



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



# MEMOIRE DE MASTER

*Présenté par :*

- **MADI Zohra.**
- **ZABOUNE Samia.**

***Filière : PHYSIQUES***

***Spécialité : Nanostructures Semiconductrices***

**Intitulé**

*Contribution à l'étude ab-initio des propriétés  
structurales et électroniques des semi-conducteurs de  
type  $CuCl_xBr_{1-x}$*

*Devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	<b>M<sup>f</sup>. MERABET MOSTEFA</b>	<b>MCA.</b> C. Universitaire de Tissemsilt
<b>Directeur de thèse</b>	<b>M<sup>f</sup>. HADJ ZOUBIR MILOUD</b>	<b>MAB.</b> C. Universitaire de Tissemsilt
<b>Examineur</b>	<b>M<sup>f</sup>. LAKHDER BOUMIA</b>	<b>MAB.</b> C. Universitaire de Tissemsilt

**Année universitaire : 2015/2016**

# Table des Matières

<b>INTRODUCTION GEGERALE.....</b>	<b>01.</b>
<b>Chapitre I : Etude sur les alliages semiconducteurs.....</b>	<b>03.</b>
Introduction.....	04.
I.1. L'intérêt des semi-conducteurs.....	04.
I.2. Conducteur-Isolants-Semiconducteurs .....	05.
I.3. Diagramme de bandes d'énergie.....	06.
I.4. Gap direct et gap indirect.....	06.
I.5. Propriétés optiques des semi-conducteurs .....	07.
I.5.1. Excitons.....	08.
I.5.2. Conductivité électrique.....	09.
I.5.3. Conductivité thermique.....	09.
<b>I.6. Etude sur les alliages semi-conducteurs.....</b>	<b>10.</b>
I.6.1. Classification des alliages .....	10.
I.7. Propriétés électronique .....	10.
I.7.1. Constante du réseau de l'alliage ternaire.....	10.
I.7.2. Gaps d'énergie de l'alliage $A_xB_{1-x}C$ .....	11.
I.8. Les propriétés structurales des alliages semi-conducteurs.....	14.
I.8.1. structure cristalline .....	14.
I.8.2. Propriétés de liaisons.....	15.
I.8.3. Longueurs de liaisons dans les alliages ternaires.....	15.
I.8.4. Module de compression dans les alliages.....	16.
Conclusion.....	16.
<b>REFERANCES.....</b>	<b>17.</b>
<b>Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité[DFT].....</b>	<b>20.</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>21.</b>
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	21.
II.2. Approximation de Hartree.....	22.
II.3. Approximation de Hartree-Fock.....	24.
II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité.....	26.
II.5. Approximation de la densité locale(LDA).....	30.
II.6. LSDA.....	33.

II . 7 . La self-consistance dans le calculs de la DFT.....	35.
<b>REFERANCES.....</b>	<b>37.</b>
<b>Chapitre III : Methode de calcul FP-LMTO.....</b>	<b>38.</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>38.</b>
III . 1 . Instructions de base.....	39.
III . 2 . Fonction de base.....	39.
III . 3 . Sphères Muffin-tin.....	40.
III . 4 . Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs .....	42.
III . 5 . Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions ».....	44.
III . 5 . 1 Propriétés de base.....	45.
III . 5 . 2 . Formalismes des fonctions de Hankel lissées.....	46.
III . 5 . 3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	47.
III . 6 . Augmentations dans la méthode .....	49.
III . 7 . Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD).....	50.
III . 8 . La contribution d'échange et de corrélation .....	51.
III . 9 . Les fonctions d'onde.....	52.
III . 10 . Calcul de la densité de charge.....	52.
III . 10 . 1 . Densité du cœur .....	53.
III . 11 . Harmoniques sphériques .....	54.
III . 12 . Augmentation LAPW et LMTO.....	55.
III . 13 . Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	56.
<b>REFERANCES.....</b>	<b>59.</b>
<b>Chapitre VI : Résultats et discussions.....</b>	<b>60.</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>61.</b>
VI.1. Propriétés des matériaux massifs.....	63.
VI.1.1. Les propriétés structurales.....	63.
VI.2. Propriétés structurales des halogénures cuivreux dans la structure zinc blende.....	64.
VI.2.1. Chlorure cuivreux CuCl.....	64.
VI.2.2. Bromure cuivreux CuBr.....	65.
VI.3. Structure de bandes.....	66.
VI.4. propriétés structurales et électroniques des alliages CuCl <sub>x</sub> Br <sub>1-x</sub> .....	68.
VI.5. La Méthode de calcul.....	69.
VI.6. Propriétés Structurales.....	70.
VI.7. Structure de bandes de CuCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub> .....	71.

**REFERANCES.....74.**  
**CONCLUSION GENERALE.....76.**

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau (VI.1) :</b> Propriétés structurales de CuCl.....	65.
<b>Tableau (VI .2) :</b> Propriétés structurales de CuBr.....	66.
<b>Tableau (VI .3) :</b> Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de CuBr et CuCl dans la structure zinc blende (énergie en eV).....	68.
<b>Tableau (VI .4):</b> Paramètres utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO pour l'alliages : CuCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub> .....	70.
<b>Tableau (VI .5):</b> Les paramètres du réseau $a_0$ , le module de compressibilité $B_0$ et sa dérivé $B_0'$ des halogénures de cuivre et de leur alliage CuCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub> dans la structure zinc blende...	71.
<b>Tableau (VI .6):</b> Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de CuCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub> dans la structure zinc blende (énergie en eV).....	73.

# LISTES DES FIGURES

Figure.I.1. Schéma simplifié de la structure de bandes d'un semi-conducteur.....	06.
Figure.I.2. Création des excitons lors de l'absorption des photons d'énergie supérieure au gap du semi-conducteur.....	07.
Figure.I.3. Schémas simplifier de structure de bandes directe (a) et indirecte (b).....	08.
Figure II - 1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	35.
Figure III.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$ . Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme $r^l$ tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$ .....	46.
Figure (III-2) : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale $\Psi_0$ est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel $V$ commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte $\Psi$ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.....	48.
Figure (III.3) : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.....	56.
Figure VI.I: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CuCl.....	64.
Figure VI.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CuBr.....	65.
Figure VI.3: structure de bande de CuCl.....	67.
Figure VI.4 :Structure de bande de CuBr.....	67.
Figure VI.5:Super-cellules cubiques de l'alliages : $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ à la concentration $x=0.5$ .....	69.

Figure (VI.6) :Variation de l'énergie totale de CuClBr, (Zinc blende) en fonction du volume. .....	71.
Figure (VI.7) :structure de bande de $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ .....	73.



