous (LMTO) methods. The FP-LMTO method treats muffin-tin spheres and interstitial regions on the same footing, leading to improvements in the precision of the eigen values. At the same time, the FP-LMTO method, in which the space is divided into interstitial regions (IR) and non-overlapping muffin-tin spheres (MTS) surrounding the atomic sites, uses a more complete basis than its predecessors. In the IR regions, the basis functions are represented by Fourier series. Inside the MTS spheres, the basis functions are represented in terms of numerical solutions of the radial Schrödinger equation for the spherical part of the potential multiplied by spherical harmonics. The charge density and the potential are represented inside the MTS by spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 6$. The integrals over the Brillouin zone are performed up to 55 special k -points for binary compounds and 27 special k -points for the alloys in the irreducible Brillouin zone (IBZ), using the Blöchl's modified tetrahedron method [28]. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy

Table 1

The plane wave number PW, energy cut-off (in Ry) and the muffin-tin radius (RMT) (in a.u.) used in calculation for binary CuCl and CuBr and their alloy in zinc blende (ZB) structure.

x	PW	E_{cut} total (Ry)	RMT (a.u.)	
0	12050	188.5090	Cu	2.197
			Cl	2.286
0.25	65266	221.7990	Cu	2.193
			Cl	2.373
			Br	2.373
0.50	65266	215.5365	Cu	2.225
			Cl	2.407
			Br	2.407
0.75	65266	210.1607	Cu	2.253
			Cl	2.437
			Br	2.437
1	12050	168.2585	Cu	2.197
			Br	2.467

of the system is stable within 10–5 Ry. In order to avoid the overlap of atomic spheres the MTS radius for each atomic position is taken to be different for each case. Both plane waves, cut-off is varied to ensure the total energy convergence. The values of the sphere radius (MTS) and number of plane waves (NPLW) used in our calculation are summarized in Table 1.

Material properties depend to a large extent on their stress states and local or global deformations of the crystal lattice that are related. Indeed, any deformation causes a change in the relative positions of the atoms relative to each other, and therefore recovery the atomic orbitals. In the field of elasticity, the stresses are related by Hooke's law that involves the coefficients of elasticity of the material. This is still the subject of controversy and different experimental measurements give very different results sometimes.

The cubic materials have three independent elastic constants: C_{11} , C_{12} and C_{44} . The determination of these elastic constants requires knowledge of the curvature energy according to the deformation stress of the selected unit cell. The modulus B_0 or bulk modulus can be expressed as a linear combination of C_{11} and C_{12} . The condition that the system is mechanically stable, elastic constants just mentioned must check the following criteria [29]. $B_0 > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$. The calculation of the modulus of elasticity C_{ij} begins with selecting a set of points δ_i , $i = \{1, 2, \dots, M\}$. We chose five values of: $\delta_i = 0.001, 0.0015$, and 0.05 . The evolution of the total energy versus δ^2 is a linear right in both cases, the slope of the right allows us to determine the linear elastic moduli as smoothing (Fitting). The results for the determination of elastic constants of our compound are grouped in Table 3. The determination of parameters is required, once the constants C_{ij} are known. Indeed one can easily have accessed the calculation of the following parameters:

The shear modulus G , Young E module and finally the Poisson ratio ν which are given by expressions (13, 14, 15, 16, 18, 19) thus the first and the second coefficients of lame λ and μ .

Through the quasi-harmonic Debye model, it is possible to calculate the thermodynamic quantities of any temperatures of (CuX : $X = \text{Cl}, \text{Br}$) compounds from the calculated $E-V$ data at $T = 0$ °K and $P = 0$ GPa.

The specific heat of a material is due essentially to vibrational motion of the ions. However a small part of heat is due to motion of free electron, which becomes important at high temperature, especially in transition metals with electrons in incomplete shells. The specific heat is another important thermal property in the processing operation of casting of heat treatment, since it determines the amount of heat required in the process. The heat capacity

of a substance is a measure of how well the substance stores heat. Whenever we supply heat to a material, it will necessarily cause an increase of temperature. This latter parameter provides us essentially an insight into its vibrational properties that are needed for many applications. The vibrational properties that are related to the thermal effects are the heat capacity C_V and the thermal expansion coefficient α .

3. Results and discussion

3.1. Structural stability and phase transition properties

I–VII Semiconductors have crystal structures of two main types: the cubic structure of the sphalerite type and NaCl structure. These structures are both characterized by an arrangement of tetrahedral atoms. Both structures are stable at room temperature. They can also form different types of poly similar structures, which maintain the tetrahedral arrangement of atoms which are in fact derived structures of sphalerite Zinc Blende and NaCl. For NaCl structure, this structure is formed by F network ion Na^+ and F network Cl^- ions shifted $a/2$ (1/2, 0,0). Coordination of Na^+ ions is 6: each cation is the center of ion Cl^- octahedron. Each octahedron is bound by all its vertices to another octahedron. On the form is good reason if expressed in the entourage of Na^+ ion, each ion is common to Cl^- 6 octahedra. Zinc-Blende The cubic structure is represented by two faces centered cubic to offset with respect to each other four diagonal of the cube, the Zn atoms are arranged on fcc networks and S atoms on other. The conventional cell is cubic. Coordinated Zn atoms are (0,0,0). The coordinating atoms are S (1/4, 1/4, 1/4). The network is fcc with 4 molecules of ZnS by conventional mesh. Around each atom, there are 4 atoms equidistant from the opposed space, arranged at the vertices of a regular tetrahedron. The space group is $F43m$ (Td 2), the study this structure is based on the lattice parameter, a , or the calculation of the volume of the unit cell $V = a^3/4$. In *ab initio* calculation, determination of structural properties is a very important first step for more information on the properties of the material to be studied from the microscopic point of view, and this before accessing other physical properties (electronic, elastic, etc. ...). Making a crystal, very precise structural information can be obtained through experiments and X-ray diffraction of neutrons. The calculation of the total energy allows us to have the static equilibrium properties, for example, network parameter a_0 , the modulus of its first derivative B and B' .

For determining the properties of static equilibrium, it was performed a self consistent calculation of the total energy for more network parameters in the vicinity of experimental network.

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{8} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \frac{9B_0V_0}{16} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \quad (1)$$

where V is volume of the mesh at a given energy E , V_0 is volume balance corresponding to that of the ground state, E_0 is minimum energy corresponding to the volume V_0 of the balance, B_0 is bulk modulus and B'_0 is derived from the bulk modulus.

Further note that the volume V is related to V_0 and the pressure P by the following equation:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (2)$$

Moreover, the bulk modulus is given by:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \quad (3)$$

Indeed we followed the variation of the total energy as a function of the volume of the primary cell using the approximation GGA. The evolution of the total energy as a function of volume gives us an access to static properties of the material and in particular to highlight the most stable structure or equilibrium phase. Generally materials crystallize in different phases and have the ability to transform from one structure to another under the effect of temperature or pressure. These calculations lead us to the determination of the parameters of the network: the equilibrium energy (the minimum energy E_{eq}), the equilibrium volume V_{eq} , the parameter of equilibrium network in equilibrium a_{eq} , the bulk modulus B and its derivative B' . This procedure is readily accomplished by a "fitting" of the Murnaghan's equation of state [30].

The pressure corresponds to the transition effect of the pressure on a given structure. If a material is well known in the stable phase, the effect of the pressure exerted on the structure leads to modify its structure. In order to determine the transition pressure was performed using the two different methods of calculation.

The first method is to define a common tangent to the variation curves representative of the total energy as a function of cell volume in the two structures. On the curve can be estimated from the pressure transition. A second way to determine this parameter, it is based on the equation of the enthalpy (H). The enthalpy condition that makes them equal in both structures for the same compound.

The Gibbs free energy as a function of pressure is given:

$$G(p) = E_0 + \frac{B_0V_0}{B' - 1} \left(1 + \frac{B'}{B_0} \right)^{(B' - 1)/B'} - 1 \quad (4)$$

Table 2

Calculated lattice parameter a and bulk modulus B . The calculated values are compared to experimental and other theoretical values of CuCl and CuBr and their alloys.

x	Lattice parameter a (Å)			Bulk modulus B (GPa)		
	Present	Exp.	Other cal.	Present	Exp.	Other cal.
CuCl _{1-x} Br _x						
0	5.4796	5.424 ^a	5.273 ^b , 5.343 ^b , 5.47 ^c , 5.444 ^d , 5.455 ^e , 5.246 ^e	45.14	38.1 ^a , 39.8 ^f , 54.5 ^g	49 ^d , 48.38 ^e , 76.787 ^e , 58.422 ^h , 7 5.6 ^b , 61.9 ^b , 40.3 ^c
0.25	5.58137			41.884		
0.5	5.66187			40.108		
0.75	5.73383			39.516		
1	5.8	5.695 ^a	5.732 ^d , 5.744 ^e , 5.53 ^e , 5.689 ^b	38.332	36.6 ^a	43.528 ^e , 66.822 ^e , 44 ^d , 34.8 ^c

^a Ref. [43].

^b Ref. [44].

^c Ref. [45].

^d Ref. [46].

^e Ref. [47].

^f Ref. [48].

^g Ref. [10].

^h Ref. [49].

