



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- HAMANI Fatma Zohra
- BELACEL Rabia

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $AgCl_xBr_{1-x}$ par la méthode FP-LMTO

Devant le jury composé de :

Président	M^r. BENALIA SALAHEDDINE	Pr. C. Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M^r. ZERROUKI TAYEB	MAA. C. Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M^r. DAHMANE FETHALLAH	MCB. C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2015/2016

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs binaires I-VII

I-1- Introduction.....	1
I-2- Généralité sur les matériaux semi-conducteurs binaires I-VII.....	1
I-2-1- Définition des semi-conducteurs.....	1
I-2-2- Définition des semi-conducteurs binaires I-VII.....	1
I-2-3- Les propriétés physiques des semi-conducteurs binaires I-VII.....	2
I-2-3-1- Les propriétés structurales.....	2
I-2-3-2- Les propriétés électroniques.....	5
I-3- Généralité sur les deux binaires AgCl et AgBr.....	5
I-3-1- Les éléments Ag, Cl et Br.....	6
I-3-2- Les deux binaires AgCl et AgBr.....	6
I-4- Applications.....	7
Conclusion.....	8

Chapitre II : Notions théoriques et méthodes de calcul

II-1- Introduction	09
II-2- L'équation de Schrödinger	09
II-3- Approximation de Born-Oppenheimer	10
II-4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
II-4-1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	11
II-4-2- Les équations de sham et cohn	11

II-4-3- Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélacion.....	12
II-4-4- Résolution des équations de Kohn et Sham.....	13
II-5- Méthode utilisée " FP-LMTO "	15

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1- Introduction	18
III-2- Etude des propriétés structurales et électroniques.....	18
III-2-1- Les binaires AgCl et AgBr.....	19
III-2-1-1-Propriétés structurales.....	19
III-2-1-2-Propriétés électroniques.....	25
III-2-2- L'alliage ternaire $AgCl_xBr_{1-x}$	27
III-2-2-1-Propriétés structurales	29
III-2-2-2- Propriétés électroniques	34

Conclusion générale

Références

Liste des figures

<i>Figure I-1: Structure Rock-salt (NaCl).....</i>	<i>02</i>
<i>Figure I-2 : Structure CsCl.....</i>	<i>03</i>
<i>Figure I-3 : Structure zinc blende.....</i>	<i>04</i>
<i>Figure III-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgCl (B₁).....</i>	<i>20</i>
<i>Figure III-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgCl (B₂).....</i>	<i>20</i>
<i>Figure III-3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgCl (B₃).....</i>	<i>21</i>
<i>Figure III-4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgCl (B₁, B₂ et B₃).....</i>	<i>21</i>
<i>Figure III-5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgBr (B₁).....</i>	<i>22</i>
<i>Figure III-6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgBr (B₂).....</i>	<i>22</i>
<i>Figure III-7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgBr (B₃).....</i>	<i>23</i>
<i>Figure III-8: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AgBr (B₁, B₂ et B₃).....</i>	<i>23</i>
<i>Figure III-9: Structures de bandes du composé AgCl.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure III-10: Structures de bandes du composé AgBr.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure III-11: Energie totale en fonction du volume pour AgCl_{0.25}Br_{0.75} dans la phase (B₁).....</i>	<i>29</i>
<i>Figure III-12: Energie totale en fonction du volume pour AgCl_{0.5}Br_{0.5} dans la phase (B₁).....</i>	<i>30</i>
<i>Figure III-13: Energie totale en fonction du volume pour AgCl_{0.75}Br_{0.25} dans la phase (B₁).....</i>	<i>30</i>
<i>Figure III-14 : Variation de la constante du réseau en fonction de la fraction molaire pour l'alliage AgCl_xBr_{1-x}.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure III-15 : Variation du module de compressibilité en fonction de la fraction molaire pour l'alliage AgCl_xBr_{1-x}.....</i>	<i>33</i>

<i>Figure III-16: La structure de bande d'AgCl_{0.25}Br_{0.75}.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure III-17 : La structure de bande d'AgCl_{0.5}Br_{0.5}.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure III.18 : La structure de bande d'AgCl_{0.75}Br_{0.25}.....</i>	<i>35</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau III-1 : Volume et énergie d'équilibre dans les trois phases B₁, B₂ et B₃ des deux binaires AgCl et AgBr.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau III-2 : Paramètre du réseau a₀, le module de compressibilité B₀ et sa dérivée B₀' des binaires AgCl et AgBr dans la structure B₁.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau III-3 : Energies de bande en (eV) des binaires AgCl et AgBr dans la phase B₁.....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau III-4 : Positions atomiques et structures pour l'alliage AgCl_xBr_{1-x}</i>	<i>28</i>
<i>Tableau III-5 : Volume et énergie d'équilibre de l'alliage AgCl_xBr_{1-x} pour x=0.25, x=0.5 et x=0.75 dans la structure B₁.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau III-6 : Paramètre du réseau a₀, le module de compressibilité B₀ et sa dérivée B₀' de l'alliage AgCl_xBr_{1-x} dans la structure B₁.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau III-7 : a calculée et a Vegard pour les trois valeurs de x ; x=0.25, x=0.5 et x=0.75.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau III-8 : Energies de bande en (eV) de l'alliage AgCl_xBr_{1-x} dans la structure B₁.....</i>	<i>36</i>

Introduction générale:

Aujourd'hui, le champ de connaissance et de recherche rassemble une très grande variété de domaines scientifiques, techniques et industriels. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce quels que soient les domaines d'application considérés (micro-électronique, énergie ...etc.). La conception et la fabrication des nouveaux matériaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, semi-conducteurs ...etc.) constituent un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Les semi-conducteurs sont les matériaux les plus intéressants et les plus étudiés ces derniers temps parce qu'ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Comme des semi-conducteurs, les halogénures d'argent représentent actuellement une classe importante dans l'univers des matériaux. Ils sont remarquables pour leur combinaison ionique ainsi que la conductivité électronique qui lui a donné leur importance dans la photographie (Neblette 1964) [2]. Ainsi l'objectif de cette étude est une investigation des propriétés structurales et électroniques des deux composés de la famille des halogénures d'argent ; le chlorure d'argent (AgCl) et le bromure d'argent (AgBr) et leur alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Expérimentalement, il est constaté que sous les conditions ambiantes, la structure la plus stable pour ces composés est la structure NaCl (Rock-Salt).

L'étude à l'échelle atomique des matériaux et de leurs alliages nécessite une modélisation de l'interaction interatomique sous la forme d'un modèle énergétique. Différents stades d'approximation doivent être envisagés dans la conception de ces modèles, suivant l'application spécifique que l'on désire étudier et le degré de précision que l'on souhaite atteindre.

La prédiction des propriétés physiques ; structurales et électroniques et des propriétés optiques des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Dans ce cadre plusieurs méthodes de calcul ont été développées et parmi ces méthodes, la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et les plus employées dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et plus proches des mesures expérimentales et notre travail présent est basé sur cette méthode. On note que nous allons employer seulement l'approximation de la densité locale (LDA).

Ce travail est organisé comme suit:

Un premier chapitre dans lequel nous présenterons une généralité sur les semi-conducteurs binaires IB-VIIB et leurs propriétés physiques (structurales et électroniques).

Dans le deuxième nous représentons la théorie sur laquelle sont basés notre calculs à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham, ainsi que la méthode utilisée dans ce mémoire ; la méthode FP-LMTO.

Enfin, nous exposons dans le troisième chapitre notre travail de recherche en discutons les résultats obtenus.

Et nous terminerons par une conclusion générale.

I-1- Introduction

Les halogénures d'argent ont généré un vif intérêt ces derniers temps en raison de leur importance en tant que conducteurs super ioniques, ainsi que d'être utilisés comme les principaux composants dans les matériaux photographiques. Ainsi, une bonne compréhension des propriétés physico-chimiques qui se produisent dans ces systèmes fera nécessaire une connaissance approfondie de la structure de ces composés.

I-2- Généralités sur les semi-conducteurs binaires I-VII

I-2-1- Définition des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique à la température ambiante est comprise entre 10^{-8} et 10^6 S m⁻¹, qui dépend fortement de la structure cristalline du matériau ainsi que des conditions ambiantes : température, éclairage, intensité des champs électriques et magnétiques appliqués. »

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments d'une colonne (colonne IV) du tableau périodique ; Si et Ge aux composés de plusieurs colonnes tels que : binaires, ternaires et quaternaires. Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux semi-conducteurs binaires I-VII, spécialement aux deux binaires AgCl et AgBr.

I-2-2- Définition des matériaux semi-conducteurs binaires I-VII

Les semi-conducteurs binaires I-VII sont composés d'un atome de la colonne IB et d'autre de la colonne VIIB dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit (8).

I-2-3- Les propriétés physiques des semi-conducteurs binaires I-VII

I-2-3-1- Les propriétés structurales ; structure cristalline [3]

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. Les composés binaires I-VII possèdent, en générale, trois structures cristallines : cubique à faces centrées (la structure NaCl), cubique centré (la structure CsCl) et zinc blende.

a) La structure NaCl (B_1)

Les ions chlorures constituent un réseau F (cubique à faces centrées); il y a donc 4 ions Cl^- par maille. Les sites octaédriques qui se trouvent au milieu de chaque arête et au centre du cube, sont occupés par les ions Na^+ ; il y a donc 4 ions Na^+ par maille, c'est-à-dire ($N_o = 4$).

On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de 2 réseaux de type F décalés d'un demi-arrêt de celui des ions Cl^- . La tangence des ions Na^+ et Cl^- se fait le long des arêtes du cube ; les caractéristiques du cristal sont les suivantes :

Paramètre de maille : $a = 2(R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Na}^+})$

Nombre de motif NaCl : 4

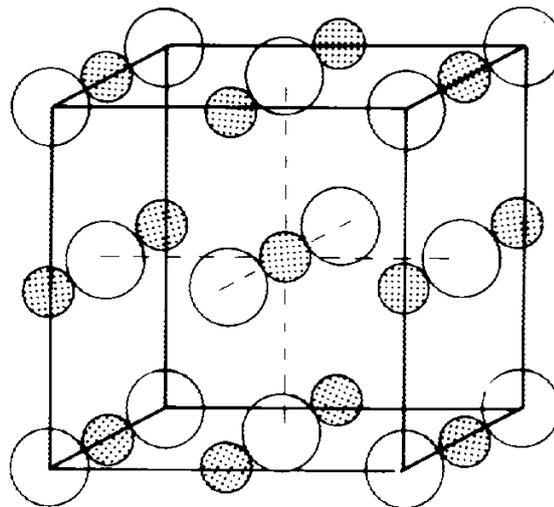


Figure 1.1: structure Rocksalt (NaCl)

• **Les vecteurs primitifs**

$$\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_2 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Y}$$

• **Les vecteurs de base**

$$\mathbf{B}_1 = \quad \quad 0 \quad \quad \quad (\text{Na})$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{A}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z} \quad (\text{Cl})$$

b) La structure CsCl (\mathbf{B}_2)

Les ions chlorures forment un réseau P (cubique simple), soit un ion Cl^- par maille et les cations césium y occupent tous les sites cubiques en nombre égale. La tangence des ions Cs^+ et Cl^- se fait le long de la diagonale du cube. On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de 2 réseaux cubiques simples décalés d'une demi-diagonale du cube. On obtient les paramètres suivants :

Paramètre de maille : $a = 2 \frac{\sqrt{3}}{3} (R_{\text{Cs}^+} + R_{\text{Cl}^-})$