## INTRODUCTION GENERALE

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

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et électroniques de matériaux à base de cuivre en utilisant la méthode (LMTO). Parmi ces méthodes de calcul numérique, les méthodes *ab-initio* qui ont prouvé leur efficacité dans ce domaine. En effet, les résultats obtenus sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreux et ont donné un accord très satisfaisant avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) est l'une des plus utilisées actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). De ce fait il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés structurales et électroniques des alliages I-VII par une des méthodes *ab initio*, la méthode Linéaire Muffin Tin Orbitale qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Notre travail est organisé en quatre chapitres.

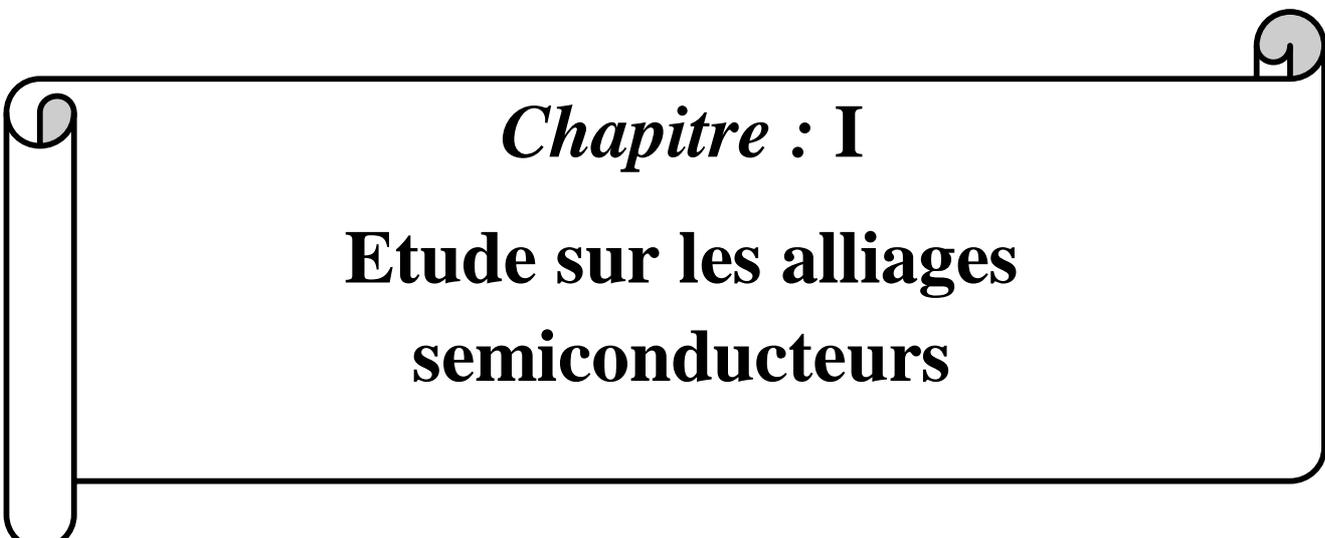
Dans le premier chapitre, nous présentons des définitions des alliages que nous allons travailler sur et leurs applications.



Le deuxième chapitre traite d'une manière plus ou moins détaillée la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Dans le troisième chapitre, nous détaillons la méthode FP-LMTO.

Le quatrième chapitre contient nos résultats avec leurs interprétations et nous avons terminé ce mémoire par une conclusion.



*Chapitre : I*

**Etude sur les alliages  
semiconducteurs**

### **Introduction :**

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...)[1]. La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs etc.....) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux .Il fut un temps ou le mot alliage était uniquement réservé aux métaux [2], pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux notamment la céramique et les polymères.

Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs [3], il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la micro-électronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues ont contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs qui font l'objet dans ce chapitre en se basant sur les alliages semi-conducteurs I-VII[4].

### **I.1. L'intérêt des semi-conducteurs :**

L'électronique est devenue l'industrie la plus importante au niveau mondial. Cette industrie est générée par la production de composants semi-conducteurs, ses composants sont devenus partie intégrante de notre vie quotidienne. On les trouve dans les ordinateurs, les systèmes de télécommunication les automobiles, les trains, les cartes de banque.

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19<sup>ème</sup> siècle. au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques ,mais d'autres comme l'arséniure de gallium GaAs (IIIIV) sont composés d'atomes d'éléments différents :Ga(III) et As(V). la composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs.

L'existence des semi-conducteurs présentant une large gamme de propriétés physique déterminé leur mise en œuvre pour l'élaboration d'un nombre toujours croissant de dispositifs électrique.

Les diodes à semi-conducteurs permettent de redresser des courants dont l'intensité va de quelque milli ampère des milliers d'ampères depuis les fréquences industrielles jusqu'aux U.H.F, sous des tensions allant de deuxième de volt à des certains de volts.

Les transistors sont utilisés dans les amplificateurs et les générateurs fonctionnant dans une gamme de fréquence de plus large. On arrive à réaliser des détecteurs de rayonnement de particules.

### **I.2. Conducteur-Isolants-Semi-conducteurs :**

#### **Conducteurs :**

Un conducteur est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent le courant.

#### **Isolants :**

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant.

#### **Semi-conducteur :**

Compte tenu de toutes ces observation on peut donner la définition suivantes des semi-conducteurs « les semi-conducteur : 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 : températures éclairément, intensité des champs électriques et magnétiques appliqués ».

### I.3. Diagramme de bandes d'énergie :

Pour les semi-conducteurs, les bandes d'énergie se décomposent en bande de valence (BV) et bande de conduction (BC) séparées par une bande interdite dite le " gap " [5]. La largeur de cette bande peut nous renseigner sur les propriétés électriques et optiques du semi-conducteur. À une température différente de 0 K, les porteurs de charges peuvent être des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence (Fig.1).

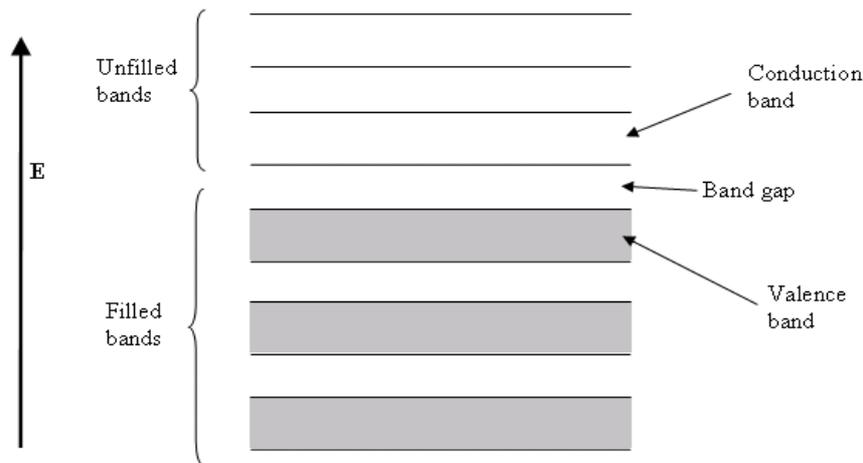


Figure.I.1. Schéma simplifié de la structure de bandes d'un semi-conducteur.