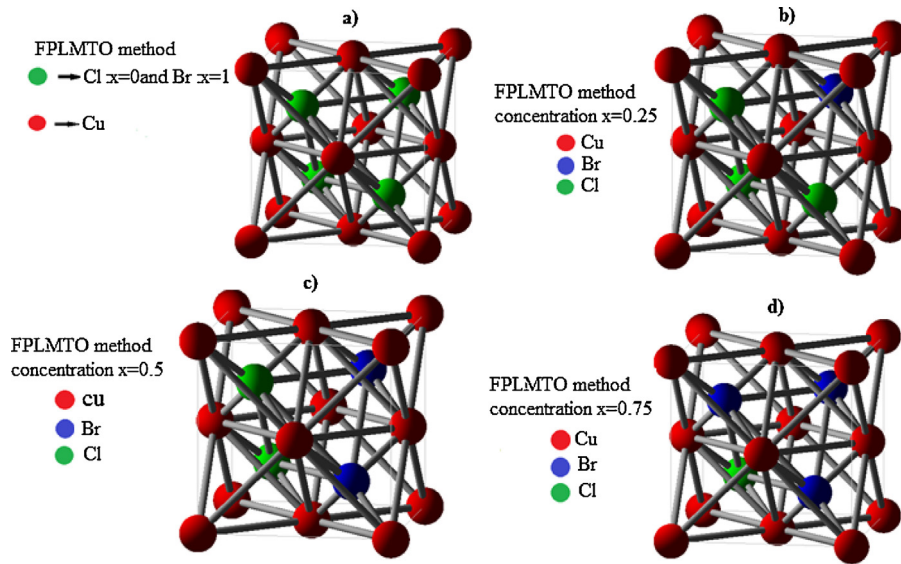


Fig. 1. Cubic crystal structure of CuCl_{1-x}Br_x for $x=0$ & 1(a), 0.25 (b), 0.5 (c), 0.75 (d).

$$\text{also : } G = E_{\text{total}} + PV + TS \quad (5)$$

when

$$T = 0 : G = H = E_{\text{total}} + PV \quad (6)$$

where H is enthalpy.

The total energy of copper halides CuCl, and CuBr compound and their alloys was calculated as a function of the volume in the B3 (ZnB) phase using FP-LMTO method in both GGA forms of exchange and correlation is shown in Fig. 1. The calculated total energies were fitted to Murnaghan's equation of state [30]. The calculated equilibrium parameters (a and B) are illustrated in Table 2, along with available theoretical and experimental data. The lattice constants obtained within the GGA, for the parent binary system CuCl and CuBr, respectively.

We note that our results are much closer to the experimental results (with a difference of 1.02% and 1.8% for a_0 , 13.4% and 4.7% for B_0 for CuCl, CuBr, respectively) than those calculated by other methods, such as El Haj Hassan [46] with 0.36% for a_0 and 5–10% for B . We find that the binary compounds CuCl and CuBr crystallizes in the Zinc Blende structure and under the effect of pressure hydrostatic and at room temperature, it can pass to the first phase NaCl. Calculated pressure CuCl (NaCl) \rightarrow CuCl (ZnB) is 4.25 GPa for a volume of transition 256.93224 (a.u.)³ for CuCl, is 4.14 GPa for a volume of transition 301.5280 (a.u.)³ for CuBr according to the Murnaghan's equation of state [30].

Usually, in the treatment of alloys, it is assumed that the atoms are located at the ideal lattice sites and the lattice constant varies linearly with composition x according to the so-called Vegard's law [31]

$$a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (7)$$

here a_{AC} and a_{BC} are the equilibrium lattice constants of the binary compounds AC and BC, respectively, $a(A_xB_{1-x}C)$ is the alloy lattice constant. We note that violation of Vegard's law is observed in semiconductor alloys both experimentally [32] and theoretically [33,34]. We thus write the lattice constant as

$$a(A_xB_{1-x}C) = (x)a_{AC} + (1-x)a_{BC} - x(1-x)b \quad (8)$$

here the quadratic term b is the bowing parameter.

The variation of the calculated equilibrium lattice constants and the bulk modulus as functions of doping concentration (x) for CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy are illustrated in Figs. 2 and 3, respectively. The calculated lattice constants were found to vary almost linearly following the Vegard's law [31]. The GGA approximation yield values of -0.5043 \AA and 0.4175 GPa for the bowing lattice parameter and the bulk modulus, respectively. The bulk modulus is given in Table 2, along with available theoretical and experimental results [36–43]. The results deduced with FP-LMTO method within the GGA for CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy are in reasonable agreement with the experimental and other calculated values.

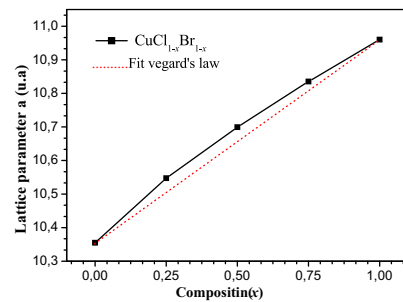


Fig. 2. Composition dependence of the calculated lattice constant (solid squares) of CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy. Dotted line shows fit by Vegard's law.

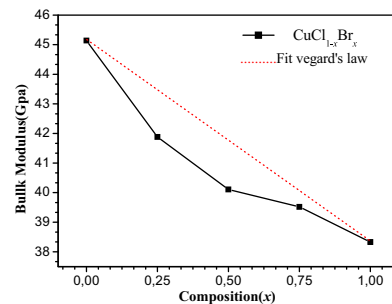


Fig. 3. Composition dependence of the calculated bulk modulus within GGA of CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy.

3.2. Elastic and acoustic properties

The elastic properties provide information about capability of materials deformation under applied external forces, therefore the stability, stiffness and structural phase of materials changes. A cubic crystal is identified by three independent elastic constants; C_{11} , C_{12} and C_{44} [23]. The determination of elastic constants needs to know nature of strain, and orthorhombic strain conserving volume is used to calculate C_{11} – C_{12} :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix}$$

The total energy is influenced by the application of this strain and is expressed as

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (9)$$

The bulk modulus is

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (10)$$

For identification of C_{44} , we used a monoclinic strain conserving volume defined as

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (11)$$

The total energy is thus

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (12)$$

The elasticity is a slight deformation when the material is subject to external mechanical stress. The elastic constants of CuCl and CuBr are calculated at their most stable phase. Table 3 shows the calculated elastic constants C_{ij} in the zinc-blend structure using the method of Mehl [23] and is compared to experimental and theoretical data. The calculated C_{ij} of CuCl are in good agreement with experimental [48]. The maximum difference between calculated values and experimental ones is 18.38% for C_{12} and 5.83% for C_{11} . For CuBr, elastic constants are found and compared with theoretical data [46,47,50]. The maximum errors between the calculated values and the results of Ref. [46] are 7.56% for C_{12} , 1.95% for C_{11} and 9.62% for C_{44} . We see that in the cubic crystal the values of elastic quantities C_{11} , C_{12} and C_{44} validates the condition of mechanical stability [35]: C_{11} – C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, $(C_{11} + 2C_{12})$ > 0 and $C_{12} < B < C_{11}$

$$\frac{4C_{11}(C_{11} - C_{44})}{(C_{11} + C_{12})^2} = 1$$

We note that CuCl and CuBr are mechanically stable in the studied pressure range.

According to Table 3, we note that these compounds have a dominant ionic character seen values ν (Poisson's ratio), because it provides information on the degree of ionicity or covalent materials, in fact covalent behavior reflecting material is by the Poisson's ratio value that is from 0.1 to ion behavior while it is typically 0.25 [36,37]. Next the values of $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ listed the compounds CuCl and CuBr are anisotropic. One such property observed by [84] the CuCl and CuBr undergo a phase transition is 4 GPa hexagonal type. It may be noted that the value of Bulk modulus $B = 1/3(C_{11} + C_{12})$ as given in Eq. (10) calculated from of elastic constant has almost the same value obtained from the adjustment points using the equation $E_{\text{tot}} = f(V)$ of state Muranghan's EOS [30] as well with experimental values, this gives us a good estimate of the precision and accuracy of the constants C_{ij} . For a more macroscopic relationship, Hill [38] has showed that B (Bulk modulus) of a

Table 3

The calculated elastic constants C_{ij} (GPa), module de cisaillement C_s (GPa), Cauchy pressure (C_{12} – C_{44}), bulk modulus (in GPa), Young and shear modulus E , G (in GPa) Poisson's ratio ν , the anisotropic parameter A and the B/G ratio for CuCl and CuBr in B3 structures using GGA.

		Present work GGA	Experiment	Other theoretical works
CuCl	C_{11}	48.04932622	45.4 ^a	63.37 ^b , 48.6 ^b , 45.28 ^d , 47 ^e
	C_{12}	43.68533689	36.9 ^a	54.66 ^b , 34.8 ^c , 30.909 ^d , 36.2 ^e
	C_{44}	13.80898494	14.9 ^a	14.84 ^b , 15.3 ^c , 12.189 ^e
	$C_s = ((C_{11} - C_{12})/2)$	2.20	4.25 ^a	7.185 ^e
	C_{12} – C_{44}	29.87		
	B	45.14		
	A	6.32860		
	G	9.158188		
	E	25.7342122		
	ν	0.404983		
	(B/G)	4.928922174		
	CuBr	C_{11}	44.86018894	
C_{12}		35.06790533		40.67 ^b , 32.6 ^c , 34.9 ^e
C_{44}		13.4842265		6.85 ^b , 12.3 ^c
$C_s = (C_{11} - C_{12}/2)$		4.89		
C_{12} – C_{44}		21.58		
B		38.332		
A		2.754051519		
G		10.048992258		
E		27.72427572		
ν		0.379455478		
(B/G)		3.814561723		

^a Ref. [48].

^b Ref. [47].

^c Ref. [46].

^d Ref. [49].

^e Ref. [50].

polycrystalline solid is necessarily between the two modules Voigt and Reuss [42].

$$G_R \leq B \leq G_V$$

Elastic quantities as shear modulus G , Young's modulus E , and Poisson's ratio ν , are derived from elastic constants and are [39,40]:

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (13)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (14)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (15)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (16)$$

$$\frac{5}{GR} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (17)$$

$$C_s = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad (18)$$

where G_H is Hill's shear modulus, G_V is Voigt's shear modulus, G_R is Reuss's shear modulus and C_s is shear modulus

View point of ductility, the report (B/G) for our materials is greater than the critical value 1.75 which separates the ductile/brittle behavior (brittle <1.75 <ductile [41]).