Nombre de motif CsCl : 1

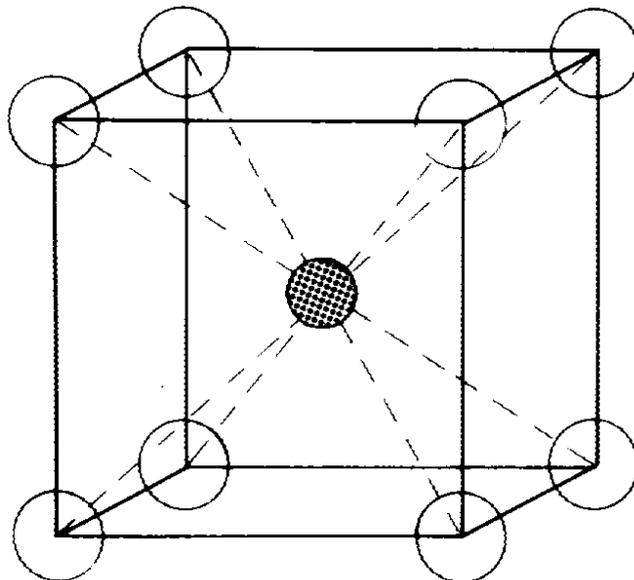


Figure 1.2 : structure CsCl

- **Les vecteurs primitifs**

$$\mathbf{A}_1 = a \mathbf{X}$$

$$\mathbf{A}_2 = a \mathbf{Y}$$

$$\mathbf{A}_3 = a \mathbf{Z}$$

- **Les vecteurs de base**

$$\mathbf{B}_1 = 0 \quad (\text{Cs})$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{A}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z} \quad (\text{Cl})$$

c) La structure zinc blende (\mathbf{B}_3)

Les ions sulfure constituent un réseau cubique à faces centrées (F), impliquant la présence de 4 ions S^{2-} par maille. Pour satisfaire l'électroneutralité du réseau, les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques, soit 4 atomes par maille. Les caractéristiques principales de ce solide ionique sont :

Paramètre de maille: $a = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} (R_{\text{S}^{2-}} + R_{\text{Zn}^{2+}})$

Nombre de motifs : 4

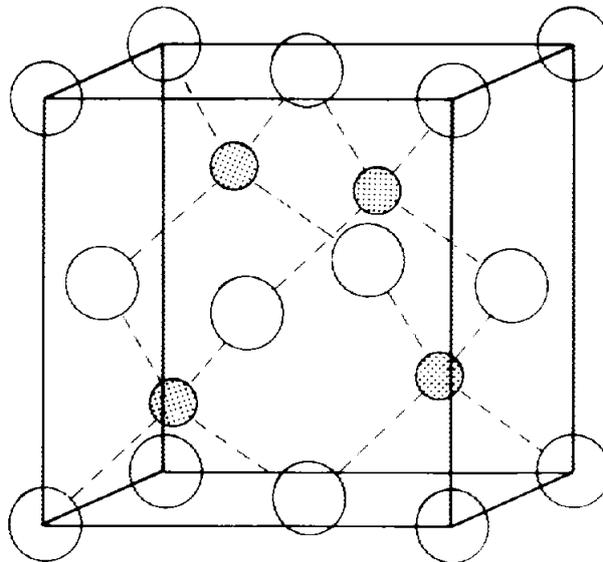


Figure 1- 3 : structure zinc blende

- **Les vecteurs primitifs**

$$\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2} a\mathbf{Y} + \frac{1}{2} a\mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_2 = \frac{1}{2} a\mathbf{X} + \frac{1}{2} a\mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a\mathbf{X} + \frac{1}{2} a\mathbf{Y}$$

- **Les vecteurs de base**

$$\mathbf{B}_1 = 0 \quad (\text{Zn})$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{1}{4} \mathbf{A}_1 + \frac{1}{4} \mathbf{A}_2 + \frac{1}{4} \mathbf{A}_3 = \frac{1}{4} a \mathbf{X} + \frac{1}{4} a\mathbf{Y} + \frac{1}{4} a\mathbf{Z} \quad (\text{s})$$

I-2-3-2- Les propriétés électroniques

La structure de bande se décompose en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [4]. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [5]. Selon la nature du gap (direct ou indirect) et sous les conditions ambiantes, la famille des semi-conducteurs I-VII se divise en deux groupes, l'un possède un gap direct ; AgI... et l'autre possède un gap indirect ; AgCl, AgBr...

I-3- Généralités sur les deux binaires AgCl et AgBr

La combinaison entre l'argent (Ag) et un élément de la colonne VIIB (un halogène) donne un halogénure d'argent, notés AgX; le bromure d'argent (AgBr), le chlorure d'argent (AgCl), l'iodure d'argent (AgI) et le fluorure d'argent. Bien que la plupart des halogénures d'argent impliquent des atomes d'argent à l'état d'oxydation +1, on connaît des halogénures d'argent où l'argent se trouve à l'état d'oxydation +2, dont le seul stable est le fluorure d'argent AgF₂.

I-3-1- Les éléments Ag, Cl et Br

- **L'argent (Ag)**

L'élément argent est situé dans le tableau périodique entre le palladium et le cadmium dans la deuxième rangée des éléments de transition et dans le même groupe que le cuivre et l'or.

$^{107.8682}_{47}\text{Ag}$: IB [6], solide, sa configuration électronique est : $(\text{Kr}) 4d^{10} 5s^1$.

- **Le brome (Br)**

L'élément brome est situé dans le tableau périodique entre le sélénium et le krypton dans la troisième rangée des halogènes VIIB.

$^{79.904}_{35}\text{Br}$: VIIB, liquide, sa configuration électronique est : $(\text{Ar}) 3d^{10} 4s^2 4p^5$.

- **Le Chlore (Cl)**

L'élément chlore est situé dans le tableau périodique entre le soufre et l'argon dans la deuxième rangée des halogènes VIIB dans la même colonne avec le brome.

$^{35.4527}_{17}\text{Cl}$: VIIB, gaz, sa configuration électronique est : $(\text{Ne}) 3s^2 3p^5$.

I-3-2- Les deux binaires AgCl et AgBr

Selon la configuration électronique des trois éléments Ag, Cl et Br, la couche de valence de l'atome de l'argent est caractérisée par la participation des électrons (d), les atomes du chlore et du brome possèdent des électrons ($3p$) et ($4p$) respectivement dans leurs couches de valence. Ce qui est intéressant est la présence des orbitales ($4d$) dans la couche périphérique de l'argent de même niveau énergétique des électrons ($4p$) du Brome et proche de celle des électrons ($3p$) du Chlore, la liaison IB-VIIB résulte donc de l'hybridation très forte des orbitales (d) de l'argent avec les orbitales (p) des halogènes (Cl et Br).

La structure électronique unique de ces halogénures mène à une diversité dans les applications des ces composés.

I-4- APPLICATIONS

➤ **Fibres optiques en AgCl et AgBr :**

Parmi les fibres les plus intéressants actuellement sont les fibres AgCl/AgBr ont été développées par L. Butvina [7] et E. Rave [8]. Un avantage principal de ces fibres est leur transmission jusqu'à 20 μm . Ils sont fabriqués dans une structure de noyau/revêtu à partir d'une solution solide à base de chlorure et de bromure d'argent; ces deux parties sont composées soit du AgCl et 10% en poids de AgBr soit du AgBr et 10% en poids de AgCl.

Ils sont utilisés dans :

- ✓ Systèmes de livraison flexible pour le CO d'un laser CO₂ jusqu'à 50W
- ✓ Systèmes d'imagerie IR flexible
- ✓ Télécommande pyrométrie sans contact
- ✓ Sondes de fibre pour la spectroscopie IR

Ces fibres sont non toxiques, très flexible, transparente à travers une large région spectrale de 4 μm à 18 μm et capable de fonctionner sur une large gamme de température de -200 ° C à + 250 ° C.

➤ **La photographie [9]**

Le bromure d'argent, AgBr, est largement utilisé dans la photographie. Dans un film photographique, des cristaux du bromure d'argent sont précipités dans une base de gélatine en tant que «grains» de diamètre d'environ 1×10^{-6} m. La formation de l'image se fera en deux étapes : formation de l'image latente puis développement. Lors du développement, cette image latente se transforme en image visible.

L'utilisation de cristaux d'AgBr lors d'un processus photographique est justifiée par leurs propriétés :

- ✓ rendement photolytique élevé pouvant atteindre 90%,
- ✓ domaine spectral étendu,
- ✓ réduction chimique aisée,
- ✓ fixation facile et rapide de l'image,
- ✓ stabilité dans le temps.

➤ **Les verres photochromiques**

Les halogénures d'argent sont aussi utilisés dans les verres minéraux photochromiques.

Le verre photochromique est un verre correcteur qui a la propriété de se teinter en fonction de la quantité d'ultraviolet (UV) à laquelle il est soumis. Quand l'exposition aux UV disparaît, les lentilles optiques retrouvent graduellement leur état clair.

Les verres photochromiques sont fabriqués soit avec du verre minéral, soit à partir du plastique thermodurcisseur (appelé organique) ou thermoplastique (appelé polycarbonate).

Conclusion :

Dans le premier chapitre, nous avons défini la famille des halogénures d'argent à laquelle appartiennent les deux composés binaires AgCl et AgBr, et quelques applications de ces deux derniers.

II-1-Introduction :

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Schrödinger en 1925 [10]. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela, on fait appel à la simulation numérique dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules.

Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les différentes propriétés. Ces méthodes ont la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

Au cours de ce deuxième chapitre, nous présenterons les fondements de la DFT. Et nous discutons les principes de base de la méthode FP-LMTO.

II-2-L'équation de Schrödinger :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

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

Avec H l'Hamiltonien, Ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

L'Hamiltonien H est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

T_e L'énergie cinétique des électrons.

T_N L'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons.

V_{eN} L'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux.

V_{NN} L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

On peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II.3})$$

m_i La masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

II-3-Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique [11] tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes) est fort différent. Cependant, comme la masse des électrons est très faible devant celle des

noyaux ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$), On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle

noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons He donné par:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II-4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-5) dont les premières sont celles de Hartree [12] et Hartree-Fock[13] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Cependant il existe une méthode moderne et certainement puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-4- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock[12,13].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [14] et Fermi [15] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II-4-1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[16]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme:

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (II-6)$$

$$\text{Où : } F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (II-7)$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II-8)$$

ρ_0 Est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connu et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II-4-2- Les équations de sham et cohn :

En 1965 Kohn et Sham (KS) [17] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})dr^3 \quad (II-9)$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-10})$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff} = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-11})$$

Avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^* \varphi_i(r) \quad (\text{II-12})$$

Pour résoudre le système d'équations (II-10) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II-4-3-Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [18-21] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un

point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule $\varepsilon_{xc}(\rho)$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{II.13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.14})$$

Où $\varepsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

La GGA (generalized gradient approximation) [22] consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $\nabla\rho(r)$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.15})$$

Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA [23,24].

II-4-4-Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.16})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \tag{II.17}$$

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

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

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \rho_{out}^i \tag{II.18}$$

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

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- ❖ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [25,26] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ❖ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [26,27] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ❖ Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [28] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [29, 30] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- ❖ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [31] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.
- ❖ Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO.

II-5- La méthode utilisée “Full Potential Linear Muffin Tin Orbital” FP-LMTO :

Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals) [32-39] a été l'une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique.

Dans ce travail, la méthode (FP-LMTO), tel qu'il est employé dans le code Lmtart [40-42], a été appliquée pour effectuer les calculs premiers principes de l'énergie totale. Il est une implémentation spécifique de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA). Dans ce procédé, il n'y a pas de forme d'approximation du potentiel de cristal, pas comme dans les méthodes basées sur l'approximation des sphères atomique (ASA) dont le potentiel est supposé être à symétrie sphérique autour de chaque atome. Pour plus de commodité mathématique le cristal est divisé en régions à l'intérieur des sphères muffin-tin, où l'équation de Schrödinger est résolu numériquement, et une région interstitielle.

Dans tous les procédés de LMTO les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont des fonctions de Hankel.

Chaque fonction de base consiste d'une solution numérique à l'intérieur d'une sphère muffin-tin appariés avec la valeur et la pente à une fonction queue Hankel à la limite de la sphère.