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

### I.4. Gap direct et gap indirect :

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

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de  $\vec{k}$  différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

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

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

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

### I.5. Propriétés optiques des semi-conducteurs :

Afin de caractériser les composants optoélectroniques à base de semi-conducteurs, il est important d'étudier la variation de la longueur d'onde incidente en fonction de l'énergie de la bande interdite. Cette variation est illustrée suivant la loi :

$$E = h\nu = \frac{h}{T} = \frac{hc}{\lambda}$$

Soit:  $\lambda(\mu m) = \frac{1.24}{E(eV)}$  (Eq.1)

Considérant l'effet d'un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  incident sur la surface d'un semiconducteur. Si la fréquence de la lumière est telle que  $h\nu < E_g$  le faisceau traversera le cristal sans atténuation. Par contre si  $h\nu > E_g$ , les photons peuvent être absorbés en excitant les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (Fig. 2). Les paires électron-trou liés créés sont appelés "excitons"[6]. La partie non absorbée du faisceau incident sera réfléchié et/ou transmise.

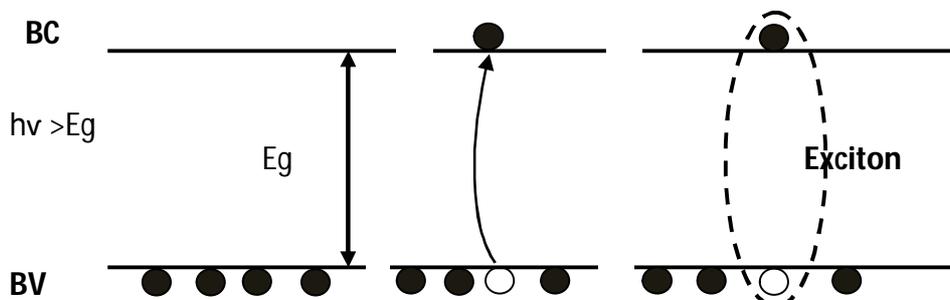


Figure.I.2. Création des excitons lors de l'absorption des photons d'énergie supérieure au gap du semi-conducteur.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

Un semi-conducteur à bande interdite indirecte comme le GaP, est un très mauvais émetteur de lumière et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique. En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point  $\vec{K} = \vec{0}$  est un très bon émetteur de lumière.

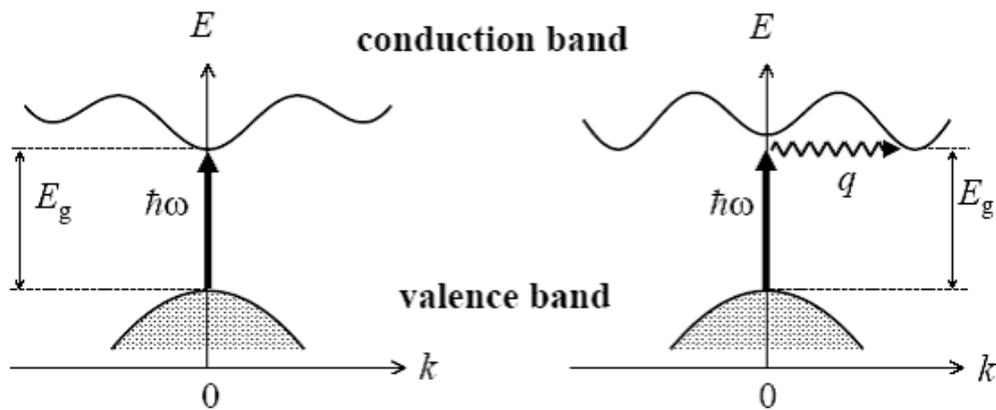


Figure.1.3. Schémas simplifier de structure de bandes directe (a) et indirecte (b).

### I.5.1.Excitons :

On appelle exciton une particule formée par un électron et un trou liés entre eux par une interaction coulombienne. Le mouvement des deux particules est corrélé par cette interaction et le couple peut se déplacer comme une seule entité à travers le cristal. Quand cette interaction est forte, comme dans les cristaux ioniques, l'exciton est appelé exciton de Frenkel[7]. Par contre dans la plupart des semi-conducteurs l'interaction coulombienne est faible et l'exciton est connu sous le nom d'exciton de Wannier. L'exciton peut se déplacer librement dans le cristal ou interagir avec les impuretés et les défauts du réseau qui peuvent le capturer, on parle dans ce cas d'exciton lié. Cette particule est responsable de l'apparition de pics d'absorption très intenses dans la bande interdite des matériaux semi-conducteurs.

### I.5.2. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement. Ce qui permet le passage d'un courant électrique. La conductivité électrique d'un semi-conducteur est essentiellement due aux porteurs de charge (électrons) dans la bande de conduction et aux (trous) créés dans la bande de valence sous l'effet des impuretés [8] ou par excitation des électrons dans la bande de conduction. Elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\sigma = \frac{n e^2 T_e}{m_e} + \frac{p e^2 T_t}{m_t} . \quad (\text{Eq.2})$$

Où :

$n$  : densité d'électron dans la bande de conduction.

$T_e$  : le temps de relaxations des électrons dans cette bande.

$m_e$ : masse effective d'électron.

$P, T_t, m_t$  représente les mêmes grandeurs correspondantes pour les trous dans la bande de valence .

En générale la conductivité électrique dépend de la température, et de la forme d'irradiation [9]. La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électron ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble . Cette propriété est de base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne : diodes, transistors,....etc.

### I.5.3. Conductivité thermique :

La conductivité thermique est aussi un paramètre important qui peut caractériser les semi-conducteurs. C'est une grandeur physique qui caractérise le comportement des matériaux lors du transfert thermique des porteurs de charges par conduction. Elle représente la capacité du matériau à transférer une énergie thermique (quantité de chaleur) par unité de temps et par unité de surface sous un gradient de température.

## I.6. Etude sur les alliages semi-conducteurs :

### I.6.1. Classification des alliages :

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants :

-Alliages binaire de la forme  $A^N B^{8-N}$  .

Lorsque les éléments binaires  $A^N B^{8-N}$  et  $A^N C^{8-N}$  sont associés, l'alliage formé peut être soit :

-Alliage ternaire anionique :  $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$  .

-Alliage ternaire cationique :  $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-1}$  .

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stochiometrique  $x$ .

Cependant, il existe également un autre type d'alliage semi-conducteurs il s'agit des matériaux "quaternaires". ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composé binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques :  $x$  et  $y$ .

Un intérêt a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes :

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme  $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

Les solutions triangulaires : dans cette classe .deux cas se présentent, les solutions purement an--ioniques :  $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$  . Et les solutions purement cationiques  $A_x^N B_x^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$  .