According to Tables 3 and 4, this report is of order of $4 \gg 1.75$ which classifies our compounds as hard but compressible materials. The calculated (ν) values are close to the value of 0.5 which shows that the inter atomic forces of these compounds are predominantly central forces. Note that when the Poisson's ratio (ν) is close to 0.5 which corresponds to a given incompressible material, the coefficient λ increases to become infinite for $\nu=0.5$. In practice the material is considered to be reasonably compressible when $\lambda > 100 \mu$ that is a Poisson's ratio limit of 0.495049 using Eq. (19). Our calculated Poisson's ratios are met at the ν limit value then are compressible to the same values of E and G as listed in Table 3. CuBr compound is more resistant to tensile and shear strength than the CuCl compound. The average speed of sound is [42]:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \quad \text{and} \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \Rightarrow \frac{\lambda}{\mu} = \frac{2\nu}{1-2\nu} \quad (19)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (20)$$

where v_l and v_t are longitudinal and transverse speeds of sound obtained using the shear modulus G and the bulk modulus B using Eqs. (19) and (20), respectively [40]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (21)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (22)$$

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m$$

Reports promptly within one material depend only on the single parameter Poisson ν . Indeed, one can clarify the three possible velocities depending on E , ρ and ν :

$$c_l = \sqrt{\frac{(\lambda + 2\mu)}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)}}; \quad (24)$$

$$c_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\nu)}}; \quad c_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

It checks that: $\frac{c_l}{c_t} = \sqrt{\frac{2(1-\nu)}{(1-2\nu)}} > \sqrt{2}$ and

$$\frac{c_l}{c_L} = \sqrt{\frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)}} > 1 \quad (25)$$

Confirming both, the speed of a longitudinal wave is always greater by at least a factor of 2 than that of a transverse wave in a same solid "unlimited", and the other showing a longitudinal wave always propagates more slowly in a solid finite dimensions in a solid "unlimited. The symbol ρ is the density obtained from the lattice constants and crystal molecular masses. Calculations based on GGA approximation for longitudinal and transverse speeds of sound. Debye temperature (θ_D) is an important fundamental physical parameter which is used to distinguish between high and low temperature regions of a solid. If $T > \theta_D$, we expect all modes have energy kBT , and if $T < \theta_D$ one expects high-frequency modes to be frozen [48]. It is related to many physical properties such as specific heat and melting temperature. At low temperatures, the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. We have also calculated the Debye temperature (θ_D), the average elastic wave velocity (V_m), the longitudinal and the transverse elastic wave velocities (V_l, V_t) using the calculated elastic constant data, in terms of the following classical Eqs. (18)–(21). The Debye temperatures, listed in Table 4, are found to be 311.288, 245.092 °K for B3 structure of CuCl and CuBr, respectively. Overall, we can see from Table 4 that, the Debye temperature decreases with increasing of lattice constant of the halides copper. Apparently, when the atomic number of the halides copper atoms approaches to each other, the difference between the values of Debye temperatures decreases. The calculated values of longitudinal, transverse and average elastic wave velocities for CuX (X = Cl, Br) are also given in Table 4 which decrease with increasing atomic mass of Cl and Br.

3.3. Electronic properties

We discuss the electronic properties of mixed $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy within the GGA scheme. Table 5 documents the energy band gap of $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy for different values of concentration x . These values correspond to 25, 50, 75 and 100% CuCl and CuBr substitution, respectively. The exact value of the band-gap is obviously a crucial point to be addressed as it enters in the applications of technological devices. However, it can be seen from Table 5 that there is a large discrepancy between the reported experimental and calculated values. This discrepancy is attributed to the fact that GGA does not take into account the quasi-particle self energy correctly which make it inappropriate to accurately reproduce both exchange and correlation energy and its charge derivative [51].

Table 4
Calculated density (ρ , in kg/m^3), longitudinal, transverse and average sound velocity (V_l , V_t and V_m , respectively, in (m/s), Debye temperature (θ_D , in °K), two lamé coefficients (μ and λ) and λ/μ ratio for CuX (X=Cl,Br) compound.

Material		ρ (kg/m^3)	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)	θ_D (°K)	$\mu = G$ (GPa)	λ (GPa)	$\lambda/u = (2\nu/1-2\nu)$	$(c_l/c_t) > \sqrt{2}$
CuCl	Present	3996.094517	119.79875	47.8725	53.1558	311.287	9.158188	39.0342	4.20977	$\sqrt{2.5}$
CuBr	Present	4882.741133	102.9300	45.3658	49.8810	245.092	10.048992	31.632681	3.14787	$\sqrt{2.26}$

Table 5
Direct energy band gap of CuCl_{1-x}Br_x alloys at different Br concentrations (all values are in eV).

x	Energy gap (eV) ($\Gamma-\Gamma$)			Energy gap (eV) ($\Gamma-X$)		
	Present	Exp.	Other cal.	Present	Exp.	Other cal.
CuCl _{1-x} Br _x						
0	0.603610	0.756 ^a	0.509 ^b ,0.5 ^c	3.544113	3.354 ^a	3.47 ^b ,3.481 ^c
0.25	0.599762			2.760841		
0.5	0.548507			2.589141		
0.75	0.508901			2.43563		
1	0.42136	0.474 ^a	0.418 ^d ,0.445 ^e	3.228037	3.029 ^a	3.159 ^d ,5.25 ^e

^a Ref. [55].
^b Ref. [20].
^c Ref. [56].
^d Ref. [1].
^e Ref. [57].

Usually, the experiments are performed at room temperature, and the present calculations have been made at $T=0K$. The computation does not incorporate contributions from lattice vibrations that are present at room temperature. It is important to note that the density functional formalism is limited in its validity (see Ref. [52]) and the band structure has limitations while comparing them with experiment. The variation of the direct band gap energy as functions of doping concentration (x) within GGA approximation is discerned in Fig. 4. The energy gap as a function of doping concentration x , reveals that CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy has a direct gap in the range $0 \leq x \leq 1$.

The obtained energy versus concentration is well fitted by the following quadratic phenomenological function:

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} - x(1-x)b \tag{26}$$

here E_{AC} and E_{BC} correspond to the gap of the CuI and CuCl for the CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy. Here, the curvature is commonly known as the bowing parameter.

The calculated band gap versus concentration of CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy was fitted by a polynomial equation:

$$E_g^{\Gamma-\Gamma}(x) = 0.60525 - 0.00416x - 0.17799x^2 \tag{27}$$

$$E_g^{\Gamma-X}(x) = 3.51589 - 3.41355x + 3.13512x^2 \tag{28}$$

In order to better understand the physical origins of bowing parameters of ternary alloy $A_xB_{1-x}C$, we follow the procedure of Bernard and Zunger [53], and decompose the total bowing parameter b into physically distinct contributions. The overall bowing coefficient at a given average composition x measures the change in the band gap according to the formal reaction.

$$xAC(a_{AC}) + (1-x)BC(a_{BC}) \rightarrow A_xB_{1-x}C(a_{eq}), \tag{29}$$

$$xAC(a) + (1-x)BC(a) \rightarrow A_xB_{1-x}C(a), \tag{30}$$

$$A_xB_{1-x}C(a) \rightarrow A_xB_{1-x}C(a_{eq}) \tag{31}$$

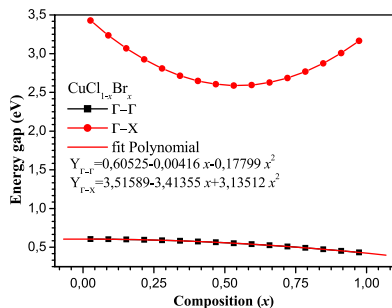


Fig. 4. Energy band gap as functions of composition x for CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy using the GGA approximation.

The first term infers to volume deformation (VD) and effects on the bowing. The corresponding contributions b_{VD} to the bowing parameter represents the relative response of the band structure of the binary compounds AC and BC to hydrostatic pressure, which here arose from the change of their individual equilibrium lattice constants to the alloy value $a = a(x)$. The second contribution, the charge-exchange (CE) contribution b_{CE} , reflects the charge-transfer effect that is due to the different (averaged) bonding behavior at the lattice constant a . The last contribution is the structural relaxation (SR) that measures changes in passing from unrelaxed to relaxed alloy by b_{SR} . Consequently, the total bowing parameter is defined as:

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \tag{32}$$

The general representation of the composition dependent band gap of the alloy in terms of the binary compounds gaps is in terms of, $E_g^{CuCl}(a_{CuCl})$ and, $E_g^{CuI}(a_{CuI})$ and the total bowing parameter b is given by:

$$E_g(x) = xE_g^{AC}(a_{AC}) + (1-x)E_g^{BC}(a_{BC}) - bx(1-x) \tag{33}$$

This allows a splitting of the total bowing parameter b into three contributions according to

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x} \tag{34}$$

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} + \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \tag{35}$$

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1-x)} \tag{36}$$

All of these energy gaps occur in expressions (34)–(36) which have been calculated for the indicated atomic structures and lattice constants. The calculated bowing coefficients b calculated at molar fractions $x=0.25, 0.50$ and 0.75 of CuCl_{1-x}Br_x ternary alloy are listed in Table 6 using FP-LMTO method within GGA approximation. The total bowing is obtained from Eq. (32). The results are given in Table 6. Structural relaxation is more important than the contribution of charge exchange and the contribution of the deformation density (VD). These values indicate the possibility of forming stable alloys, without any appearance of a big mess. According to Van Vechten Mehl [54], the origin of the disorder is due to the difference in electronegativity between the atoms and plays an important role in the value of disorder parameter. It is negligible for CuCl_{1-x}Br_x with a difference between atoms Cl and Br of about 0.0895, as has been noted by the structure by the effect-relationship of the atomic positions are the major cause of the behavior of the gap in this alloy. Where this relaxation is illustrated by the behavior of the first bond lengths and second neighbor in the ternary alloy CuCl_{1-x}Br_x, there have been four types of connections: d. (Br–Br),

Table 6

Decomposition of optical bowing into volume deformation (VD), charge exchange (CE) and structural relaxation (SR) contributions (all values in eV).

x	Present
0.25	
b_{VD}	-0.012942
b_{CE}	-0.299550
b_{SR}	0.090016
B	-0.2224
0.5	
b_{VD}	-0.284038
b_{CE}	-0.077498
b_{SR}	0.062452
B	-0.299084
0.75	
b_{VD}	-0.744492
b_{CE}	0.5050445
b_{SR}	0.015562
B	-0.22388

d. (Cl–Cl), d. (Cu–Cu), d. (Br–Cl). Fig. 5 shows the variation of bowing band gap as functions of doping concentration. Finally our alloy has a high energy gap and highly motivated by their industrial use in optoelectronic devices.