La base dite multi-kappa est composé de deux ou trois ensembles de s, p, d, etc. LMTOs par atome. Les degrés de liberté supplémentaires variationnelles fournis par cette base plus large permettent un traitement précis du potentiel dans la région interstitielle.

En outre, au premier ordre tous les matériaux nécessitent un effort de calcul égale, sans dépendance à l'égard d'une profonde contre pseudopotentiel peu profonde. Cependant, les méthodes de pseudopotentiel sont généralement beaucoup plus de calcul efficace pour un grand nombre d'atomes, en partie à cause d'une fondation plus simple de mathématiques qui est plus favorable à des raccourcis algorithmique intelligents.

Afin de résoudre l'équation (KS) Kohn-Sham, la fonction d'onde doit être élargie dans un ensemble de base connue $\{\chi\}$ sous la forme suivante:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\chi_i\rangle \quad (\text{II-19})$$

Les opérateurs sont ensuite traités comme des matrices et des fonctions en tant que vecteurs sur un ordinateur. L'équation de Kohn- Sham peut alors être transformée en un problème de valeur propre générale :

$$(H - \varepsilon(k)O)c = 0 \quad (\text{II-20})$$

Où c est le vecteur de $\{c_i\}$ et H et O sont l'Hamiltonien et la matrices de recouvrement respectivement avec les matrices éléments :

$$\begin{aligned} \{H\}_{ij} &= \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle \\ \{O\}_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Le problème de valeurs propres et le calcul de la matrice élément sont les plus consommatrices de temps des parties du cycle auto-cohérent et doit donc être mis en œuvre de manière efficace. Une conséquence très importante de la périodicité translationnelle d'un cristal infini est que l'ensemble de base peut être écrit comme une somme de Bloch :

$$\chi(k, r) = \sum_T e^{ikT} \chi_i(r - T) \quad (\text{II-22})$$

Où T est un vecteur de translation primitive et k est un vecteur dans l'espace réciproque. Cela signifie que pour obtenir la fonction d'onde dans l'espace entier, l'équation KS (Khon-Sham) doit être résolue que pour un certain nombre de points k situés à l'intérieur de la zone de Brillouin (BZ). Les équations peuvent être résolues séparément et indépendamment pour chaque points k , grâce à une intégration sur la zone de Brillouin est nécessaire à la fin pour obtenir l'énergie de la bande. L'ensemble de base choisie $\{\chi_i\}$ a besoin d'une part pour être mathématiquement simple pour simplifier le calcul des matrices éléments et d'autre part, il doit être adaptée au problème d'intérêt pour réduire le nombre de fonctions de base.

En 1975, Andersen [43] construit un ensemble (LMTO), qui est très bien adapté au problème de cristal. Il est un ensemble de base minimale qui réduit la taille de la matrice Hamiltonien qui à son tour réduit l'effort de calcul. Le point de départ est de rapprocher le potentiel complet du cristal avec un potentiel muffin-tin (V_{mt}). Ensuite, on obtient un puits de potentiel à symétrie sphérique avec un rayon S à proximité du site atomique et un potentiel extérieur plat (interstitielle) :

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & r \leq S \\ V_{MTZ} & r > S \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

Dans l'approximation de la sphère atomique (ASA), le rayon des sphères muffin-tin S est choisi pour être égal au rayon Weigner-Seitz (S_{ws}). Les sphères muffin-tins sont chevauchées l'une avec l'autre ce qui mène au remplissage de l'espace, donc, la partie interstitiel du cristal est négligé. En outre, dans la (ASA), l'énergie cinétique en dehors de la sphère muffin-tin est choisie pour être égal à zéro. En première approximation, on peut corriger la (ASA) en ajoutant des termes supplémentaires pour les matrices LMTO, soi-disant termes combinés de correction [44]. Dans la géométrie muffin-tin et après linéarisation de la solution de l'équation radiale de Schrödinger (Dirac) dans le muffin-tin, les orbitales muffin-tins ont la forme [43,44] :

$$\Psi_{lm}(r, E) \approx \begin{cases} \psi_{lm}(r) + (E - E_v)\psi_{lm}(r) & r \leq S \\ K_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r > S \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

Ici E_v est l'énergie de linéarisation, $K_{lm}(r)$ la solution irrégulière (fonction Neumann) à l'équation de Helmholtz en dehors de la sphère muffin-tin, une fonction appelée fonction d'enveloppe et Y_{lm} sont les harmoniques sphériques. Afin d'avoir une fonction d'onde lisse, les solutions et leurs premiers dérivés à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère muffin-tin sont appariés à la limite de la sphère. La fonction d'enveloppe centrée sur un muffin-tin à R peut être exprimé dans une sphère muffin-tin voisin à R' en termes de solutions régulières (fonctions de Bessel) $J_{l'm'}(rR')$ comme suit:

$$K_{lm}(rR) = -\sum_{l'm'} S_{lm'l'm'} J_{l'm'}(rR') \quad (\text{II-25})$$

Où $R \neq R'$ et $S_{lm'l'm'}$ sont des constantes de structure qui ne dépendent que de la structure cristalline. Il est possible par une transformation pour cribler la matrice de la structure et de la fonction d'enveloppe afin de minimiser le chevauchement entre les différents orbitales muffin-tin [45,46]. Cette représentation est appelée représentation de liaison étanche “*tight binding representation*” (TB) [47].

Ensuite, la base LMTO peut être utilisée dans l'expansion de la fonction d'onde, Eq. (II-19), et dans le problème de valeurs propres général, Eq. (II-20), afin d'obtenir une solution à l'équation de Schrödinger d'une particule. Alternativement, on pourrait utiliser le fait que toutes les queues de toutes les autres sphères muffin-tin doivent annuler à l'intérieur d'une sphère muffin-tin donné. Afin de parvenir à la convergence des valeurs propres de l'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été élargies en ondes planes avec un 63,549 Ry l'énergie de coupure et un certain nombre d'ondes planes égal à 9170. La densité de charge et le potentiel sont représentés à l'intérieur des sphères muffin-tin (MTS) par harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\max} = 6$. L'intégration de k sur la zone de Brillouin est effectuée jusqu'à (6, 6, 6) grille dans la zone de Brillouin irréductible (BZ), en utilisant la méthode de tétraèdre [48].

III-1- Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenus et la discussion sur les propriétés structurales et électroniques des deux binaires AgCl et AgBr et l'alliage ternaire $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ en utilisant la méthode (FP-LMTO) basée sur théorie (DFT) avec l'approximation (LDA).

III-2- Etude des propriétés structurales et électroniques :

Les Halogénures d'argent sont d'une grande importance en tant que matériaux photographiques [49], comme électrolytes [50] et comme semi-conducteurs liquides [51].

En dépit de l'importance des halogénures d'argent pour des applications, leur structure électronique a été étudiée par plusieurs méthodes.

- ❖ La première série des études théoriques de la structure électronique des binaires AgF, AgCl et AgBr ont été réalisées par la méthode de non auto-cohérent [52-57].
- ❖ Plus tard, Ves et collègues [58] effectué des calculs de densité locale auto-compatible avec la méthode des orbitales muffin-tin (LMTO) dans l'approximation de la sphère atomique (ASA) et non auto cohérentes.
- ❖ D'autre part, Kunz[59] effectué des calculs Hartree-Fock auto-cohérent pour la structure électronique de l'AgF, AgCl et AgBr.
- ❖ Kirchhoff et al. [60] ont étudié AgCl utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant pseudopotentiel standard.
- ❖ Victora[61] a étudié cinq cristaux d'halogénures d'argent commun employant (FP-LASTO) mise en œuvre et l'approximation de la densité locale (LDA).

Dans toutes les œuvres passées ci-dessus, que très peu d'informations est prévue pour la densité d'états d'AgF, AgCl et AgBr, alors que tous les derniers auteurs affichent la structure de bande d'énergie de ces halogénures d'argent.

- ❖ Des études expérimentales [62, 63,64] ont été effectuées pour comprendre les propriétés structurales et élastiques de l'alliage ternaire $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

III-2-1- Les binaires AgCl et AgBr :

III-2-1-1- Propriétés structurales :

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' . Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre des deux binaires **AgCl** et **AgBr**, nous avons effectué le calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau " a " au voisinage du paramètre expérimental a_{exp} , ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de **Birch** [65] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16} B_0 V_0 (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \quad (\text{III-1})$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B_0 et B_0' sont le module de compressibilité et sa dérivée, tel que :

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

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume.

Les figures (III-1, III-2, III-3, III-4, III-5, III-6, III-7, III-8) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire dans les trois structures pour les deux binaires **AgCl** et **AgBr**, respectivement.

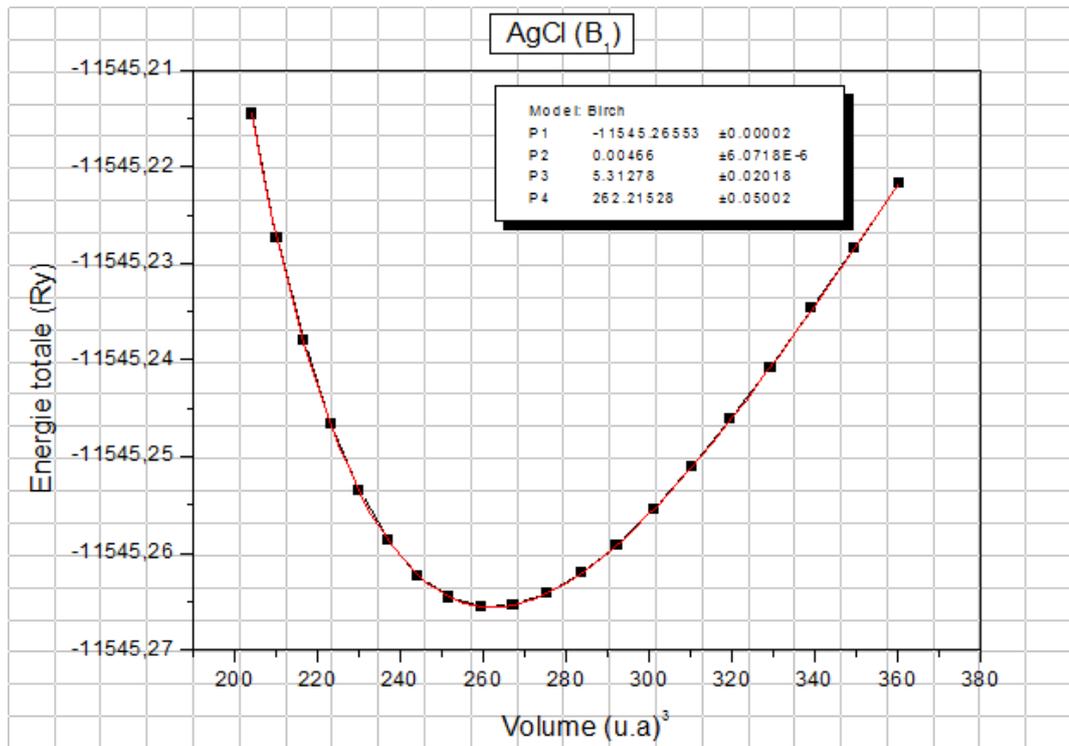


Figure III-1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgCl (B_1).