## I.7. Propriétés électronique :

### I.7.1. Constante du réseau de l'alliage ternaire :

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Végard à l'exception de certains alliages ou de très petites déviations ont été observées [10]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et AB) formant l'alliage.

Notons  $a(x)$  : la constante du réseau de l'alliage et  $a(AC)$ ,  $a(BC)$  : les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = x \cdot a(AC) + (1-x) \cdot a(BC) \quad (\text{Eq.3})$$

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul.

### **I.7.2. Gaps d'énergie de l'alliage $A_xB_{1-x}C$ :**

Il existe une grande quantité de données expérimentales sur la structure de bande des alliages semi-conducteurs ; mais pratiquement il n'y a que deux approches théoriques expliquant ces données.

Le modèle diélectrique a été utilisé par Van Vechten et Bergstresser (1970) [10] pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages ; tandis que Jones et Lettington (1969) [11], et Richardson (1971, 1973) [12-13] ont développé un modèle de calcul de la structure de bandes pour alliages en utilisant la méthode du pseudo-potentiel.

Un grand intérêt a été accordé aux énergies de la bande interdite des alliages, est très spécialement au gap direct  $E_{\Gamma\Gamma}$  ; ceci en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques.

La transition  $E_{\Gamma\Gamma}$  a lieu au centre de la zone de Brillouin.

Contrairement à la tendance de la constante du réseau  $a(x)$  qui est une moyenne pondérée  $\bar{a}(x)$  on constate que les gaps d'énergies deviennent considérablement de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants.

$$- \bar{E}_g(x) = x \cdot E(AC) + (1-x) \cdot E(BC) \quad (\text{Eq.4})$$

E-n effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie  $E_g(x)$  peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante :

$$\bar{E}_g(x) = \bar{E}_g(x) - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (\text{Eq.5})$$

Où  $b$  est la paramètre de courbure optique.

Les équations (4) et (5) montrent que  $E_g(x)$  atteint un extremum à la concentration,

$$X_m = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\Delta E}{b} \right] \quad (\text{Eq.6})$$

$$\text{Où : } \Delta E = E(BC) - E(AC) \quad (\text{Eq.7})$$

Correspond à une valeur de l'énergie :

$$E_g(X_m) = \frac{E(BC) + E(AC)}{2} + \frac{\Delta E^2}{2b} - \frac{b}{4} \quad (\text{Eq.8})$$

L'extremum apparait au point  $X_m \approx \frac{1}{2}$

Le paramètre de courbure optique  $b$  des gaps d'énergies est généralement positif [14-15] sauf quelques exceptions pour quelques alliages où on le trouve négatif [16].

Il est utile de séparer les paramètres de courbures observés  $b_{\text{exp}}$  en une sommation d'une contribution intrinsèque notée  $b_I$  dues aux effets périodiques et une seconde contribution extrinsèque due aux effets aperiodiques [10], d'où on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$b_{\text{exp}} = b_I + b_{II} \quad (\text{Eq.9})$$

La contribution de l'ordre  $b_I$  a été décrite largement par les modèles empiriques de la VCA [17], tandis que la contribution  $b_{II}$  a été évaluée par la théorie des perturbations du second ordre [18] ou par la différence  $b_{II} \cong b_{\text{cpA}} - b_{\text{vca}}$  est le paramètre de courbure obtenu par l'approximation du potentiel cohérent incluant l'effet du désordre compositionnel et celui obtenu par le calcul de la VCA ( $b_I = b_{\text{vca}}$ ). Les résultats de calculs de la méthode de deux bandes diélectriques couplées avec la VCA de Van-Vechten et Berg stressé (VCA-D2BM) [10], ont montré que les effets de la VCA ( $b_I$ ) pour les alliages  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  sont faibles.

Van-Vechten et ses collaborateurs [11] ont déterminés les paramètres de courbures de plusieurs alliages ternaires III-V. ils ont appliqué la formule suivante pour un alliage  $\text{MF}_x\text{G}_{1-x}$  le paramètre de courbure  $b_{II}$  extrinsèque est donné par :

$$b_{II} = \frac{c_{FG}^2}{A} \quad (\text{Eq.10})$$

$C_{FG}$  est la différence d'électronégativité entre les éléments F et G.

A est la largeur de bande appropriée (paramètre ajusté à l'expression

Avec :

$$C_{FG} = b_s \cdot e^2 \cdot z \cdot \left( \frac{1}{r_F} - \frac{1}{r_G} \right) \exp(-k_s \cdot R_s) \quad (\text{Eq. 11})$$

Où :

Z est le nombre de valence des ions intersubstitués F et G.

$b \cdot \exp(-k_s \cdot R_s)$  est la fonction de thomas-fermi modifiée

Van Vechten[11] et Berg stresser, ont interprété  $C_{FG}$  comme un potentiel du aux fluctuations des charges résultantes des positions aléatoire des ions F et G.

D'un autre coté, en utilisant la méthode du pseudo potentiel, Heine et ses collaborateurs, ont exprimé les gaps d'énergies des éléments constituant l'alliage en fonction des potentiels symétriques et antisymétriques et en appliquant l'équation 12, Hill et ses collaborateurs[19], ont donnée l'expression du paramètre de courbure b par :

$$b = \frac{a^2}{2 \cdot \pi^2} [V_{AC(111)} - V_{BC(111)}]^2 \quad (\text{Eq. 12})$$

Cette expression n'est pas très utile, puisque le paramètre b dépend directement du potentiel utilisé.

Hill et ses collaborateurs [20] ont aussi donné une formule qui permet de calculer le paramètre de courbures

$$b = \frac{z \cdot e \cdot r_{AV}}{4 \cdot \pi \cdot e_0} \cdot \left( \frac{1}{r_F} - \frac{1}{r_G} \right)^2 \exp\left( \frac{1}{2} \cdot s \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{a \cdot \sqrt{3}}{4} \right) \quad (\text{Eq. 13})$$

avec :

$$r_{AV} = \frac{1}{2} (r_F + r_G)$$

$r_F$  et  $r_G$  : rayons covalents des éléments F et G

s : la constante d'écran.

Suivant Thomson et Woolley [20], le paramètre de courbure pour plusieurs alliages est donnée par :

$$b = 0,3 \left( \frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.14})$$

Avec  $E_{AC}$  et  $E_{BC}$  : sont respectivement les gaps d'énergie des éléments AC et BC.