3.4. Effective mass

An effective mass is an important material parameter describing most of carrier transport properties in semiconductors [58,59]. Its importance becomes recently even greater as the technology of optoelectronic devices matures and its precise knowledge becomes critical. Its values, however, are known from scientific literature for a given semiconductor material, differ usually considerably from one to another. The knowledge of effective masses of electrons and holes is important for the excitonic properties of the investigated compounds. Experimentally, the effective masses are usually determined by cyclotron resonance, electro reflectance measurements or from analysis of transport data or transport measurements [60]. Theoretically, the effective masses can be estimated from the energy band curvatures. The effective mass is a tensor with nine components, however for the much idealized simple case, where the $E(k)$ diagram can be fitted by a parabola $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, the effective mass becomes a scalar at high symmetry point in Brillouin zone. We have computed the electron effective mass at the conduction band minima (CBM) and the hole effective mass at the valence band maxima (VBM) for CuCl, CuBr and their ternary alloys. The results of calculations were documented in Table 7, that shows the calculated electron and hole (heavy and light) effective masses for $CuCl_{1-x}Br_x$ at point Γ of the Brillouin zone at various compositions, except for $x = 0$ and $x = 1$. Here, we calculate electron effective mass at point X of the Brillouin zone. The results concerning the electrons

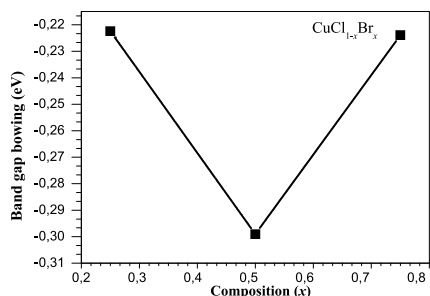


Fig. 5. Calculated band gap bowing parameter as a function of composition x for $CuCl_{1-x}Br_x$ ternary alloy within GGA.

Table 7 Electron (m_e^*), heavy hole (m_{hh}^*) and light hole (m_{lh}^*) effective masses (in units of free electron mass m_0) of $CuCl_{1-x}Br_x$ ternary alloy with the available experimental data and theoretical result.

x	m_e^*			m_{hh}^*			m_{lh}^*		
	Our work	Exp.	Other cal.	Our work	Exp.	Other cal.	Our work	Exp.	Other cal.
0	0.262	0.415 ^a , 0.44 ^b , 0.43 ^c	0.25 ^d , 0.43 ^e , 0.48 ^f , 0.417 ^g , 0.538 ^h , 0.415 ⁱ	2.1922	4.2 ^c , 20.4 ^a , 3.6 ^b , 2.0 ^j	1.85 ^e , 13 ^d , 13.5 ^k	4.3010		0.25 ^e , 13.7 ^k , 3.1 ^l
0.25	0.39			8.3			9.7		
0.5	0.36			7.2			8.6		
0.75	0.31			6.00			7.9		
1	0.273	0.33 ^c	0.26 ^e , 0.2584 ^h , 0.28 ⁱ	1.9		0.24 ^e	1.5	1.4 ^c , 2.4 ^d	0.3 ^d , 1.54 ^e

^a Ref. [61].
^b Ref. [62].
^c Ref. [63].
^d Ref. [64].
^e Ref. [65].
^f Ref. [66].
^g Ref. [67].
^h Ref. [68].
ⁱ Ref. [69].
^j Ref. [70].
^k Ref. [71].

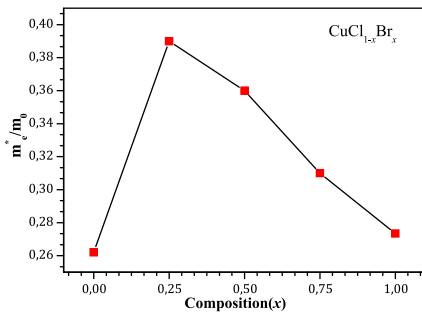


Fig. 6. The variation in the electron effective mass at point Γ versus the Br fraction x for $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

effective mass are shown in Fig. 6. The experimental values of the masses are usually derived properties of excitons. It is therefore not possible to compare the calculated values from a band structure which does not take into account the spin-orbit coupling. The comparison therefore concerns the theoretical values obtained by different methods. Table 7 shows that the values of effective masses are different values obtained by other theoretical studies except for electron masses of CuCl and CuBr. Regarding the present by *ab initio* calculations, even if the value of the gap is underestimated, the topology of energy bands is well described. Consequently, we believe that the results of our calculations using FP-LMTO method are certainly closer to reality.

3.5. Linear optical properties

It is well known that the basic optical properties of semiconductors result from the electronic excitation in crystals when an electromagnetic wave is incident on them. The calculation of optical properties of solids is beset with numerous problems. The knowledge $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric functions allows us to describe the optical properties of the medium at all phonon energies. The calculations of the dielectric function involve the energy eigenvalues and the electron wave functions. These are the natural output of the *ab initio* band structure calculation which is usually performed within GGA [72,73]. We have calculated the frequency dependent imaginary dielectric function and real dielectric function. The effects of k -points in the BZ have already been earlier discussed [74]. The knowledge of both the real and the imaginary parts of dielectric function allows the calculation of important optical functions. Here, we analyze the refractive $\varepsilon(\omega)$ index as the following:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (37)$$

At low frequency ($\omega=0$), we use following:

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (38)$$

The refractive index and dielectric constants are of substantial importance to reveal the optical and electric properties of the crystal. Advanced applications of these alloys can significantly benefit from accurate index data. The use of fast non-destructive optical techniques for epitaxial layer characterization is limited by the accuracy with refractive indices can be related to alloy composition. Table 8 summarizes the calculated values of the refractive index for the alloy using FP-LMTO method. Comparison with the available data has been made possible. As compared with other calculation [75], it seems that the values of n obtained from FP-LMTO method for the end-point compounds (*i.e.*, CuCl and CuBr) are in accordance. Fig. 7 shows the variation of the calculated refractive index versus concentration for the alloys. One can notice that the

Table 8

Refractive indices of $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy for different compositions x .

x	This work	Other cal.
$\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$		
0	1.63986	1.941–2.153 ^a
0.25	1.66126	
0.5	1.69671	
0.75	1.7076	
1	1.76722	2.069–2.3368 ^a

^a Ref. [75].

refractive index increases monotonically with increasing l concentration over the entire range of 0–1 for FP-LMTO method. As it can be seen, a nonlinear behavior of the refractive index can be clearly noticed for our method. This nonlinearity with respect to x obtained in our results arises from the effects of alloy disorder. The calculated refractive indices versus concentration were fitted by a polynomial equation following:

$$n(x) = 1.63985 + 0.08144x + 0.04425x^2 \quad (39)$$

3.6. Thermodynamic properties

Thermodynamic properties of materials are an important part of solid-state physics, chemistry, and industrial applications. Moreover, investigate these properties is of great interest to extend our knowledge on their specific behavior when submitted to the effect of high-pressure and high-temperature environments.

To investigate the thermodynamic properties of $(\text{CuX}; X = \text{Cl}, \text{Br})$ compound, we apply the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program [76]. The quasi-harmonic Debye model allows us to obtain all thermodynamics quantities from the calculated energy-volume points, in which the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P, T)$ is expressed as:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V); T] \quad (40)$$

where $E(V)$ is the total energy per unit cell, PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib} is the vibrational Helmholtz free energy. According to the quasi-harmonic Debye model of phonon density of states, one can write A_{vib} as [77]:

$$A_{\text{vib}}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (41)$$

where n is the number of atoms per formula unit, K_B is Boltzmann's constant, $D(\theta_D/T)$ represents the Debye integral. For an isotropic solid, θ_D is expressed [76–78]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 n V^{1/2})^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \nu_m \quad (42)$$

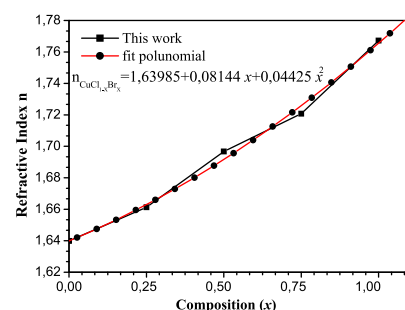


Fig. 7. Refractive index as a function of composition x for $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy.

where M is the molecular mass per unit cell and BS is the adiabatic bulk modulus measuring the compressibility of crystal, which is approximated by static compressibility as [79]:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (43)$$

$f(\sigma)$ and BS are given by Refs. [80,81]. The average sound velocity v_m Eq. (20) in the polycrystalline material is given by [82]:

The non-equilibrium Gibbs function $G^*(V;P;T)$ as a function of $(V;P;T)$ can be minimized with respect to volume V .