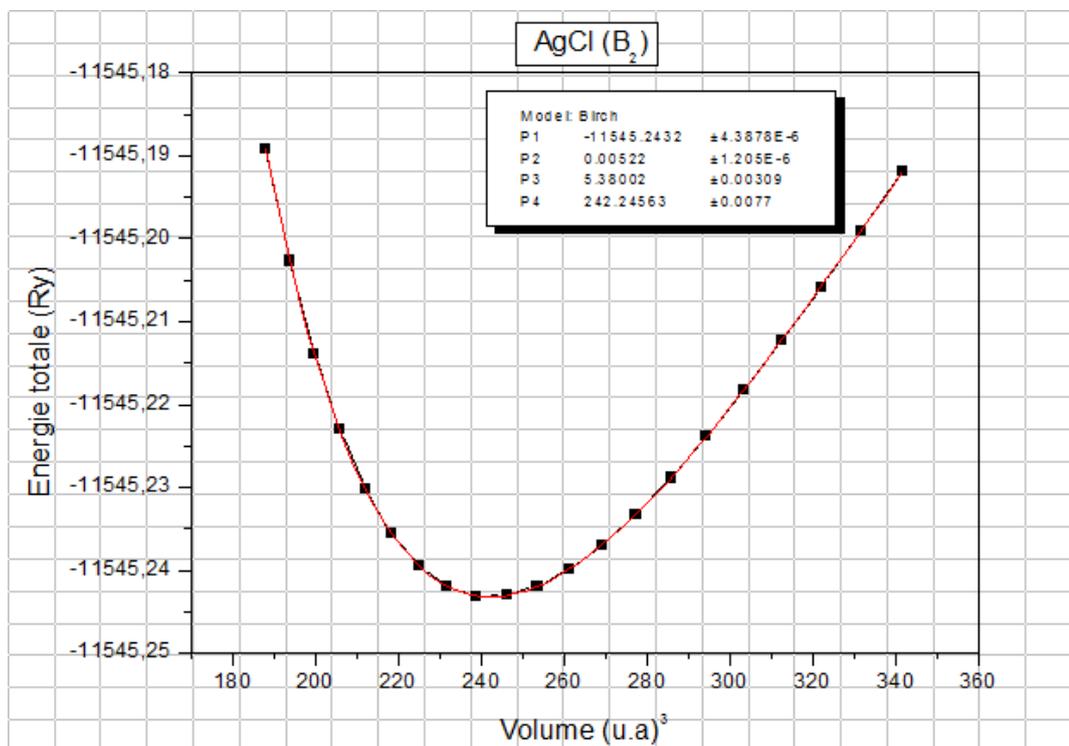


Figure III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgCl (B_2).

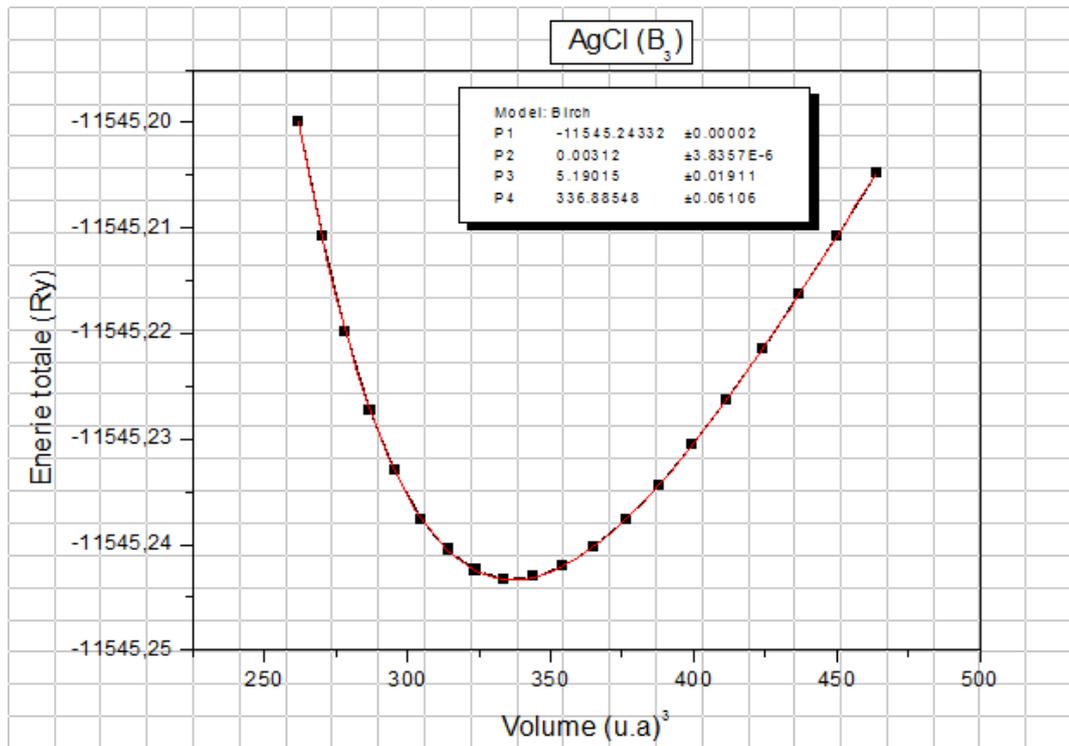


Figure III-3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgCl (B₃).

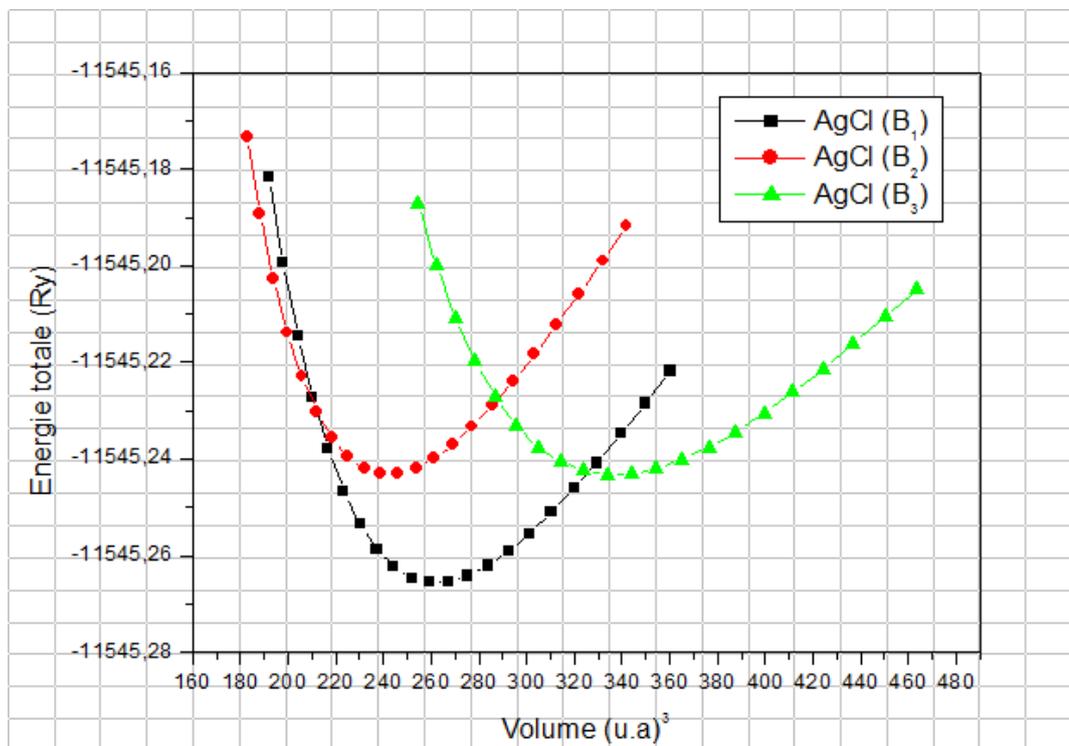


Figure III-4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgCl (B₁, B₂ et B₃).

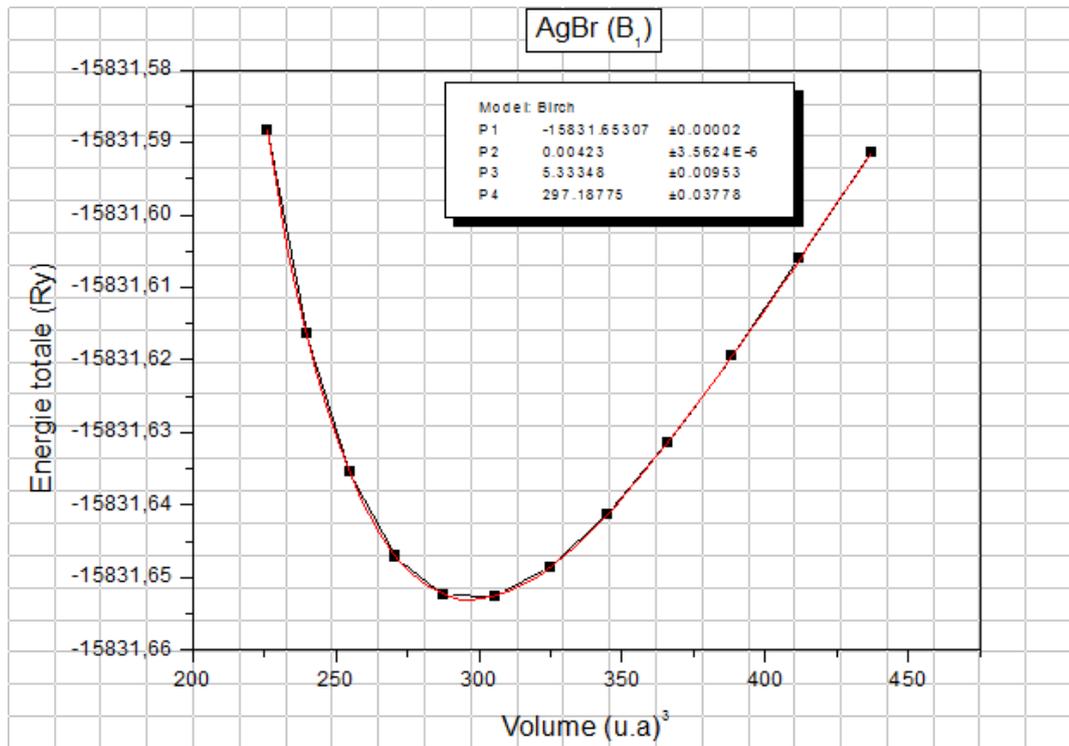


Figure III-5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgBr (B₁).

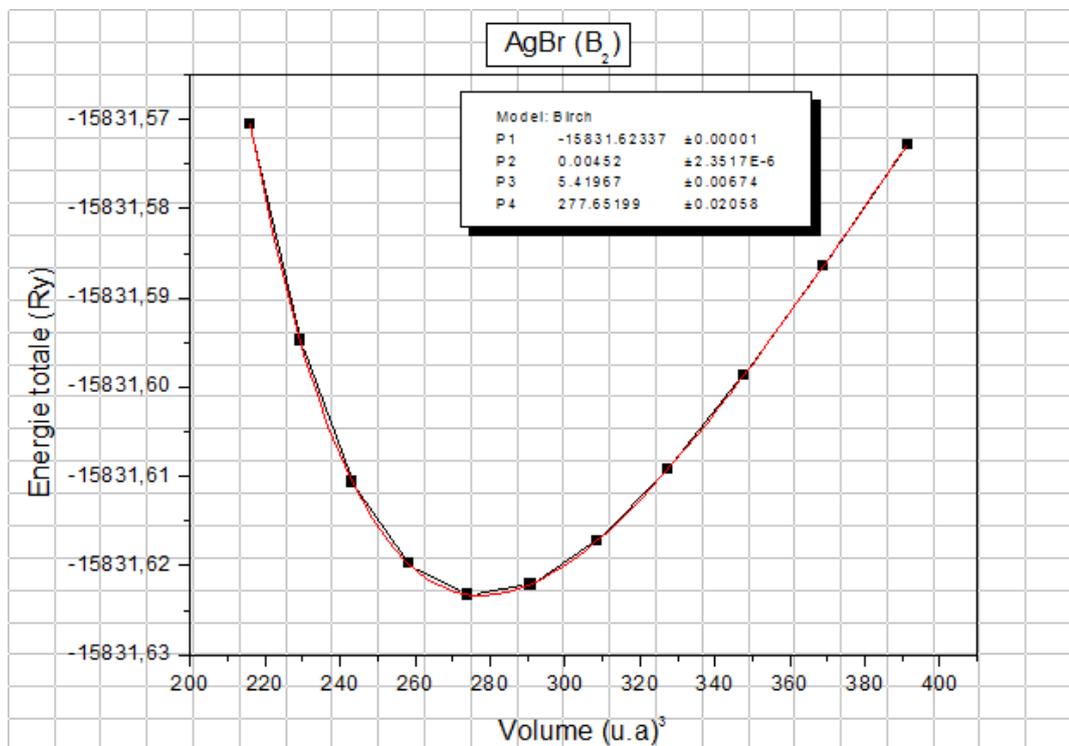


Figure III-6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgBr (B₂).