Pour le calcul des paramètres de courbures des énergies  $E_{AC}$  et  $E_{BC}$  on peut utiliser les expressions suivantes [21]

$$b_{\Gamma X} = 1/2(b_0 + b_2) \quad (\text{Eq.15})$$

$$b_{\Gamma L} = 1/2(b_0 + b_1) \quad (\text{Eq.16})$$

Avec  $b_0$ ,  $b_1$  et  $b_2$  représentent respectivement les paramètres de courbures des gaps d'énergies  $E_{\Gamma\Gamma}$ ,  $E_1$  ( $E_{LL}$ ) et  $E_2$  ( $E_{xx}$ )

Les deux modèles théoriques utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux diffèrent l'un de l'autre par leurs conclusions. En effet, les calculs par la méthode du pseudo potentiel (EPM) sont basés sur son couplage avec l'approximation du cristal virtuel (VCA), et leurs succès reposent sur la validité de cette dernière ; tandis que Van Vechten et Berg stresser ont montré que le paramètre de courbure est du surtout au désordre chimique (compositionnel) dans les alliages [11].

Expérimentalement, le gap d'énergie peut être obtenu par des expériences d'électroréflexance ou bien par des mesures de photoluminescence.

### **I.8. Les propriétés structurales des alliages semi-conducteurs :**

#### **I.8.1. structure cristalline :**

Les semi-conducteurs III-V en particulier l'InP, l'InGaAsP forment un cristal avec un arrangement zinc blende, qui est une structure d'origine cubique, appartenant au groupe spatial F 43 m ou les atomes du réseau sont à liaisons tétraédrique. La maille élémentaire de cette structure est identiques à celle du diamant avec la seule différence est que chaque atome d'un élément donné est entouré tétraédriquement par quatre atomes de l'espèce opposée. De ce fait, les alliages cristallisant dans la structure zinc blende sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie et ainsi, ils sont capables de donner naissance aux effets piézo-électriques et autres effets dépendant de la symétrie polaire.

On note que cette structure présente un taux de compacité d'ordre 0.34 (taux de remplissage). Elle est donc considérée comme étant une structure ouverte. D'où la possibilité d'insertion d'atomes légers [22-23].

### I.8.2. Propriétés de liaisons :

La connaissance des propriétés structurales des alliages semi-conducteurs est d'importance fondamentale dans les calculs pour la prédiction et la connaissance de leurs propriétés. Par exemple la courbure du gap d'énergie est partiellement due au changement dans la longueur de la liaison [24]. Dans le but de connaître les microstructures des alliages semi-conducteurs, il est intéressant d'étudier au moins les longueurs des liaisons. Ces derniers peuvent être déterminées expérimentalement par la technique EXAFS (Extend x-ray-absorption fine structure), cette méthode a été appliquée pour plusieurs alliages ternaires  $In_{1-x}Ga_xAs$ ,  $GaAs_{1-x}P_x$  et InP dopé Ga ou As [25-26] .comme aussi pour les alliages quaternaires InGaAsP[26], InGaSbAs [27].

Toutes ces mesures ont montré que chaque liaison dans ces alliages a tendance à la préserver et ne dérive pas beaucoup de celle des composés binaires correspondant.

Plusieurs modèles théoriques ont été élaboré afin d'étudier les longueurs de liaisons dans les alliages ternaires III-V, tels que le modèle VFF (Valence Force Field)[29] est le schéma du pseudo potentiel [30-31]. Ces études théoriques ont été appliquées pour interpréter les résultats expérimentaux pour ces alliages.

Il existe plusieurs modèles pour étudier les propriétés de liaisons, on va présenter un modèle établi récemment basé sur le modèle BOM (Bond Orbital Model) [32] avec la théorie présentée par Y.Cai et ses collaborateurs [33].

### I.8.3. Longueurs de liaisons dans les alliages ternaires :

Dans l'alliage ternaire  $A_{x-1}B_xC$ , on note la longueur de liaison A-C par  $R_{BC:A}$  dans la limite dilué ( $x \rightarrow 1$ ) et B-C par  $R_{AC:B}$  dans la limite dilué ( $x \rightarrow 0$ ). Dans le but de décrire la structure locale autour des impuretés dans les semi-conducteurs, on introduit le paramètre de relaxation  $\varepsilon$  [30] qui est définie par :

$$\varepsilon(AC:B) = \frac{R_{AC:B} - R_{AC}^0}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0} \quad (\text{Eq.17})$$

Avec

$R_{AC}^o$  : est la longueur de liaison du composés AC

$$\varepsilon = \frac{R_{BC} - R_{BC:A}}{R_{BC}^o - R_{AC}^o} \quad (\text{Eq.18})$$

Les paramètres  $\varepsilon_{AC:B}$  et  $\varepsilon_{BC:A}$  donnent l'élévation relative de relaxation du proche voisin des atomes  $\hat{A}$  substitué par A dans le cristal BC Ainsi  $\varepsilon$  est un paramètre important pour la structure locale autour des impuretés dans les semi-conducteurs.

#### **I.8.4.Module de compression dans les alliages :**

Lorsque la distance interatomique augmente, le paramètre du réseau augmente, le module de compression diminue ce qui influe sur la dureté du cristal

Cas d'un alliage ternaire  $A_x B_{1-x} C$

Pour un alliage ternaire, on peut appliquée, l'interpolation linéaire pour la détermination du module de compression des alliages

$$B(A_x B_{1-x} C) = x \cdot B_{AC} + (1-x) \cdot B_{BC} \quad (\text{Eq.19})$$

#### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cristalline, les propriétés optiques et électriques des semiconducteurs d'une façon générale. Puis nous avons parlé sur les alliages ternaires du type  $A B_x C_{1-x}$  et les alliages binaires du type  $A^n B^{8-n}$ , leurs propriétés structurales (structure cristalline, propriétés de liaisons, longueur de liaison,...) ainsi les propriétés électroniques(constante du reseau,gaps ,...ect) .



*Chapitre : II*

*La théorie de la fonctionnelle De la  
densité [DFT]*

## Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- ✚ Les méthodes empiriques qui exigent des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- ✚ Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- ✚ les méthodes ab-initio (de premiers principes), dont les paramètres sont libres et basés seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons et eux mêmes et entre électrons et noyaux.

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltonien modèles (comme l'Hamiltonien de Hubbard ou l'Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les systèmes corrélés, tels que les manganites. Les paramètres en fait sont ajustés aux expériences ou parfois extraits à partir des calculs de premiers principes. Ces paramètres d'entrées aux Hamiltonien modèles sont introduits comme un point de départ pour des calculs compliqués dans les systèmes à N corps. Les méthodes de premiers principes visent à résoudre le problème compliqué des électrons se déplaçant dans un champ électrostatique dû aux noyaux. Comme une première approximation, les noyaux sont considérés fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régi par l'équation de Schrödinger. Premiers principes signifient que la seule information d'entrée exigée est les nombres atomiques des constituants du système. Dans beaucoup de cas les positions atomiques sont également données. Celles-ci sont obtenues à partir des mesures expérimentales. Deux méthodes principales sont utilisées à ce stade pour résoudre le problème électronique : Hartree-Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT en anglais).