$$\left[\frac{\sigma G(V;P;T)}{\sigma V} \right]_{P,T} = 0 \quad (44)$$

By solving Eq. (5), we get the thermal equation (EOS) $V(P,T)$. Heat capacity at constant volume C_V and thermal expansion coefficient α are given by [38]:

$$C_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{(3\theta_D/T)}{(\theta_D/eT - 1)} \right] \quad (45)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad (46)$$

where γ is the Grüneisen parameter, which is defined as:

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta_D(V))}{d \ln V} \quad (47)$$

Through the quasi-harmonic Debye model, it is possible to calculate the thermodynamic quantities of any temperatures of CuCl and CuBr compound from the calculated $E-V$ data at $T=0^\circ\text{K}$ and $P=0\text{GPa}$. The coefficient γ (Grüneisen parameter) is a parameter describing the relationship between the change in frequency of a vibration model of a crystal lattice and a change in volume of high temperature and high pressure, it is also necessary to determine the propagation sound in materials. Consider the case of a propagation direction along the axes of the Cubic crystal, the velocity of the longitudinal wave speed C_ℓ and two transverse waves C_t is given by Eq. (24) listed in Table 4 or the speed of propagation of acoustic waves in the CuBr materials are lower than that of CuCl materials

because of the difference in their density. When the temperature rises above zero all the atoms of a solid is gradually vibrated with an amplitude and frequency oscillation increasing up to a temperature only called Debye temperature such temperatures are calculated by the conventional method its values respectively 90.7°K and 80.4°K for CuCl and CuBr. Above this temperature, all modes of vibration of excited atoms, the number of phonons of each frequency increases linearly with temperature and the internal energy, or molar heat capacity becomes a constant of Dulong–Petit limit Fig. 11. The most direct effect of thermal agitation on a material resides increasing of volume occupied by the atoms or molecules, subsequently increasing a variation of the thermal expansion α leads to melting of the material. For Fig. 8, the ratio of V/V_0 decreases as pressure increases from 0 GPa to 30 GPa. These variations indicate that the atoms in the interlayers become closer, and their interactions become stronger, against this ratio increases progressively with temperature at constant pressure. Fig. 9 shows the bulk modulus variation versus temperature at a given pressure and variation versus pressure at 300°K . One can notice that the bulk modulus, a property of material which defines its resistance to volume change when compressed, is nearly constant from 0 to 300°K and decreases linearly with increasing temperature for $T > 300^\circ\text{K}$. The compressibility increases with increasing temperature. The same at a given temperature the bulk modulus will approach one another because of their parameter networks of a_0 . The specific heat of material is due essentially to the vibrational motion of the ions. However, a small part of heat is due to the motion of free electron, which becomes important at high temperature, especially in transition metals with electrons in incomplete shells. The specific heat is another important thermal property in the processing operation of casting of heat treatment, since it determines the amount of heat required in the process. The heat capacity of a substance is a measure of how well the substance stores heat. Whenever we supply heat to a material, it will necessarily cause an increase of temperature. This latter parameter provides us essentially an insight into its vibrational properties that are needed for many applications. The temperature dependent variations of the heat capacity and entropy have been plotted at constant volume for each compound in B3 structure using the

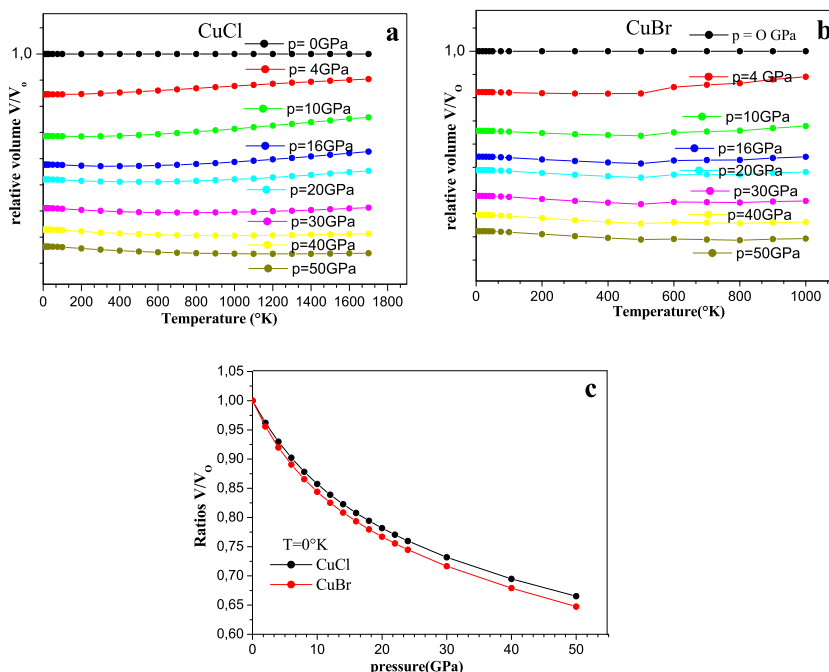


Fig. 8. Ratios V/V_0 as function of temperature at different pressures (a and b) and pressure diagram at $T=0^\circ\text{K}$ (c) for CuCl, CuBr in B3 phase.

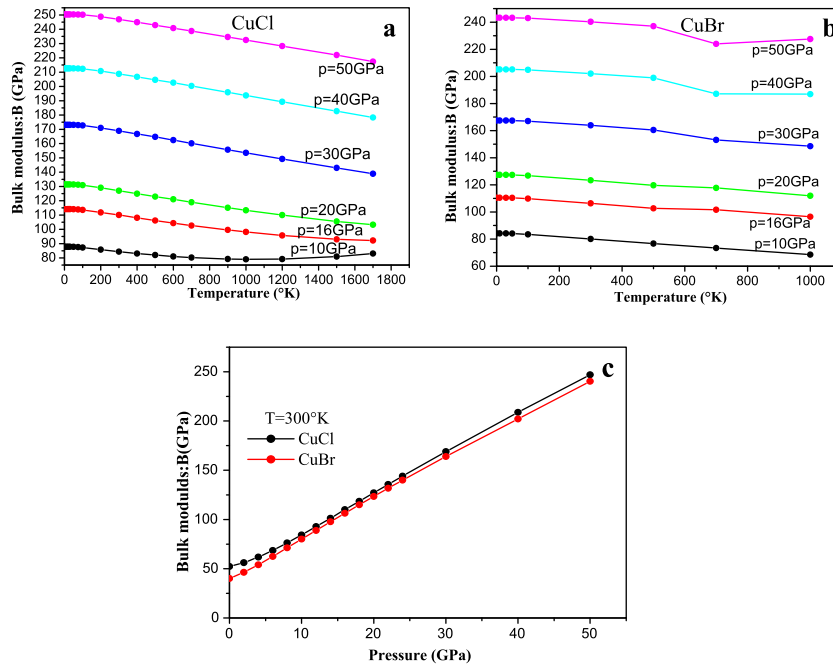


Fig. 9. Bulk modulus B as function of temperature at different pressures (a and b) and pressure diagram at $T = 300^\circ\text{K}$ (c) for CuCl, CuBr in B3 phase.

data obtained from Gibbs programs. The contributions from the temperature and pressure at $T = 300^\circ\text{K}$ to the heat capacity of CuCl and CuBr compounds are illustrated in Fig. 11c. We see that the CuBr material is a good heat exchanger on CuCl. It is interesting to note that, at low temperature when the magnitude of the mass of the constituent atoms approaches each other, their heat capacity curves approach each other. For decreasing the probable influence of an harmonicity, the temperature is limited to 1000°K . The contribution from the temperature to the heat capacity follows the Debye model and approaches the Dulong–Petit limit at high temperatures as shown in Fig. 11(a and b), that shows variations of entropy with the temperature for CuCl, CuBr range. In the entropy graphs, the

CuCl has lower values than CuBr. Obviously, the Entropy $S(\text{J}/^\circ\text{K})$ interprets the measurement of the degree of disorder of a system at a microscopic level. The higher the entropy of the system, the less the elements are ordered, linked together, but the particles may be disposed in the volume of a very large number of different ways. We define the entropy $S = K_B \ln \Omega$, $K_B = 1381 \times 10^{-23} \text{J}/^\circ\text{K}$ Boltzmann constant. Entropy exhibits similar trend with heat capacity, when the masses of the halides atoms are close to each other, their entropy-temperature graphs approach each other. The Gruneisen parameter (γ) is thought to describe the alteration in the vibration frequency of the network based on the crystal lattice increases or decreases in volume due to temperature change. The temperature

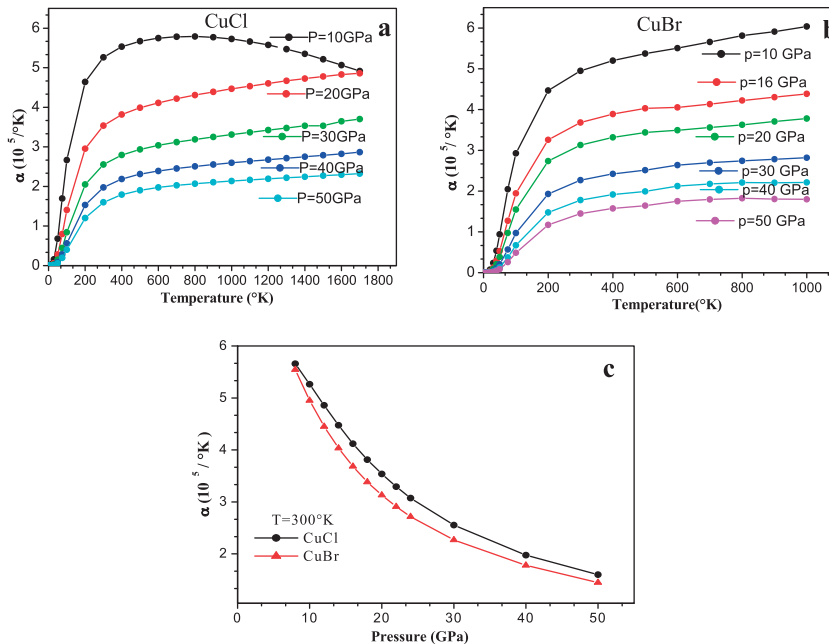


Fig. 10. The variation of thermal expansion α as function of temperature at different pressures (a and b) and pressure diagram at $T = 300^\circ\text{K}$ (c) for CuCl, CuBr in B3 phase.