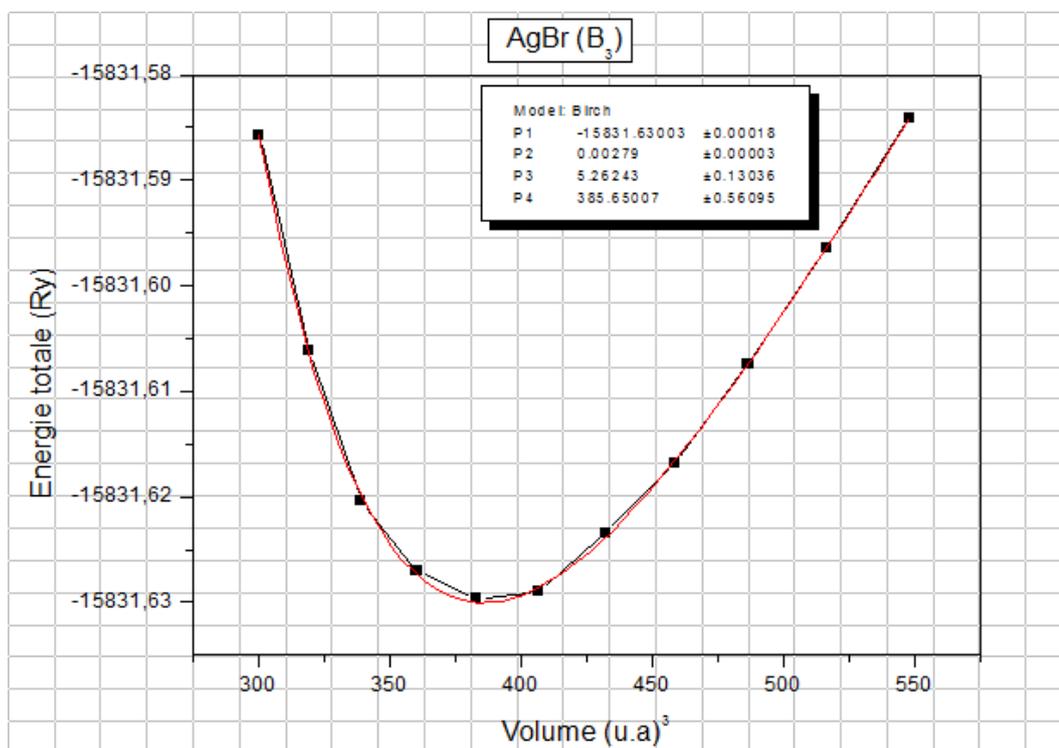


Figure III-7: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgBr (B_3).

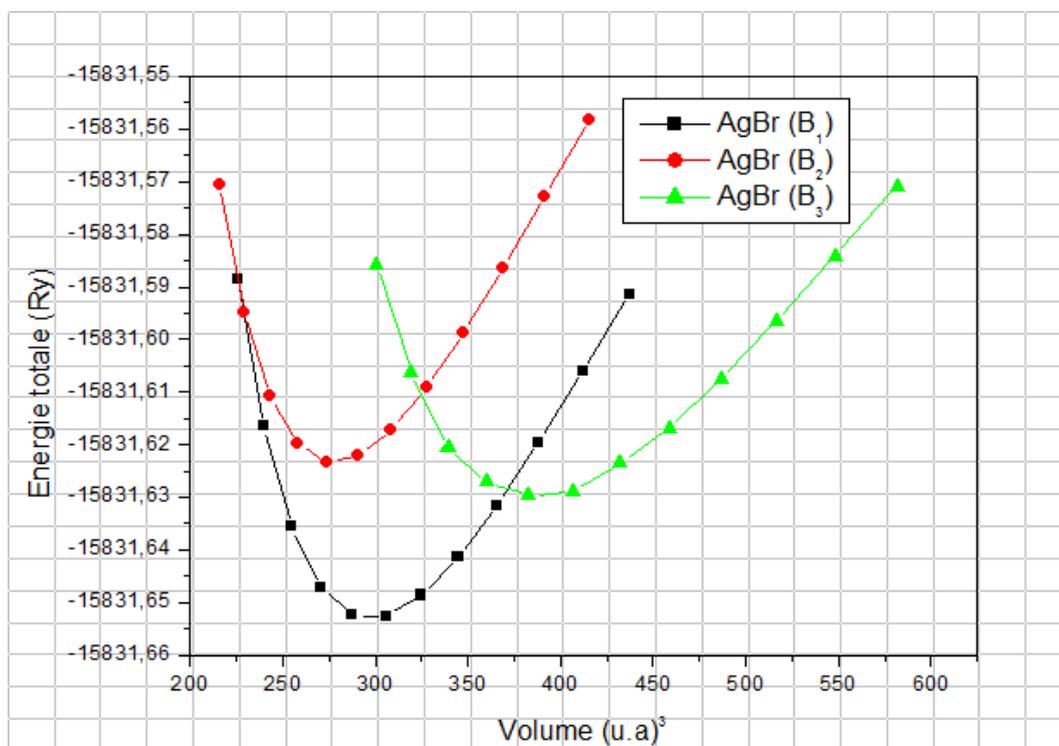


Figure III-8: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'AgBr (B_1 , B_2 et B_3).

Le tableau suivant contient le volume et l'énergie d'équilibre dans les trois structures B_1 , B_2 et B_3 pour les binaires $AgCl$ et $AgBr$ respectivement, ces valeurs sont tirées des courbes $E=f(v)$ ajustées par l'équation de **Birch** [65].

Matériau	structure	Volume d'équilibre	Energie d'équilibre
AgCl	B_1	262.21528	-11545.26553
	B_2	242.24563	-11545.2432
	B_3	336.88548	-11545.24332
AgBr	B_1	297.18775	-15831.65307
	B_2	277.65199	-15831.62337
	B_3	385.65007	-15831.63003

Tableau III-1 : volume et énergie d'équilibre dans les trois phases B_1 , B_2 et B_3 de $AgCl$ et $AgBr$.

À partir des figures (III-4) et (III-8) et du tableau (III.1) on peut tirer que le minimum le plus bas des courbes d'énergies des deux binaires dans les trois phases B_1 , B_2 et B_3 est celui de la courbe correspond à la structure B_1 qui est la structure la plus stable. Donc on peut dire que les deux binaires $AgCl$ et $AgBr$ se cristallisent sous la structure NaCl (B_1).

Le tableau (III-2) montre les résultats structuraux obtenus pour les deux binaires $AgCl$ et $AgBr$ en comparaison avec celles obtenues par l'expérience et par le calcul théorique des autres chercheurs en utilisant d'autres méthodes.

	Composé	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
Notre travail	AgCl	5,375	68.370	5.237
	AgBr	5.603	62.200	5.333
Résultats théoriques	AgCl	5.39 ^a , 5.41 ^b , 5.53 ^c , 5.46 ^d	43.37 ^e , 62 ^f , 66.8 ^g	5.2 ^h , 5.49 ⁱ
	AgBr	5.58 ^a , 5.64 ^b , 5.71 ^c , 5.786 ^d	39.90 ^e , 42.56 ^f , 60.3 ^g	5.1 ^h , 5.65 ⁱ
Résultats Expérimentaux	AgCl	5.5463 ^j	47 ^k	4 ^k
	AgBr	5.7721 ^j	45 ^k	4 ^k

^aRef.[66], ^bRef.[67], ^cRef.[66], ^dRef.[68], ^eRef.[69], ^fRef.[68], ^gRef.[67], ^hRef.[67], ⁱRef.[69], ^jRef.[70],
^kRef.[71].

Tableau III-2 : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' des binaires $AgCl$ et $AgBr$ dans la structure B_1 .

Les valeurs obtenues du paramètre de maille a_0 pour les binaires AgCl et AgBr sont en bon accord avec certains résultats théoriques [66] et proches des résultats expérimentaux [70]. On peut dire que l'approximation LDA est capable de nous fournir une estimation raisonnable du paramètre de maille à l'équilibre.

Pour les valeurs de B_0' sont aussi plus proches de l'expérience et même des résultats théoriques, mais on remarque que les valeurs de B_0 obtenues sont supérieures aux valeurs expérimentaux [71].

III-2-1-2- Propriétés électroniques :

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [72-83].

Les calculs des structures de bandes pour les deux composés binaires *AgCl* et *AgBr* ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre obtenu dans la partie III-2-1-1.

Les structures de bandes pour les deux binaires calculées aux paramètres de mailles d'équilibres sont représentées dans les figures III-9 et III-10.

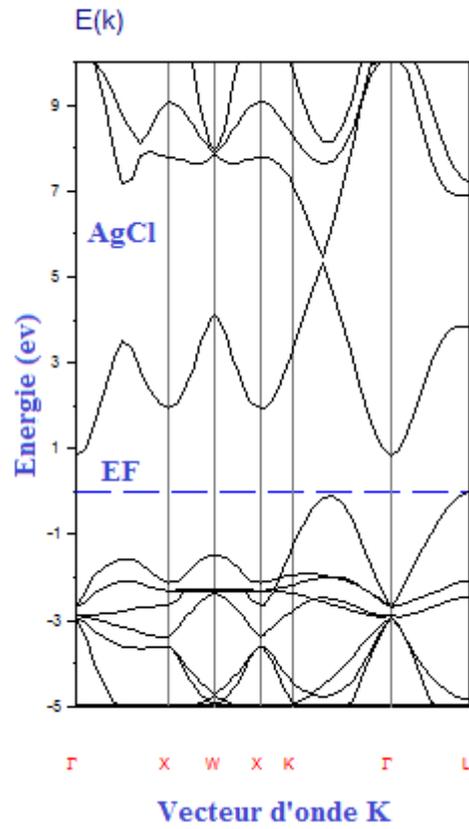


Figure III-9: Structure de bandes du composé AgCl.

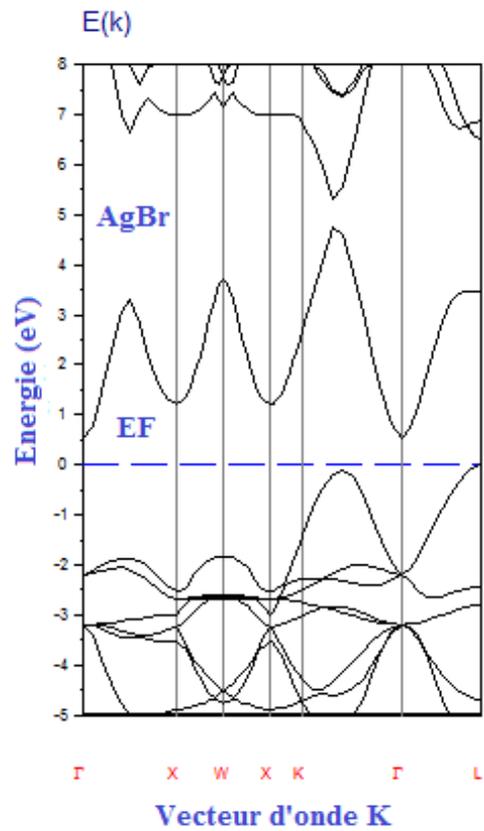


Figure III-10: Structures de bandes du composé AgBr.

À partir de ces figures, nous pouvons voir clairement le comportement semi-conducteur à gap indirect de ces composés. Le maximum de la bande de valence est situé au point L pour les deux binaires mais le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ .

Les énergies de bande interdite calculées des deux binaires dans la phase B_1 en comparaison avec celles obtenues par l'expérience et par des calculs théoriques sont récapitulées dans le tableau (III-3).

$E_{g(\Gamma-L)}(\text{eV})$		<i>AgCl</i>	<i>AgBr</i>
	notre travail	0.830336	0.53129
	Expérience	3.2 ^a , 3.25 ^b	2.7 ^a
	Autres résultats	1.3 ^c , 0.6 ^d , 2.3 ^d , 0.95 ^e , 1.25 ^f	1.3 ^c , 0.1 ^d , 1.6 ^d , 0.71 ^e

^aRef.[84], ^bRef.[85], ^cRef.[86], ^dRef.[87], ^eRef.[88], ^fRef.[89].

Tableau III-3: Energies de gap en (eV) des binaires AgCl et AgBr dans la phase B₁.

On remarque que les valeurs des gaps calculées obtenues par LDA sont inférieures que les valeurs d'expérience et pas loin des quelques résultats théoriques obtenus par la même approximation d'échange-corrélation. Cette sous-estimation des valeurs des gaps est principalement due au fait que la LDA ne tient pas en compte l'indépendance énergétique des quasi-particules correctement [90].

III-2-2-L'alliage ternaire $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$:

L'alliage ternaire, a été étudié avec l'approximation (LDA) dans la structure NaCl. Cet alliage a été modélisé pour des compositions choisies, par des super cellules de huit atomes. Dans ce cas, les positions atomiques de l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont données dans le **Tableau III.4**.

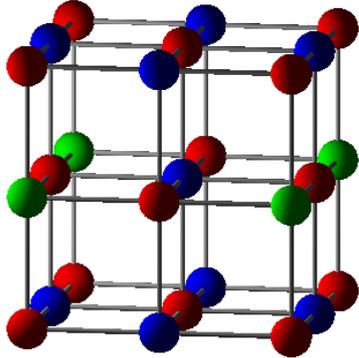
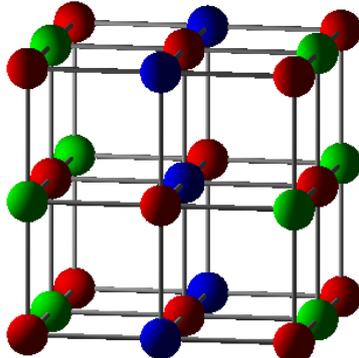
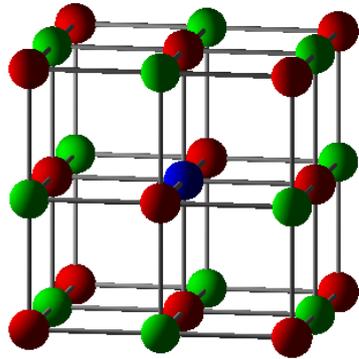
x	atome	Position atomique	Structure
0.25	Ag	$(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0),$ $(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)$	
	Cl	$(0, 0, 1/2)$	
	Br	$(0, 1/2, 0), (1/2, 0, 0),$ $(1/2, 1/2, 1/2)$	
0.5	Ag	$(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0),$ $(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)$	
	Cl	$(0, 0, 1/2), (0, 1/2, 0)$	
	Br	$(1/2, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2)$	
0.75	Ag	$(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0),$ $(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)$	
	Cl	$(0, 0, 1/2), (0, 1/2, 0),$ $(1/2, 0, 0)$	
	Br	$(1/2, 1/2, 1/2)$	
<p>Ag  Cl  Br </p>			

Tableau III-4: Positions atomiques et structures pour l'alliage $AgCl_xBr_{1-x}$.

III-2-2-1-Propriétés structurales:

Dans le but de déterminer les propriétés structurales ; paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' de l'alliage ternaire $AgCl_xBr_{1-x}$, nous avons calculé l'énergie totale pour chaque concentration ; $x=0.25$, $x=0.5$, et $x=0.75$ dans la structure B_1 , en utilisant le paramètre de réseau calculé avec la loi de **Vegard** [91], Donnée par :

$$a(x) = x.a_{AB} + (1 - x)a_{AC} \quad (III-3)$$

$a(x)$: La constante du réseau de l'alliage (ABC).

a_{AB} et a_{AC} Les constantes du réseau pour les deux binaires (AB et AC).

Les courbes de la variation de l'énergie en fonction du volume obtenues sont ajustées à l'aide de l'équation de **Birch** (équation III-1) et sont données par les figures (III-11), (III-12) et (III-13).

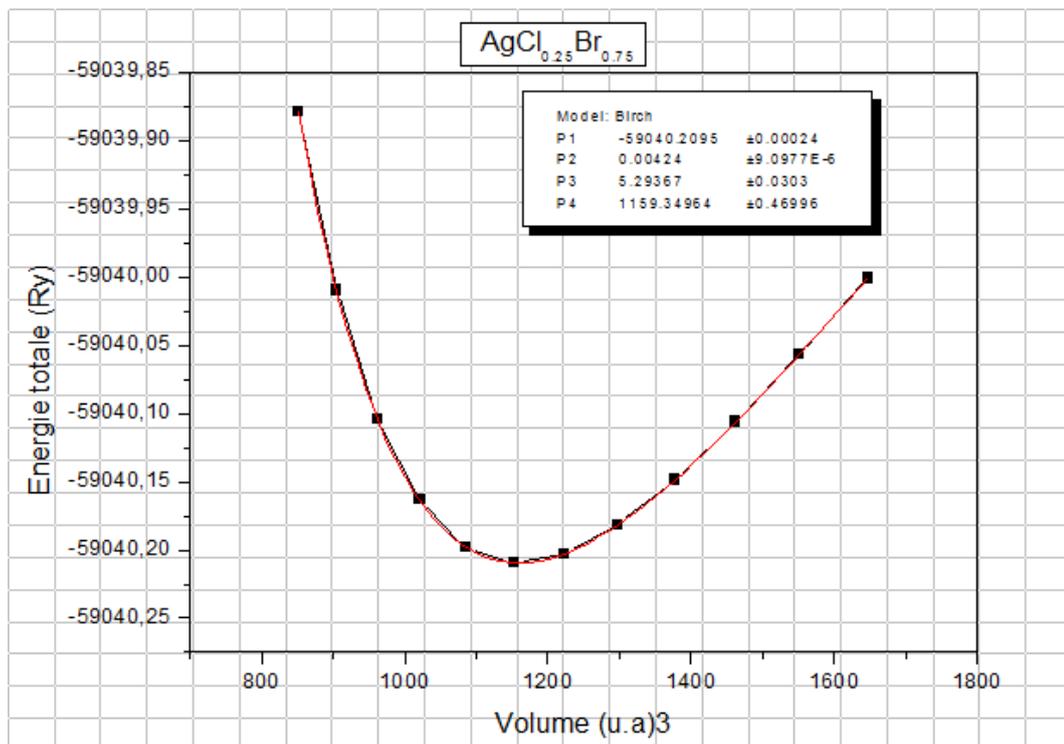


Figure III-11: Energie totale en fonction du volume pour $AgCl_{0.25}Br_{0.75}$ dans la phase (B_1).

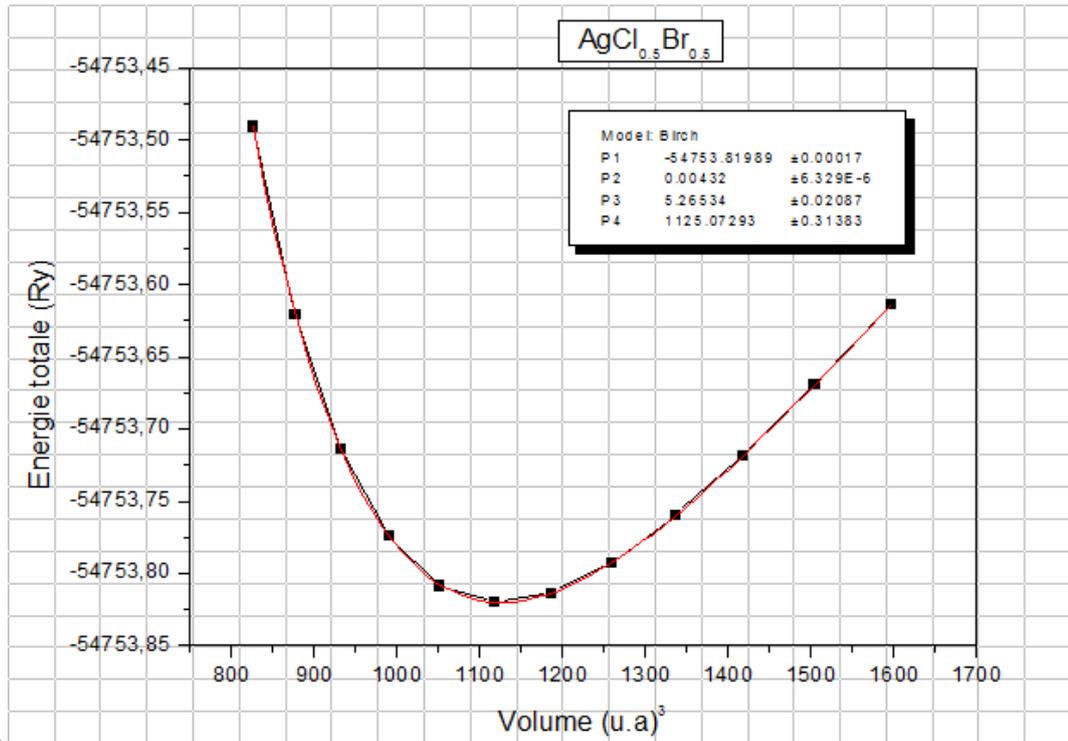


Figure III-12: Energie totale en fonction du volume pour $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ dans la phase (B_1).

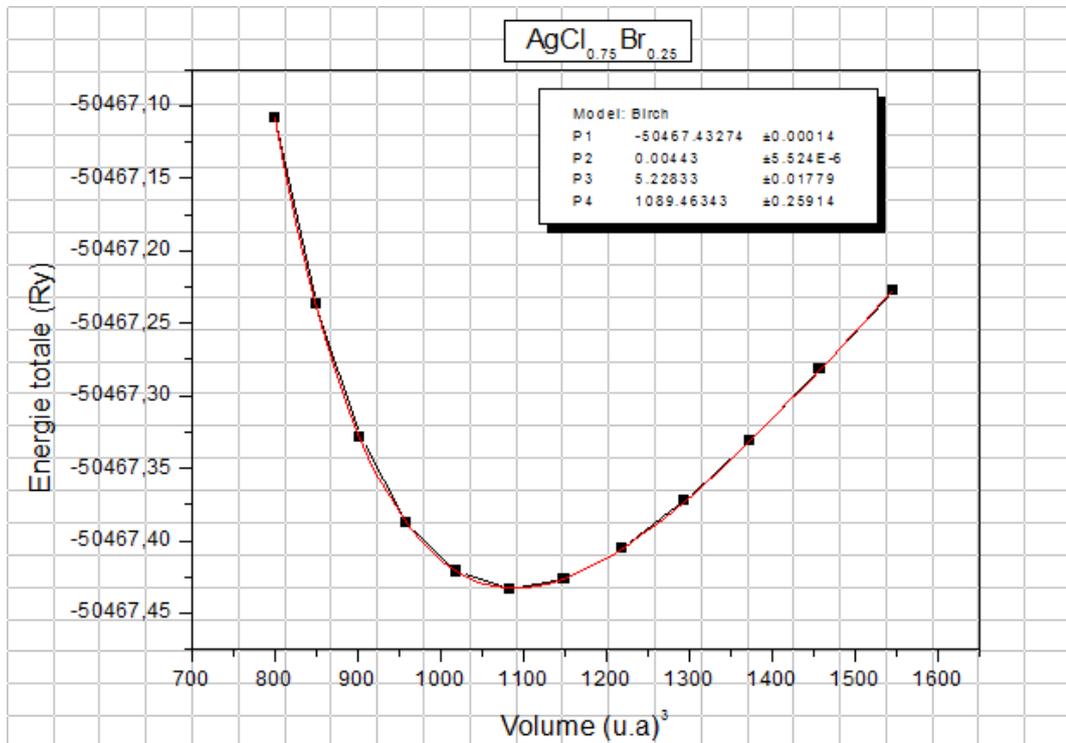


Figure III-13 : Energie totale en fonction du volume pour $\text{AgCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ dans la phase (B_1).