## II . 1 . Approximation de Born-Oppenheimer :

Etant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [1]. A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permis de séparer les mouvements des électrons à ceux des noyaux. La fonction d'onde

totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls. L'hypothèse, considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations où l'accouplement du mouvement électronique à celui des noyaux est important comme dans la théorie de polarons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénère. Dans l'approximation adiabatique, l'Hamiltonien électronique est écrit comme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - r_I|} \right) \quad (\text{II} - 1)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de l'électron  $i$ , le deuxième est l'interaction coulombienne entre l'électron  $i$  et les électrons restants marqués  $j$  et finalement le dernier terme est le potentiel externe, dû aux noyaux.  $Z_I$  sont les nombres atomiques de noyaux aux positions  $\mathbf{R}_I$ . L'équation de Schrödinger pour le système électronique est alors écrite comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II} - 2)$$

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde à plusieurs électrons et  $E$  l'énergie du système électronique dans le potentiel externe. La présence de l'interaction électron-électron, cependant, rend le problème trop compliqué et d'autres approximations sont nécessaires pour le résoudre. La plupart de ces approximations visent à ramener le problème de  $N$  électrons agissant l'un sur l'autre à un problème de  $N$  quasi particules indépendantes dans un champ effectif. La fonction d'onde à  $N$  corps est alors écrite en termes de fonctions d'onde à une particule.

### II . 2 . Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom du champ moyen, consiste à réduire le problème de  $N$  électrons en interaction à un problème de  $N$  électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [2] la fonction d'onde à  $N$  corps  $\Psi(\mathbf{r})$  est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule  $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$  :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II} - 3)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[ -\nabla_i^2 + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 4)$$

Où dés maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg ( $\hbar = 2m = e^2 = 1$ ). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(r) = \int \frac{n_i(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II} - 5)$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H(r) = 4\pi n_i(r) \quad (\text{II} - 6)$$

et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (\text{II} - 7)$$

avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i(r) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ} |\psi_j(r)|^2 \quad (\text{II} - 8)$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron  $i$  sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ( $j \neq i$ ) dans la définition de  $n_i(\mathbf{r})$ . Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai  $n(\mathbf{r})$  et calculer le potentiel  $V^H(\mathbf{r})$  en

utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'onde et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continue avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson. La déficience principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont loines de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree  $\Psi(r)$  viole ce principe.

### II . 3 . Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [3] à construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [3], la fonction d'onde est écrit sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi e(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1)\psi_1(r_2\sigma_2)\dots\dots\dots\psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1)\psi_2(r_2\sigma_2)\dots\dots\dots\psi_2(r_N\sigma_N) \\ \dots\dots\dots \\ \psi_N(r_1\sigma_1)\psi_N(r_2\sigma_2)\dots\dots\dots\psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II} - 9)$$

Ou  $\mathbf{r}$  et  $\boldsymbol{\sigma}$  sont les variables de position et de spin de l'électron, respectivement. Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant L'énergie totale par rapport aux fonctions d'onde à un électron. Ce sont les Paramètres de la procédure variationnelle. Dans la pratique, les fonctions d'onde à une particule sont souvent écrites comme développements en termes d'orbitales Gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients De ces développements. Nous sommes alors mènes à

## La théorie de la fonctionnelle De la densité [DFT]

résoudre encore une équation D'onde à un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[ -\Delta_i + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) + V_i^x(r) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 10)$$

Ou  $V_i^H(r)$  et  $V_i^{ext}(r)$  sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme  $V_i^x(r)$  est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  comme suit :

$$V_i^x(r) \psi_i(r) = - \sum_j \delta_{\alpha\beta} \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r)}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II} - 11)$$

Ce potentiel disparaît pour des électrons avec des spins antiparallèles. C'est un opérateur intégral non local qui rend l'équation de HF très difficile à résoudre. Le terme d'échange de Fock est dû à la nature que les électrons sont des fermions et est donc purement quantique bien qu'il provienne réellement de l'interaction

électrostatique entre les électrons. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [4], ou une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixtes. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant ou des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [5] pour résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation dite  $X\alpha$  le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité  $n(r)$  :

$$V_x(r) = -6\alpha \left[ \frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{II} - 12)$$

Ou  $\alpha$  est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés aux ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle a devenue populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

### II . 4 . Théorie de la fonctionnelle de densité :

La quantité fondamentale dans la théorie de Hartree et de Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Il y a une alternative, cependant, qui se consiste à utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale pour résoudre le problème électronique. L'approximation de Thomas-Fermi était la première tentative à introduire la densité comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Dans cette approximation les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions mutuelles sont décrites seulement par le terme de Hartree . L'énergie cinétique est écrite en tant que fonctionnelle de la densité électronique.

Cependant, elle mène aux résultats qui n'ont pas une réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau d'un atome, affaiblissement lent de la charge loin du noyau, absence de la liaison chimique et de ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression trop simplifiée pour la fonctionnelle énergie cinétique en termes de densité électronique. Le concept d'utiliser la densité comme quantité fondamentale plus tard a été formulé rigoureusement par Hohenberg et Kohn qui ont créé les bases de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT en anglais). En DFT toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons sont exprimées en tant que fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn [6] ont formulé deux théorèmes de base du DFT : Pour un système de N électrons en interaction avec un état fondamental non dégénéré

## La théorie de la fonctionnelle De la densité [DFT]

---

1. Le potentiel externe  $V^{ext}$  est déterminé uniquement par la densité électronique  $n(r)$  de l'état fondamental, avec une constante additive.
2. L'énergie totale du système est minimisée par la densité électronique  $n(r)$  de l'état fondamental.

Le premier des deux théorèmes est la conséquence que la connaissance de la densité d'état fondamental  $n(r)$  détermine complètement le Hamiltonien du système.

Ce dernier étant fixe par le potentiel qui est lui-même fixé par la densité. Une fois l'Hamiltonien est connu, toutes les propriétés de l'état fondamental sont complètement déterminées. Le théorème réduit ainsi le problème de  $N$  électrons à la détermination d'une fonction à trois variables, c-à-d, la densité  $n(r)$ .

Le deuxième théorème permet à déterminer la densité de l'état fondamental par la minimisation de la fonctionnelle énergie, qui est tout simplement le principe variationnel. L'énergie totale d'un système électronique en interaction dans un potentiel  $V^{ext}$  externe est écrite sous la forme :

$$E[n] = F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II} - 13)$$

Où

$$F[n] = T[n] + V^{ee}[n] \quad (\text{II} - 14)$$

est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme  $T[n]$ , étant l'énergie cinétique et le second terme,  $V^{ee}[n]$ , la répulsion coulombienne.

La fonctionnelle  $F[n]$  est universelle et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour  $F[n]$ , elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles. En minimisant  $E[n]$  avec la contrainte

$$\int n(r)dr = N \quad (\text{II} - 15)$$

$N$  étant le nombre total d'électrons, donne l'énergie totale et la densité  $n$  de l'état

## La théorie de la fonctionnelle De la densité [DFT]

---

fondamental . Malheureusement la fonctionnelle  $F$  n'est pas connue. Kohn et Sham [7] ont suggéré l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction.