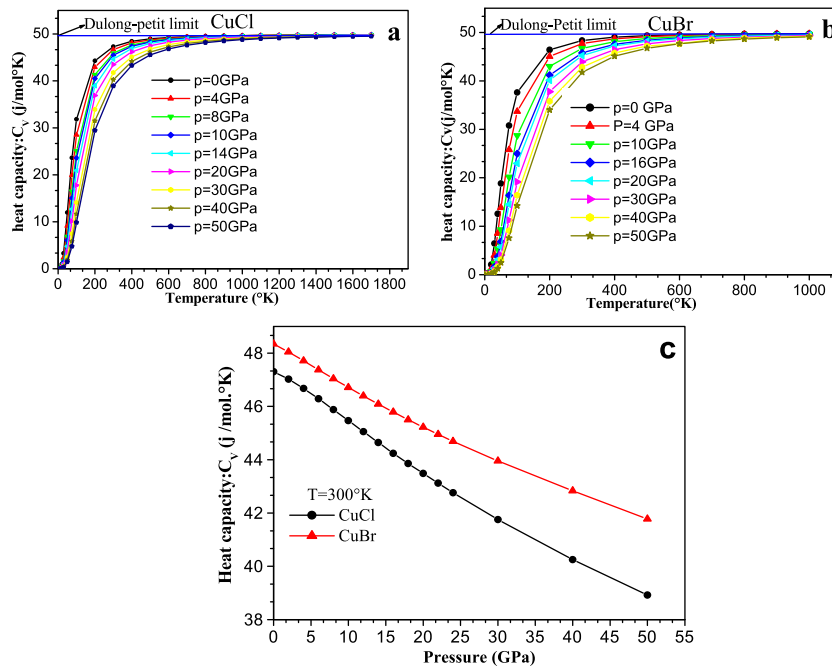


Fig. 11. The variation of the heat capacity C_V as function of temperature at different pressures (a and b) and pressure diagram at $T = 300$ °K (c) for CuCl, CuBr in B3 phase.

dependence and pressure of zero Gruneisen parameter B3 phase CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) are shown in Fig. 13. The value of γ is constant at low temperature, but for the greater material CuBr, it decreases almost linearly with temperature both compounds, these values decrease with temperature from $T = 100$ °K. The thermal expansion coefficient α was calculated for different pressures and temperatures (see Fig. 10a and b). It is noted that at $P = 10, 16, 20$ and 30 GPa, α increases exponentially with T at low temperatures and gradually approaches a linear behavior at higher temperatures. For the temperature 300 °K, the thermal expansion coefficients decrease

exponentially at higher pressures, then $P = 10$ GPa, the value of α at $T = 1000$ K is slightly larger than that at 600 K which shows that the temperature dependence of α is very small at higher temperatures and higher pressure (Figs. 11–14).

The specific heat of $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy is due essentially to the vibrational motion of the ions. However a small part of heat is due to the motion of free electron, which becomes important at high temperature, especially in transition metals with electrons in incomplete shells. The specific heat is another important thermal property in the processing operation of casting of heat treatment,

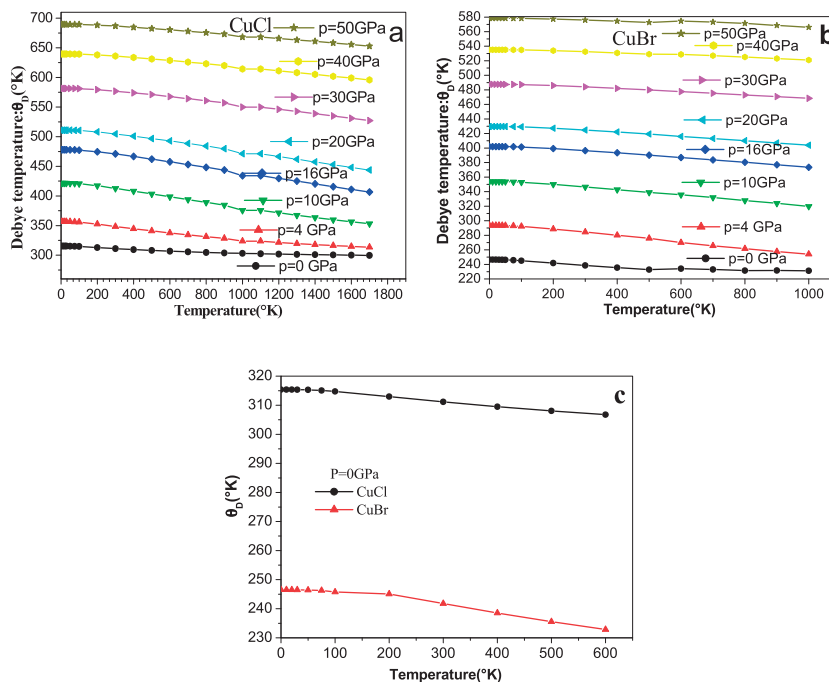


Fig. 12. Variations of Debye temperature θ_D with pressure at various temperatures (a and b) and temperature diagram at $P = 0$ °K (c) for CuCl, CuBr in B3 structure.

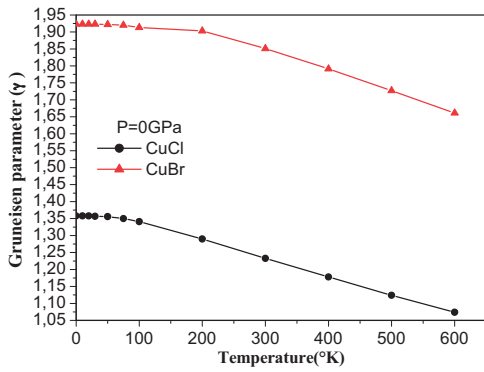


Fig. 13. Variations of Gruneisen parameter γ with temperature at $P=0$ K (d) for CuCl, CuBr in B3 structure.

since it determines the amount of heat required in the process. The heat capacity of a substance is a measure of how well the substance stores heat. Whenever we supply heat to a material, it will necessarily cause an increase of temperature. This later parameter provides us essentially an insight into its vibrational properties that are needed for many applications. Fig. 15 shows the variation of the Debye temperature of $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloys with respect to the concentration x and the temperature, as it is seen the decrease is nearly linear for all the concentrations. It is well known that hard materials have higher Debye temperatures. The vibrational properties that are related to the thermal effects are heat capacity C_V and the thermal expansion coefficient α . Our results for the ternary alloys concerning the heat capacity C_V at different temperatures depicted in Fig. 16 of fairly x -independent behavior, while the thermal expansion coefficient α is strongly x -dependent as displayed in Fig. 17. It represents the variation of the thermal expansion coefficient as function of temperature and pressure. After a sharp increase, up to 200 °K, due to the electronic contributions, the thermal expansion coefficient of the compounds has a fairly constant value between 200 and 500 °K. As seen for a given temperature, it decreases with increasing pressure. Fig. 18 shows the bulk modulus variation versus temperature at a given pressure

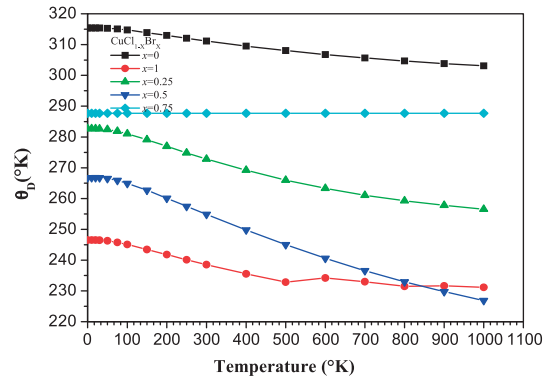


Fig. 15. The variation of the Debye temperature as a function of temperature for $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy.

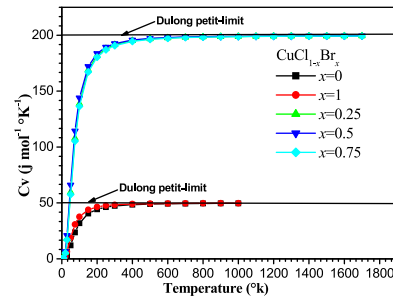


Fig. 16. The variation of the heat capacity C_V with temperature for $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy.

and variation versus pressure at 700 °K. One can notice that the bulk modulus, a property of material, which defines its resistance to volume change when compressed, is nearly constant from 0 to 300 °K and decreases linearly with increasing temperature for $T > 300$ °K. The compressibility increases with increasing temperature.

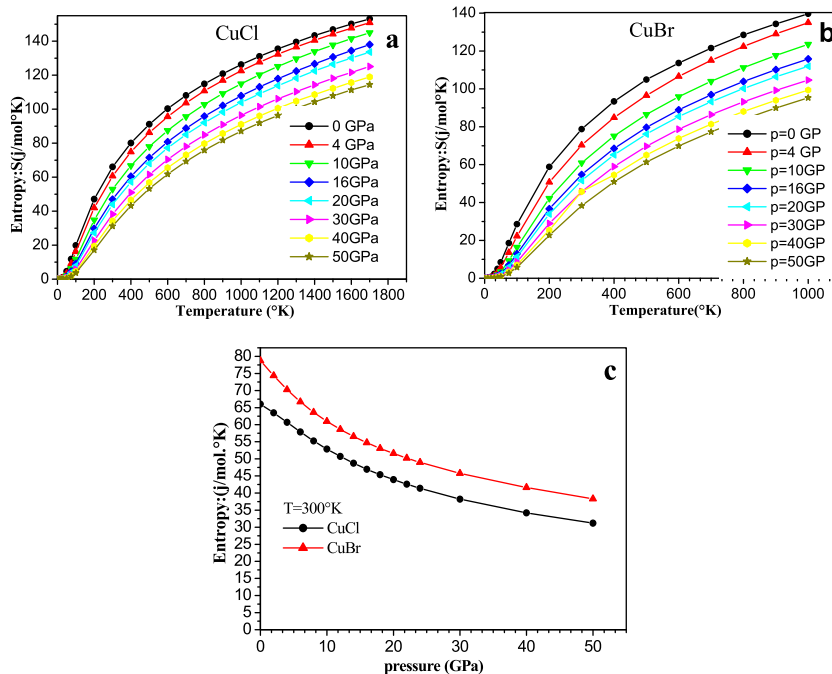


Fig. 14. Variations of entropy S with temperature at various pressures (a and b) and pressure diagram $T=300$ K (c) for CuCl, CuBr in B3 structure.