Après ajuster les courbes $E=f(v)$ par l'équation de **Birch** [65], on obtient les résultats suivants : tableau (III-5) contient le volume et l'énergie d'équilibre de l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ pour $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$ dans la structure (B_1).

Composé	x	V_0 (u.a) ³	E_{\min} (Ry)
$\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$	0.25	1159.3496	-59040.2095
	0.5	1125.0729	-54753.8198
	0.75	1089.4634	-50467.4327

Tableau III-5 : volume et énergie d'équilibre de $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ pour $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$ dans la structure B_1 .

Le tableau (III-6) montre les résultats structuraux obtenus pour l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ tel que le paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' en comparaison avec celles obtenues par le calcul théorique des autres chercheurs en utilisant d'autres méthodes.

Composé	x		a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
$\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$	0.25	Notre travail	5.5572	62.3472	5.2936
		Autres résultats	5.790 ^a	41.206 ^b	4.616 ^c
	0.5	Notre travail	5.5019	63.5236	5.2653
		Autres résultats	5.734 ^d	43.093 ^e	4.837 ^f
	0.75	Notre travail	5.4432	65.1411	5.2283
		Autres résultats	5.675 ^g	43.360 ^h	5.109 ⁱ

^aRef.[92], ^bRef.[92], ^cRef.[92], ^dRef.[92], ^eRef.[92], ^fRef.[92], ^gRef.[92], ^hRef.[92], ⁱRef.[92]

Tableau III-6 : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' de l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ dans la structure B_1 .

Comme pour les binaires AgCl et AgBr, les valeurs du paramètre de maille et les valeurs de B_0' de l'alliage ternaire $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ obtenues sont plus proches aux autres résultats. Mais les valeurs de B_0 sont supérieures, par contre les résultats obtenus par d'autres chercheurs en utilisant d'autres approximations (par exemple la GGA) sont en bon accord, ce qui nous permet de dire que pour les valeurs de B_0 soit pour les binaires AgCl et AgBr ou pour leur alliage ternaire $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ l'approximation LDA nous donne une surestimation.

Nous avons introduit une autre comparaison concernant le paramètre de maille de l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, la comparaison entre le paramètre de maille d'équilibre a_0 et le paramètre de maille obtenue par la loi de **Vegard** [91].

$\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$	x	a calculée (Å)	a Vegard (Å)
	0.25	5.583	5.559
	0.5	5.507	5.5037
	0.75	5.431	5.445

Tableau III-7 : $a_{\text{calculée}}$ et a_{Vegard} pour les trois valeurs de x ; $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$.

On remarque que les deux valeurs sont plus proches les uns des autres, (presque les mêmes) ce qui prouve la validité de la loi de **Vegard** [91]. La figure qui suit (Figure III-14) nous montre ce résultat.

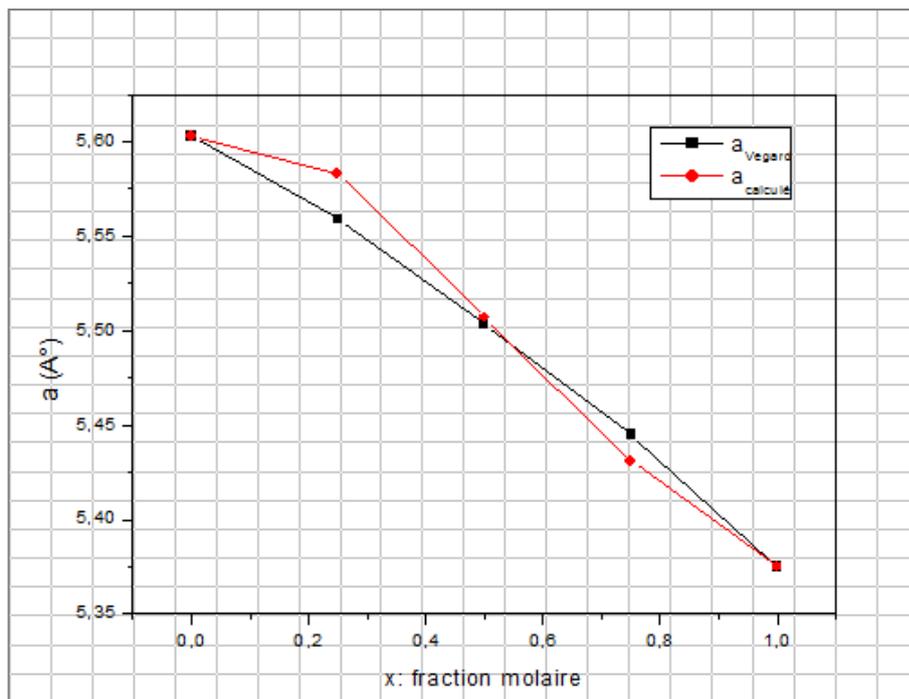


Figure III-14 : Variation de la constante du réseau en fonction de la fraction molaire pour l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$

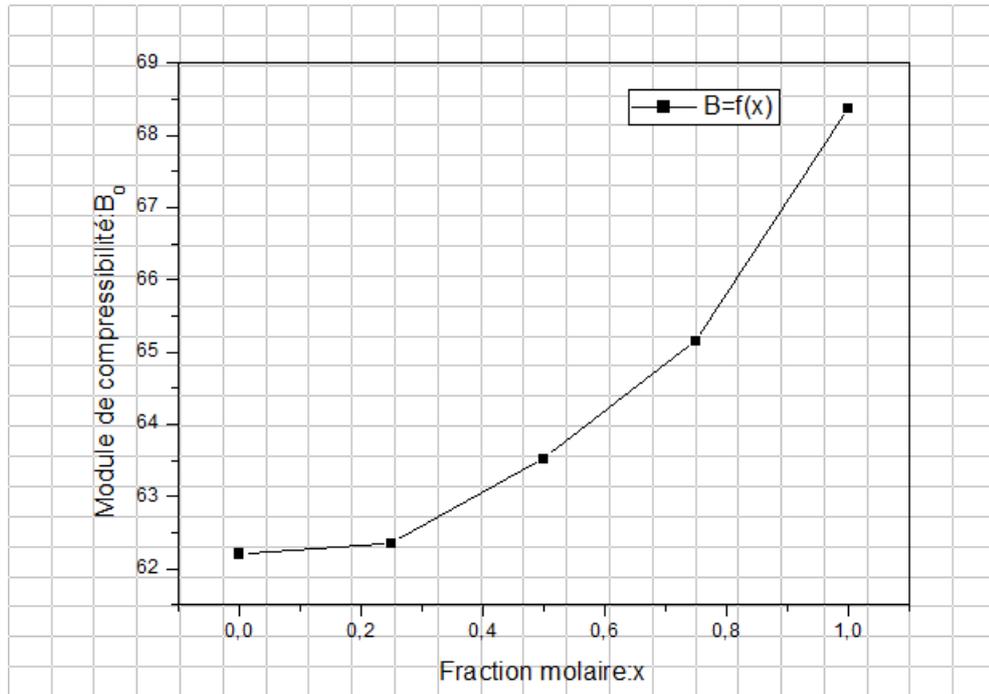


Figure III-15 : Variation du module de compressibilité en fonction de la fraction molaire pour l'alliage $AgCl_xBr_{1-x}$

La courbe $B_0=f(x)$, Figure(III-15), représente la variation du module de compressibilité avec la fraction molaire x , on remarque que le module de compressibilité augmente de façon non linéaire avec la composition x et atteint sa valeur maximale au voisinage de $x=1$.

III-2-2-2- Propriétés électroniques :

Les calculs des structures de bandes pour l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ dans la structure Rock-Salt (B_1) ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau obtenu par la loi de **Vegard** [91]. Les structures de bandes calculées sont représentées dans les figures (III-16), (III-17) et (III-18).

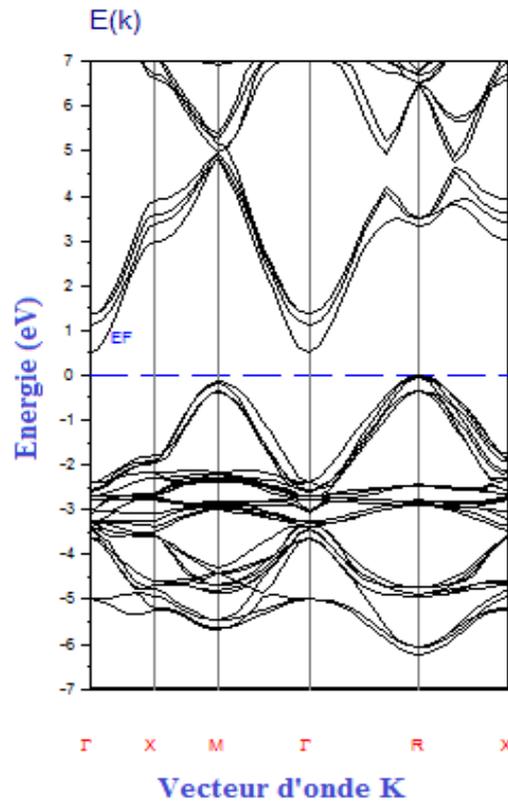


Figure III-16: La structure de bande d' $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$.

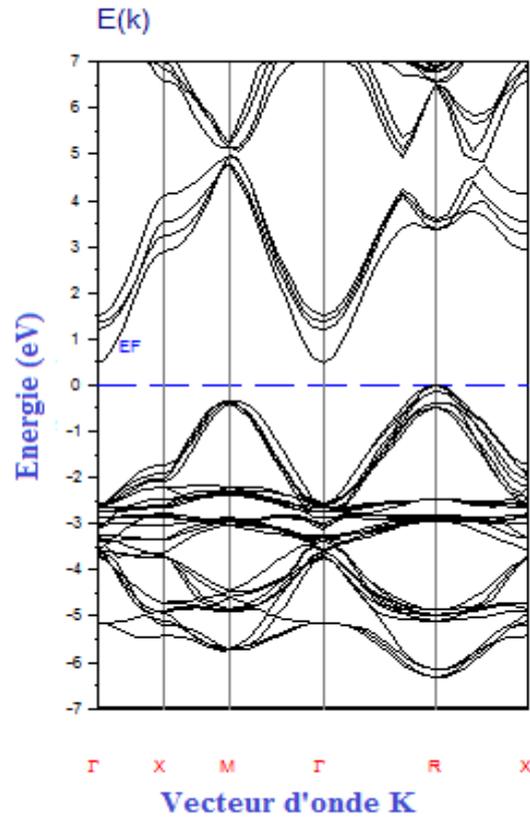


Figure III-17: La structure de bande d' $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$.

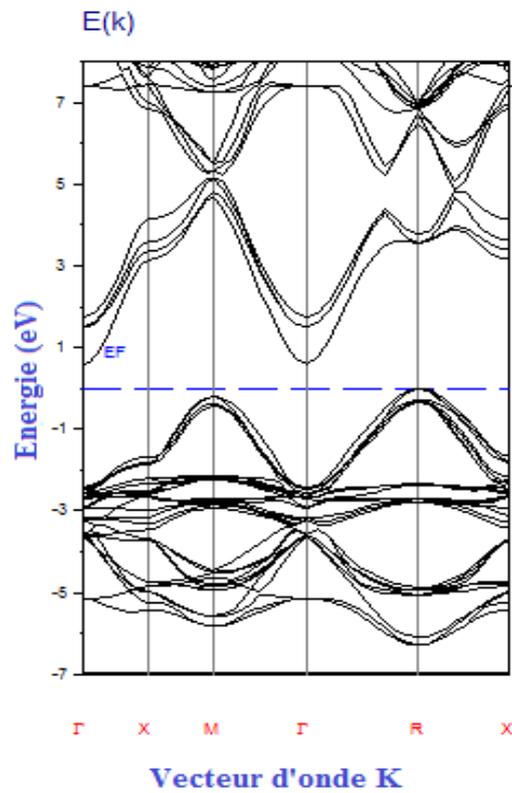


Figure III-18: La structure de bande d' $\text{AgCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$.