Pour le système fictif la fonctionnelle  $F[\mathbf{n}]$  est alors :

$$F[\mathbf{n}] = T_0[\mathbf{n}] \quad (\text{II} - 16)$$

et sa fonctionnelle énergie est :

$$E [n ] = F [n ] + \int V^{eff} (r)n(r)dr \quad (\text{II} - 17)$$

Pour le systèmes original en interaction (Eq. II .14) la fonctionnelle  $F[\mathbf{n}]$  est écrite comme somme de l'énergie cinétique du système sans interaction et des termes additionnels dus aux interactions électron-électron :

$$F [n ] = T_0 [n ] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} drdr' + E_{xc} [n] \quad (\text{II} - 18)$$

Ceci définit la fonctionnelle échange et corrélation  $E^{xc}[\mathbf{n}]$  qui contient les interactions entre électrons non incluses dans le premier terme. Le deuxième terme du côté droit est le terme classique de Hartree  $V^H$ . La fonctionnelle énergie du système en interaction est maintenant :

$$\begin{aligned} E [n ] &= F [n ] + \int V^{ext} (r)n(r)dr \\ &= T_0 [n ] + \int n(r)[V^{ext} (r) + V^H (r)]dr + E_{xc} [n] \end{aligned} \quad (\text{II} - 19)$$

En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité, comme il est indiqué dans le deuxième théorème donne :

$$\frac{\delta E [n ]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0 [n ]}{\delta n(r)} + V^{ext} (r) + V^H (r) + \frac{\delta E_{xc} [n ]}{\delta n(r)} = \mu \quad (\text{II} - 20)$$

ou  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange qui assure que le nombre d'électrons est N.

L'application du principe variationnel au système sans interaction rapporte :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{eff}(r) = \mu \quad (\text{II} - 21)$$

En comparant les deux dernières équations, nous voyons que les deux systèmes sont identiques si nous avons :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II} - 22)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  est défini par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II} - 23)$$

Il suit alors, par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) à une particule :

$$H_{KS}\psi_i(r) = \left[ -\Delta_i + V_i^{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II} - 24)$$

du système fictif on peut déterminer la densité à une particule du système en interaction :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II} - 25)$$

C'est une simplification significative du problème de plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham sont semblables aux celles de Hartree que nous savons les résoudre d'une façon auto cohérente (self-consistante). Cependant, en principe les valeurs propres  $\epsilon_i$  et les vecteurs propres  $\psi_i$  ne devraient pas être considérés les excitations élémentaires et les fonctions d'onde à un électron du système réel. Ils correspondent au système auxiliaire et devraient donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à

résoudre le problème original. Cependant, les niveaux d'énergie de KS et ceux obtenus par des travaux expérimentaux sont souvent en bon accord pour des métaux et pour des systèmes où les corrélations sont petites ou modérées.

Dans le formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale  $\mathbf{E}[\mathbf{n}]$  de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int n(r)V_{xc}(r)dr + E_{xc}[n] \quad (\text{II} - 26)$$

ou les trois derniers termes sont des corrections pour le double compte dans la somme des valeurs propres. En traitant les énergies cinétiques et électrostatiques exactement on espère que la partie d'échange et de corrélation est seulement une petite contribution et son traitement approximatif plus tard devrait être un problème mineur. Tandis que c'est le cas dans beaucoup de systèmes, il y a d'autres qui sont corrélés ou il n'est plus possible d'ignorer les erreurs faites par l'approximation de l'échange et de corrélation.

## II . 5 . Approximation de la densité locale (LDA) :

Le formalisme de la DFT présenté jusqu'ici traite le problème d'un système d'électrons en interaction exactement. Cependant, la présence du terme d'échange et de corrélation qui est inconnu a besoin d'être approximé afin de résoudre les équations de la DFT. L'approximation la plus utilisée couramment pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA en anglais). Cette approximation est valide dans le cas où la densité de charge  $n(\mathbf{r})$  varie lentement en fonction de  $\mathbf{r}$ . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée, dans l'approximation LDA [8], par :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r))dr \quad (\text{II} - 27)$$

ou  $\epsilon_{xc}(n)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme en interaction de densité  $n$ .

L'énergie  $E_{xc}[n]$  peut être scindée en deux contributions :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (\text{II} - 28)$$

avec  $E_x[n]$  l'énergie d'échange et  $E_c[n]$  l'énergie de corrélation.

## ✚ Gaz homogène d'électrons

Les systèmes simples jouent un rôle très important dans la science. Par exemple, l'atome d'hydrogène est un paradigme pour toute la physique atomique. De la même manière le gaz homogène d'électrons [9] est un paradigme pour la physique de l'état solide et également pour la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce système, la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  est uniforme ou constante dans tout l'espace, et le nombre d'électrons est ainsi infini. La charge négative des électrons est neutralisée par un fond rigide, positif et uniforme. Nous pourrions imaginer créer un tel système près, en commençant par un métal simple, considéré comme cristal parfait formé par des électrons de valence et des ions, et puis séparer les électrons hors les ions pour faire le fond uniforme de charge positive. En fait le sodium est un bon exemple de gaz homogène d'électrons. Dans la suite, on va donner les différentes expressions des énergies , cinétique, d'échange et de corrélation pour un gaz d'électrons de densité uniforme  $n$ .

## ✚ Energie cinétique :

Soit  $N = nV$  le nombre d'électrons dans un cube de volume  $V$ . Ces électrons occupent les  $N$  basses orbitales de Kohn et Sham, c-à-d, ceux pour lesquelles  $k < k_F$  :

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk 4\pi k^2 = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (\text{II} - 29)$$

ou  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi. Il est clair que :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (\text{II} - 30)$$

avec  $r_s$  le rayon de Seitz, c'est le rayon de la sphère qui contient un électron au moyenne.

L'énergie cinétique est donc :

$$t(n) = \frac{3}{5} \frac{k_F^2}{2} = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3}{10} \frac{(9\pi/4)^{2/3}}{r_s^2} \quad (\text{II} - 31)$$

## 🚧 Energie d'échange :

L'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons est donnée par :

$$e_x(n) = -\frac{3}{4\pi} k_F = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi} \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \quad (\text{II} - 32)$$

## 🚧 Energie de corrélation :

Les expressions analytiques exactes pour l'énergie de corrélation par électron  $e_c(n)$  d'un gaz homogène, sont connues seulement dans les limites extrêmes.

A haute densité ( $r_s \longrightarrow 0$ ) :

$$e_c(n) = c_0 \ln r_s - c_1 + c_2 r_s \ln r_s - c_3 r_s + \dots \quad (\text{II} - 33)$$

déterminée par la théorie des perturbations de  $N$  corps [10]. Les deux constantes positives  $c_0 = 0.031091$  [10] et  $c_1 = 0.046644$  [11] sont connues.