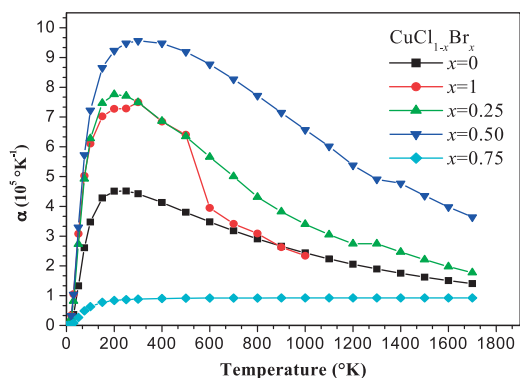


Fig. 17. The variation of the thermal expansion coefficient α as function of temperature for $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy.

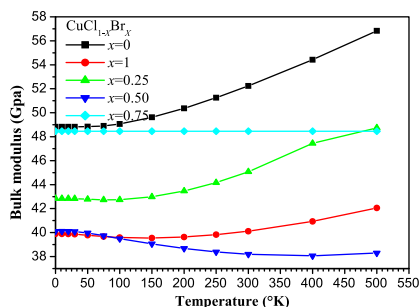


Fig. 18. The variation of the bulk modulus as function of temperature for $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ternary alloy.

4. Conclusions

It is concluded that the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of the copper halides CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) and their ternary alloys $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ using the FP-LMTO method within the GGA approximation are studied. The calculated structural properties including the lattice parameter, bulk modulus, elastic constants, band gap and effective mass. Our results show that at zero pressure, the zinc blend phase is found to be most stable for CuCl , and CuBr . The use of GGA in our calculations gives a good description of structural properties such as lattice parameters and bulk modulus. The bulk modulus and the elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} , the ratios V/V_0 , and Poisson's ratio ν in B3 phase suggest that CuBr is more compressible than CuCl . Our calculated transition pressure P_t is in reasonable agreement with the experiment as compared to previous theoretical predictions. The most important note, our compounds may transit under the of the pressure effect of the zinc-blinded in hexagonal structure. That CuCl is piezoelectric [83], finally the deduced results are in good agreement with the experimental data available in the literature. We gave a prediction of the Debye temperature θ_D , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν and the anisotropy parameter A for CuCl and CuBr . Furthermore, following the quasi-harmonic Debye model, the dependences of the volume, bulk modulus, heat capacities and Debye temperature on temperature and pressure were obtained successfully. It should be more comprehensive.

Acknowledgements

Y.A. would like to thank University Malaysia Perlis for grant No. 9007-00111 & 9007-00185 and TWAS-Italy for the full support of his visit to JUST-Jordan under a TWAS-UNESCO Associateship.

References

- [1] M. Ferhat, B. Bouhaf, H. Aourag, A. Zaoui, M. Certier, *Comput. Mater. Sci.* 20 (2001) 267.
- [2] A. Zunger, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 20 (1979) 1189.
- [3] H.-C. Hsueh, J.R. Maclean, G.Y. Guo, M.-H. Lee, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 51 (1995) 12216 (1998, 1293).
- [4] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier, H. Aourag, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 6173.
- [5] (a) S. Ves, D. Glötzel, M. Cardona, H. Overhof, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 24 (1981) 3073; (b) H. Müller, S. Ves, H.D. Hochheimer, M. Cardona, A. Jayaraman, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 22 (1980) 1052.
- [6] R. Chelikovsky, J.K. Burdett, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 961.
- [7] A. Mujica, R.J. Needs, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 48 (1993) 17010.
- [8] A.L. Edwards, H.G. Drickamer, *Phys. Rev.* 122 (1961) 1149.
- [9] S. Hull, D.A. Keen, *Europhys. Lett.* 23 (1993) 129.
- [10] G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayarman, T.H. Grballe, G.W. Hull, *Solid State Commun.* 32 (1979) 275.
- [11] V. Meisalo, M. Kalliomaki, *High Temp. High Pressures* 5 (1973) 663.
- [12] S. Nikitine, *Prog. Semicond.* 6 (1962) 233.
- [13] S. Lewonczuk, J. Ringeissen, S. Nikitine, *J. Phys.* 32 (1971) 941.
- [14] M. Cardona, *Phys. Rev.* 129 (1963) 69.
- [15] T. Ishii, S. Sato, T. Matsukawa, Y. Sakisaka, T. Sagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 32 (1972) 1440.
- [16] Y. Masumoto, T. Kawamura, K. Era, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 225.
- [17] K. Endo, K. Yamamoto, K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 357.
- [18] K. Endo, K. Yamamoto, K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 15.
- [19] J.C. Marini, B. Stebe, E. Kartheuser, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 50 (1994) 14302.
- [20] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, *Physica B: Condens. Matter* 381 (2006) 179.
- [21] S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 54 (1996) 16470.
- [22] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 45 (1992) 13244.
- [23] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [24] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernhard, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- [25] S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 43 (1991) 1662.
- [26] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetrou, and M. Driz, (<http://savrasov.physics.ucdavis.edu/>).
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [28] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 49 (1994) 16223.
- [29] A. Gueddim, N. Fakroun, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 427–431.
- [30] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 5390.
- [31] L. Vegard, *J. Phys.* 5 (1921) 393.
- [32] B. Jost, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
- [33] Z. Dridi, B. Bouhaf, P. Ruterana, *Comput. Mater. Sci.* 33 (2005) 136.
- [34] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, N. Benkhetrou, B. Bouhaf, M. Maachou, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10 (2007) 6.
- [35] D.C. Wallace, *Thermodynamics of crystals*, Wiley, New York.
- [36] M.H. Ledbetter, in: R.P. Reed, A.F. Clark (Eds.), *Materials at Low Temperatures*, American Society for Metals, OH, 1983.
- [37] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31 (2001) 1–23.
- [38] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond.* 65 (1952) 349.
- [39] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compound: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, vol. 1, John Wiley and Sons, 1995.
- [40] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [41] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [42] W. Voigt, in: Taubner (Ed.), *Semiconductors and Semimetals, Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, 1929.
- [43] S. Hull, D. Keen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 50 (1994) 5868.
- [44] 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.
- [45] W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (8) (1998) 1293.
- [46] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, *Mater. Sci. Eng., B* 87 (2001) 40.
- [47] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, *Physica B: Condens. Matter* 381 (2006) 179–186.
- [48] R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 490.
- [49] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, B. Khelifa, *Phys. Lett., A* 228 (1997) 378–382.
- [50] O. Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 22, Springer, Berlin, 1986.
- [51] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 63 (2001) 165212.
- [52] A. Onton, R.J. Chicotka, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 4205.
- [53] J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 34 (1986) 5992.
- [54] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 47 (1993) 2493.
- [55] R. Chelikovsky, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 35 (1987) 1174.
- [56] Ali Zaoui, Fouad El Hadj Hassan, *Philos. Mag., B* 7 (2002) 791.
- [57] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J.P. Dufour, B. Khelifa, *Comput. Mater. Sci. Eng. B* 39 (1996) 95.

- [58] D.L. Rode, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*, vol. 10, Academic Press, New York, NY, 1975, pp. 1–89.
- [59] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, CA, 1980.
- [60] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 50 (1994) 10780.
- [61] J. Ringeissen, S. Nikitine, *J. Phys. Colloques* 28 (1967) C3–C48.
- [62] Y. Kato, T. Goto, T. Fujii, M. Ueta, *J. Phys. Soc. Jpn.* 36 (1974) 169.
- [63] C.I. Yu, T. Goto, M. Ueta, *J. Phys. Soc. Jpn.* 34 (1973) 693.
- [64] K. Song, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 2003.
- [65] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J.P. Duffour, B. Khelifa, *Mater. Sci. Eng., B* 39 (1996) 95.
- [66] E. Calabrese, W.B. Fowler, *Phys. Status Solidi B: Basic Solid State Phys.* 56 (1973) 621.
- [67] L. Kleinman, K. Mednick, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 20 (1979) 2487.
- [68] H. Heireche, B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (6–7) (1998) 997–1007.
- [69] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B* 63 (1950) 16.
- [70] B. Hönerlage, C. Klingshirn, J.B. Grun, *Phys. Status Solidi B: Basic Solid State Phys.* 78 (1976) 599.
- [71] M.A. Khan, *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 2309.
- [72] M. Alouani, J.M. Koch, M.A. Khan, *J. Phys. F* 16 (1986) 473.
- [73] C. Koenig, M.A. Khan, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 27 (1983) 6129.
- [74] M.A. Khan, A. Kashyap, A.K. Solanki, T. Nautiyal, S. Auluck, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 48 (1993) 16974.
- [75] K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), *Physics of Group. IV Elements and III–V Compounds*, Landolt–Bornstein. New Series, Group III, Vol. 17 Pt A, Springer, Berlin, 1982.
- [76] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [77] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 368 (1996) 245.
- [78] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 66 (2002) 144112.
- [79] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 35 (1989) 7840.
- [80] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [81] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 63 (2001) 094107.
- [82] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solid.*
- [83] Z. Vardeny, D. Moses, G. Gilat, H. Shechter, *Solid State Commun.* 18 (1976) 1369–1371.
- [84] A. Ferdhab, B. Benyoucef, *Rev. Energy Ren.: Valorisation* (1999) 153–158, Tome 2.