D'après les trois figures ci-dessus on peut tirer que le matériau $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ possède un gap indirect pour $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$.

Le tableau (III-8) contient l'énergie du gap de l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ dans la structure B_1 pour les trois valeurs de x ; 0.25, 0.5 et 0.75 en comparaison avec d'autres valeurs théoriques.

Energie du gap $E_{g(\Gamma-R)}$ (eV)			
Composé	x	Notre travail	Autres résultats
AgCl_xBr_{1-x}	0.25	0.497666	0.497313 ^a , 0.626 ^b
	0.5	0.489967	0.489125 ^a , 0.598 ^b
	0.75	0.600237	0.599929 ^a , 0.704 ^b

^aRef. [93], ^bRef. [94]

Tableau III-8 : l'énergie du gap (eV) de $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ dans la phase B_1 pour $x=0.25$, 0.5 et 0.75.

Il y a peu de travaux théoriques jusqu'à maintenant sur l'alliage $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, pour les concentrations $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$, nous avons comparé notre résultats obtenus concernant la structure de bande avec certains [93],[94]et nous avons trouvé qu'ils sont en bon accord avec eux.

Conclusion générale :

L'objectif de ce mémoire a été de présenter une étude théorique sur les propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs AgCl, AgBr et leur alliage ternaire $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) en utilisant la méthode FP-LMTO. Dans cette méthode le potentiel utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour les propriétés structurales, nous avons identifié la structure dans la quelle se cristallisent les deux binaires AgCl et AgBr parmi les structures (B_1 , B_2 , B_3), et on a trouvé que la structure (B_1) NaCl est la structure approprié. Nous avons aussi identifié les propriétés de l'équilibre statique, tels que les paramètres du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' dans la phase B_1 pour les deux binaires (AgCl, AgBr) et le ternaire ($\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$) pour des concentrations ($x=0.25$, 0.5 , 0.75).

Ce qui concerne les propriétés électroniques nous avons calculé la structure de bande pour chaque matériau dans la structure B_1 , les résultats ont montré que chacun entre eux possède un gap indirect.

Sachant que les résultats que nous avons obtenus étaient en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Cela prouve l'exactitude de la méthode utilisée (FP-LMTO).

Références

- [1] S. Abe, M. Kuwabara, H. Kan, K. Masumoto, *Physics Procedia* 3, 1367 (2010).
- [2] *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 2, Number 4, November 1980, pp. 221-231.
- [3] Marius Grundman: *Graduate texts in physics. The physics of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second edition .springer*
- [4] Nawel. BAGHDADLI *etude des proprietes optoelectronique des semiconducteur III-V a base de Galium. Thèse magister. tlemsen . 2009*
- [5] Nawel. BAGHDADLI. *Évolution Du paramètre exciton de BOHR EN FONCTION DES Propriétés Optoélectroniques des semiconducteurs III-V. thèse doctora.*
- [6] Paul m. Fishbane. Stephen g. Gasiorowicz. Stephen t. Thornton. *Physics for scientists and engineers with modern physics. Third edition. PEARSON Prentice Hall. Pearson Education International. P A-8.*
- [7] L. N. Butvina, O. V. Sereda, E. M. Dianov, N. V. Lichkova, and V. N. Zagorodnev, "Single-mode microstructured optical fiber for the middle infrared," *Opt. Lett.* 32, 334-336 (2007).
- [8] E. Rave, P. Ephrat, M. Goldberg, E. Kedmi, and A. Katzir, "Silver Halide Photonic Crystal Fibers for the Middle Infrared," *Appl. Opt.* 43, 2236-2241 (2004).
- [9] Solacroup, Boyer, Le Marec, Schouman Claeys, *Bases physiques des rayons X - CERF* 2001.
- [10] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* 28, 1049 (1926).
- [11] M. Born, J.R. Oppenheimer, *ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [12] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [13] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [14] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376.
- [15] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, (1928) 73.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136, 864 (1969).
- [17] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [18] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [19] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).

- [20] J. Callaway and N.H. March, *Solid State Physics* 38, 135 (1984).
- [21] R.M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, New York) (1985).
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [23] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 46, 9829 (1992).
- [24] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 58, 11266 (1998).
- [25] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [26] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [27] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [28] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [29] J. Korryng, *Physica* 13, 392 (1947).
- [30] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [31] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [32] O.K. Andersen, *Solid State Commun.* 13, 133 (1973).
- [33] O.K. Andersen and R.G. Wolley, *Mol. Phys.* 26, 905 (1973).
- [34] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [35] A.R. William, J. Kübler, and C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B* 19, 6094 (1979).
- [36] H.L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [37] O.K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571 (1984).
- [38] O.K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzl, in *Highlights of Condensed-Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North Holland, New York, 1985).
- [39] W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 34, 2439 (1986).
- [40] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54, (1996) 16470
- [41] S. Savrasov, D. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12181
- [42] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetou, M. Driz and B. Soudini *Physica B : Physics of Condensed Matter*, 337/1-4 (2003) pp. 394-403
- [43] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060
- [44] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer-Verlag (1984).
- [45] O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, (1984) 2571
- [46] O. K. Andersen, Z. Pawłowska, and O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 34, (1986) 5253

- [47] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* 44, 365 (1983)
- [48] P. Blochl, O. Jepsen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49, (1994) 16223.
- [49] J. Kapecki, J. Roders, in: M. Howe-Grant (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, vol. 6, Wiley, New York, 1993.
- [50] I. Ebbsjo, P. Vashishta, R. Dejus, K. Skold, *J. Phys. C* 20 (1987) L441.
- [51] J.E. Enderby, A.C. Barnes, *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 85. 68 A.
- [52] F. Bassani, R.S. Knox and W.B. Fowler, *Phys. Rev.* 137, A1217 (1965).
- [53] P.M. Scop, *Phys. Rev.* 139, A934 (1965).
- [54] R.C. Butcher, P.W. Deutsch, J.F. Wendelken and A.B. Kunz, *J. Phys. C* 5, 562 (1972).
- [55] W.B. Fowler, *Phys. Status Solidi (b)* 52, 591 (1972).
- [56] J. S.-Y. Wang, M. Schluter and M.L. Cohen, *Phys. Status Solidi (b)* 77, 295 (1976).
- [57] P.V. Smith, *J. Phys. Chem. Solids* 37, 581, 589 (1976).
- [58] S. Ves, D. Glotzer, M. Cardona and H. Overhof, *Phys. Rev. B* 24, 3073 (1981).
- [59] A.B. Kunz, *Phys. Rev. B* 26, 2070 (1982).
- [60] F. Kirchhoff, J.M. Holender, M.J. Gillan, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 17420.
- [61] R.H. Victoria, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4417.
- [62] L. S. Cain: *J. Phys. Chem. Solids* 38, (1977) 73
- [63] A. Fujii, H. Stolz and W. von der Osten: *J. Phys. C: Solid State physics* 16, (1983) 1713
- [64] B. Bootz, W. von der Osten and N. Uhle: *Phys. Stat. Sol. (b)* 66, 169 (1974)
- [65] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83, 1257 (1978).
- [66] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev.* 58 (1998) 3865.
- [67] G.S. Nunes, P.B. Allen, *Phys. Rev.* 57 (1997) 5098.
- [68] P.T. Jochym, K. Parlinski, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 24106.
- [69] C.M.I. Okoye, *Solid State Commun.* 129 (2004) 69.
- [70] S. Hull and D. A. Keen: *Phys. Rev. B* 59, (1999) 750
- [71] S. Hull, D.A. Keen, *Phys. Rev. B* 59 (1998) 750.
- [72] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 16, 354 (1966).
- [73] W. Van Haeringen and H. G. Junginger, *Solid State Commun.* 7, 1135 (1969).
- [74] R. Keon, *Phys Rev.* 150, 568 (1966).
- [75] L. R. Saravia and D. Brust, *Phys. Rev.* 170, 683 (1969).

- [76] F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin and R. A. Short, The physics of semi-conductors (Physical Society of Japan, Kyoto, 1966).
- [77] L. A. Hemstreet Jr, C. Y. Fong and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 6, 2054 (1970).
- [78] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977).
- [79] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Barraf and M. Schuller, Phys. Rev. B24, 4745 (1981).
- [80] J. R. Chelikowsky and S. G. Louie, Phys. Rev. B 29, 3470 (1984).
- [81] F. J. Himpsel, J. F. Van Der Veen and D. E. Eastman, Phys. Rev. B 22, 1967 (1980).
- [82] P. J. Dean, E. C. Lightwellers and D. R. Wright, Phys. Rev. 140, A 352 (1965).
- [83] E. O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- [84] K.H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Semiconductor Physics of II–VI and I–VII Compounds. Semimagnetic Semiconductors, Landolt-Bornstein, New York Series Group III, vol. 17, Springer, Berlin, 1987 Pt. b.
- [85] J. Tejada, N.J. Shevchick, W. Braun, A. Goldmann, M. Cardona, Phys. Rev. B 12 (1975) 1557.
- [86] R.H. Victora, Phys. Rev. B 56 (1997) 4417.
- [87] D. Vogel, P. Kru"ger, J. Pollmann, Phys. Rev. 58 (1998) 3865.
- [88] C.M.I. Okoye, Solid State Commun. 129 (2004) 69.
- [89] K. Kirchhoff, J.M. Holender, M.J. Gillan, Phys. Rev. B 49 (1994) 17420.
- [90] S. N. Rashkeev and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B 63, 165212 (2001).
- [91] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [92] N. Bouarissa, Matter. Chem. Phys. 72 (2001) 38.
- [93] T. Zerrouki, thèse de majister ‘‘Etude de Premier Principe de L’alliage TernaireAgClxBr1-x’’ (2009).
- [94] B.Amrani, F.El Haj Hassan, M.Zoeter, Physica B 396, 192 (2007).

ملخص :

في هذا العمل قدمنا دراسة حول الخصائص البنيوية و الإلكترونية للمركبات الثنائية $AgBr$ و $AgCl$ والخليط الثلاثي $AgCl_xBr_{1-x}$ والتي تتبلور في النظام المكعب على الشكل البلوري لكلوريد الصوديوم ($NaCl$). في هذه الدراسة استعملنا طريقة ($FP-LMTO$) المبنية على النظرية الدالية للكثافة (DFT). بخصوص معالجة كمون التبادل والارتباط استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA). معظم النتائج المتحصل عليها في هذا العمل كانت متوافقة مع النتائج النظرية وبعض النتائج التجريبية.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales et électroniques des binaires $AgCl$ et $AgBr$ et l'alliage ternaire $AgCl_xBr_{1-x}$ dans la phase cubique de type $NaCl$. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode $FP-LMTO$ basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le traitement de potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA). La plupart des résultats obtenus dans ce travail sont en bon accord avec d'autres résultats théorique et avec certain résultats expérimentales.

Abstract:

In this work, we have studied the structural and electronic properties of binary $AgCl$ and $AgBr$ and their alloy $AgCl_xBr_{1-x}$ in the cubic phase of $NaCl$ type. In this study, we have used $FP-LMTO$ method based on the Density Functional Theory (DFT). For the exchange and correlation potential term, we have studied the effects by using LDA (Local Density Approximation). The majority of the results obtained in this work are in good agreement with other theoretical and with some experimental results.