Résumé

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, Optiques et thermodynamique, des matériaux du groupe I-VII (les halogénures de cuivre) et l'alliage ternaire dérivé de ces composés , Cette étude à été réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (**FP-LMTO**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code *Mstudio Mindlab*, et pour déterminer le potentiel d'échange et de Corrélation on a utilisé l'approximations du gradient généralisée (GGA) .

Dans ce travail , en 1^{er} nous présentons l'état fondamental , les propriétés structurales de CuX (CuCl , CuBr) après calcul de la pression de transition nous remarquons que la phase la plus stable et la phase zinc-blende(B3) , puis Vient le calcul des propriétés élastiques des composés binaires dans leurs phase (B3). le paramètre de maille, le module d'élasticité et sa dérivée ont été calculés et comparés, ils sont en bon accord avec l'expérimentale et d'autres résultats théoriques. Les constantes élastiques ils sont proches des données expérimentales. L'un des plus importants aspects de nos calculs est qui fait ressortir l'important rôle joué par le l'état (d) de la transition du métal (Cu) où les états p de l'atome de bore sont absents .

Dans l'approche GGA , nous avons étudié les propriétés électroniques (structure de bandes, densité de charge et masses effectives) des composés parents . L'étude détaillée de la densité d'état totale et partielle nous a permis de déterminer le type d'hybridation des orbitales et de préciser la participation de chaque bande dans la liaison qui donnent la bonne nature de la bande d'énergie interdite. Les composés présentent un caractère mélangé de liaison ionique et covalente et le comportement semi-conducteur à bande interdite directe Γ - Γ .

Les coefficients élastiques prédits par le modèle de **Mehl** montrent que nos matériaux sont stables dans cette phase de structure zinc-blende et nos valeurs sont les plus proches de l'expérience.

Notre étude a établi la stabilité et les propriétés physiques de l'alliage $CuCl_{1-x}Br_x$. Nous avons utilisé pour la première fois la technique de Züger pour étudier l'origine du

bowing optique. La contribution chimique (transfert de charge) est plus importante que les Effets de structure et de déformation volumique par suite de la faible différence d'ionicté

Entre les deux composés parents. Les paramètres optiques sont traitées par code

Mstudio Mindlab .

Le modèle quasi harmonique de Debye qui est implémenté dans le programme **GIBBS**. Dans lequel les vibrations du cristal sont Traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Ce modèle fournit des résultats Fondamentalement corrects et raisonnables, et en bon accord avec l'expérience, On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température.

On remarque que θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

En conclusion les dépendances du volume, module de compressibilité, les capacités calorifiques et de la température de Debye sur la température et la pression ont été obtenues avec succès.

Les mots clé: FP-LMTO, DFT, GGA , code **Mstudio Mindlab** ,GIBBS : Semi-conducteur; Alliage; paramètre de courbure; propriétés élastiques ; propriétés Electroniques ;optique ; Debye température ; CuCl ; CuBr ; $CuCl_{1-x}Br_x$.

Abstract

This work is a contribution to the study of structural, elastic, electronics, optics and thermodynamics, materials of the I-VII (copper halides) and the ternary alloy derived from these compounds, this summer to study by the muffin-tin orbital method linearized with a total potential (**FP-LMTO**) as part of the functional theory of DFT density, implemented in the code *Mstudio Mindlab*, and to determine the potential for exchange and correlation is used the approximations of the generalized gradient (GGA).

In this work, we have 1st ground state, the structural properties of CuX (*CuCl*, *CuBr*) after calculating the transition pressure we note that the most stable phase and the zinc-blende phase (B3) and vien computing elastic properties of binary compounds in their phase (B3). the lattice parameter, the elastic modulus and its derivative were calculated and compared, are in good agreement with experimental and other theoretical results. The elastic constants are close to the experimental data .

One of the most important aspects of our calculations is that brings out the important role played by the state (d) of the transition metal (Cu) which states p boron atom are absent. In the GGA approach, we studied the electronic properties (band structure, charge density and effective mass) of the parent compounds. The detailed study of the state total and partial density allowed us to determine the type of hybridization of the orbital and clarify the participation of each band in the link that give the good nature of the energy gap. The compounds exhibit a mixed character of ionic and covalent bonding and the semiconductor behavior to direct band gap Γ - Γ .

The elastic coefficients predicted by the model Mehl show that our materials are stable in this phase of zinc-blende structure and values are closest to the experiment.

Our study has established stability and physical properties of the $CuCl_{1-x}Br_x$ alloy was used for the first time Züger technique to study the origin of the optical bowing. The chemical contribution (Charge) is more important than the structural effects and volumetric strain due to the small difference in ionicity Between the two parent compounds. The optical parameters are processed by code **Mstudio Mindlab**.

Quasi-harmonic Debye model, wherein the crystal vibrations are Treated as a continuum isotope obtained from derivative energy total electron relative to the volume.

This model provides results fundamentally correct and reasonable and in good agreement with experiment, we show that the coefficient of thermal expansion (α) increases with increasing temperature.

θ_D It is noted that decreases linearly with increasing temperature. For a fixed temperature, the Debye temperature increases with increasing pressure.

In conclusion, the dependencies of volume compressibility modulus, heat capacities and temperature on the Debye temperature and pressure were successfully obtained.

Key words: FP-LMTO,DFT,GGA, code **Mstudio Mindlab** , GIBBS : Semiconductor; Alloy; curvature parameter; elastic properties; Electronic properties; optical; Debye temperature; *CuCl* ; *CuBr* ; $CuCl_{1-x}Br_x$.

المخلص

هذا العمل هو مساهمة لدراسة الجوانب الهيكلية (الخصائص البنوية)، المرنة، الإلكترونية، الحرارية، الترموديناميكية والضوئية (البصرية) للمواد المركبة من العناصر الكيميائية للعمود الأول I والسابع IIIV (هالوجينيات النحاس) والحليط الثلاثي المستمد من هذه المركبات الثنائية.

لقد تمت هذه الدراسة باستخدام طريقة *méthode Orbitale muffin-tin linéarisé* مع الكمون الكلي FP-LMTO التي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT التي تنفذ في كود *Mstudio Mind lab*. ولتحديد كمون التبادل -الإرتباط إستعملنا تقريبات التدرج المعمم GGA.

في بداية الأمر قمنا بتعيين الحالة القاعدية (الأساسية) والبنوية لشبكة بلورات هالوجينيات النحاس الأحادي للثنائيتين CuBr ، CuCl بعد حساب ضغط الانتقال وتبين أن المرحلة أكثر إستقرارا هو الطور أو التركيبة Zinc-Blende ، ثم لجأنا إلى حساب الخواص المرنة لهذه الثنائيات في مرحلتها المستقرة B3، وحسب القياسات التي توصلنا إليها لكل من وسط الشبكة معامل إنضغاط ومشتقه الأول وثوابت المرونة أما تنفق إلى حد كبير مع النتائج التجريبية والنظرية، ومن أهم النتائج التي توصلنا إليها هو الدور الهام للمدار d لذرة النحاس Cu وغياب دور المدار p لذريتي الكلور Cl والبروم Br، في منح التدرج المعمم GGA درسا للخصائص الإلكترونية (بنيات عصابات الطاقة، كثافة الشحنة الإلكترونية والكثافة الفعلية) للمركبات الأم.

الدراسة المفضلة للكثافة الكلية والجزئية تبين أن هذه الثنائية الأم هي أشباه موصلات ذات نطاق مباشر Γ - Γ تحمل طابع مختلط من الروابط الأيونية والتساهمية، أما معاملات المرونة التي تنبأ بها نموذج Mehl أن هذه المركبات أكثر إستقرارا في الطور B3 وقيمها المحسوبة أرق إلى التجربة.

أما دراستنا الفيزيائية للسبائك الثنائية $CuCl_{1-x}Br_x$ لمختلف التراكيز x استخدمنا لأول مرة تقنية Zünger لتحديد مؤشر الإنحراف (bowing) إذ المساهمة الكيميائية هي المسؤولة وأكثر أهمية من التأثيرات الهيكلية والضغط الحجمي نظرا إلى وجود اختلاف طفيف في درجة التاين ionicity بين المركبين الرئيسين، أما العوامل البصرية (ثابت العزل الكهربائي، قرينة الانتصار، الامتصاص...) تم معالجتها باستخدام برنامج *Mstudio Mindlab*، وفي نهاية المطاف قمنا بتعيين الخواص الحرارية وتم حسابها بواسطة نموذج دوياي (Debye)، إذ يوفر هذا النموذج كم من النتائج في الأساس صحيحة ومعقولة وفي إتفاق جيد مع التجربة وتبين أن معامل التمدد الحراري (α) يزداد مع زيادة درجة الحرارة وأن درجة حرارة دوياي θ_D تتناقص خطيا مع ارتفاع درجة الحرارة T بالنسبة لدرجة حرارة T معينة درجة الحرارة θ_D تزداد بزيادة الضغط p، في الختام تم حصول تأثير كل من درجة الحرارة والضغط على السعة الحرارية والاحتوى الحراري ودرجة حرارة دوياي بنجاح.

الكلمات المفتاحية: FP-LMTO , DFT , GGA , تجزير الدوائر , GIBBS : أشباه الموصلات، سبيكة، معامل الإنحراف، خصائص المرونة، الخصائص الإلكترونية؛ البصرية، درجة حرارة دوياي، $CuCl$. $CuBr$. $CuCl_{1-x}Br_x$.