A faible densité ( $r_s \longrightarrow \infty$ ) : l'énergie de corrélation est [12] ;

$$e_c(n) \rightarrow -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{II} - 34)$$

Les constantes  $d_0 = -9/10$  et  $d_1$  peuvent être estimées par l'énergie électrostatique de Madelung et l'énergie de vibration au zéro absolu respectivement.

Une expression qui englobe les deux limites (II . 33) et (II .34) est [13] :

$$e_c(n) = -2c_0 (1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[ 1 + \frac{1}{2c_0 (\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (\text{II} - 35)$$

Avec :

$$\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp \left( -\frac{c_1}{2c_0} \right) \quad (\text{II} - 36)$$

$$\beta_2 = 2c_0\beta_1^2 \quad (\text{II} - 37)$$

Les coefficients  $\alpha_1 = 0.21370$ ,  $\beta_3 = 1.6382$ , et  $\beta_4 = 0.49294$  sont trouvés par ajustement des énergies de corrélation aux estimations exactes de Monte Carlo quantique [14] pour  $r_s = 2, 5, 10, 20, 50$  et  $100$ .

## II . 6 . LSDA

La généralisation de la LDA aux systèmes à spin polarisé est connue sous le nom d'approximation de densité de spin locale (LSDA) :

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est composée de deux types de densités,  $n\uparrow(\mathbf{r})$ (up) et  $n\downarrow(\mathbf{r})$ (down)

$$n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) + n\downarrow(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 38)$$

Dans le cas du théorème généralisé de Hohenberg-Kohn, l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E[n\uparrow(\mathbf{r}), n\downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 39)$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation suivante :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_{ei}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 40)$$

Avec

- $T_S[n(\mathbf{r})]$  : l'énergie cinétique d'une particule unique
- $E_{ei}[n(\mathbf{r})]$  : l'énergie d'interaction électronique (de nature coulombienne)
- $E_{ii}[n(\mathbf{r})]$ : l'énergie d'interaction ion-ion
- $E_H[n(\mathbf{r})]$  : l'énergie de Hartree
- $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ : l'énergie d'échange et de corrélation

Les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre  $T_S$  et  $E_{xc}$  deviennent fonctionnelles de deux types de densités.

## La théorie de la fonctionnelle De la densité [DFT]

---

$$E[n\uparrow, n\downarrow] = (T_S + E_{xc}) (n\uparrow, n\downarrow) + (E_{ei} + E_H + E_{ii}) [n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 41)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$[T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc,\sigma}(\mathbf{r})] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 42)$$

$\sigma$  est l'indice de spin et,

$$n_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II} - 43)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{xc,\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})}{\delta n_{\sigma}(r)} \quad (\text{II} - 44)$$

avec l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) d^3 r \quad (\text{II} - 45)$$

Alors l'énergie totale devient :

$$E = E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \sum_{occ} \varepsilon_i \int n(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})] d^3 r \quad (\text{II} - 46)$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (\text{II} - 47)$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène toujours à la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarisés.

**II . 7 . La self-consistance dans le calculs de la DFT :**

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II – 43) et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i \quad (\text{II} - 48)$$

$\alpha$  : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [15], figure (II - 1).

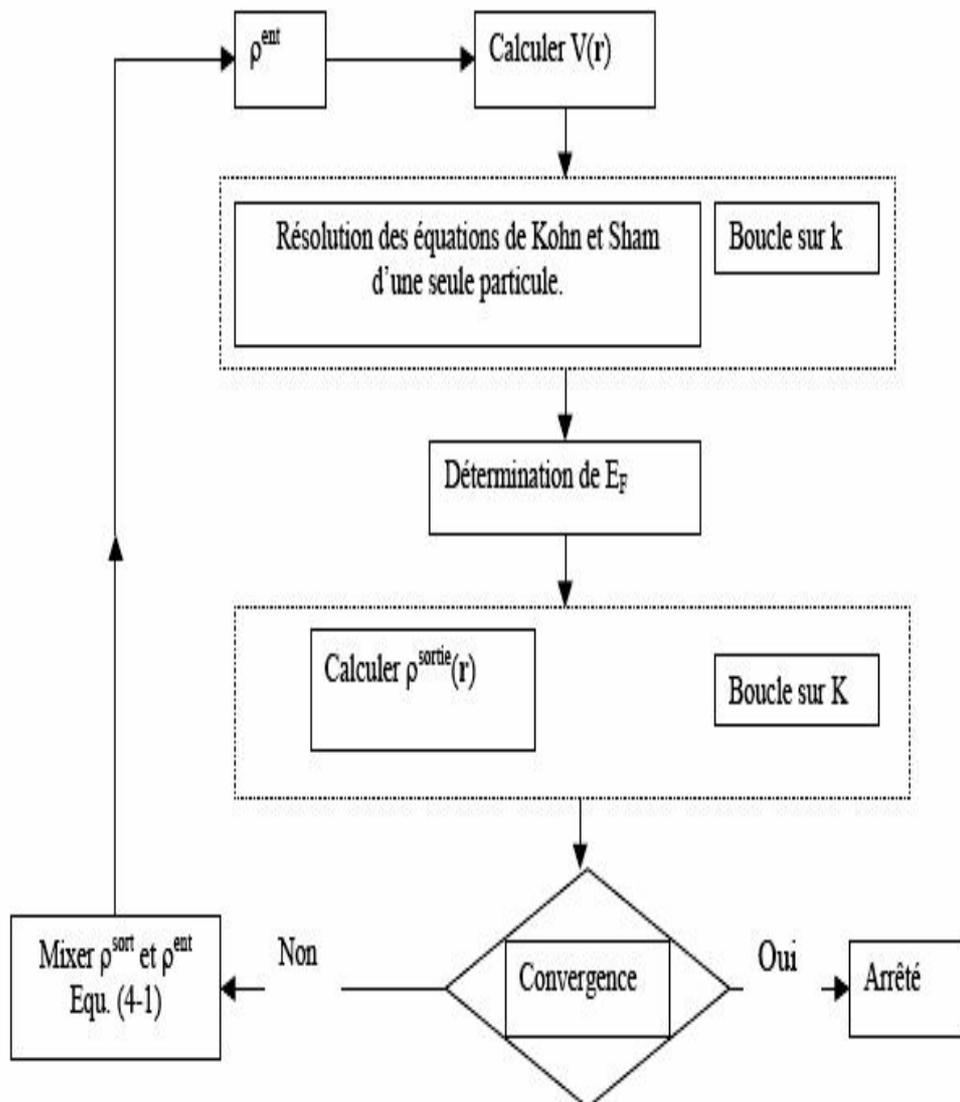
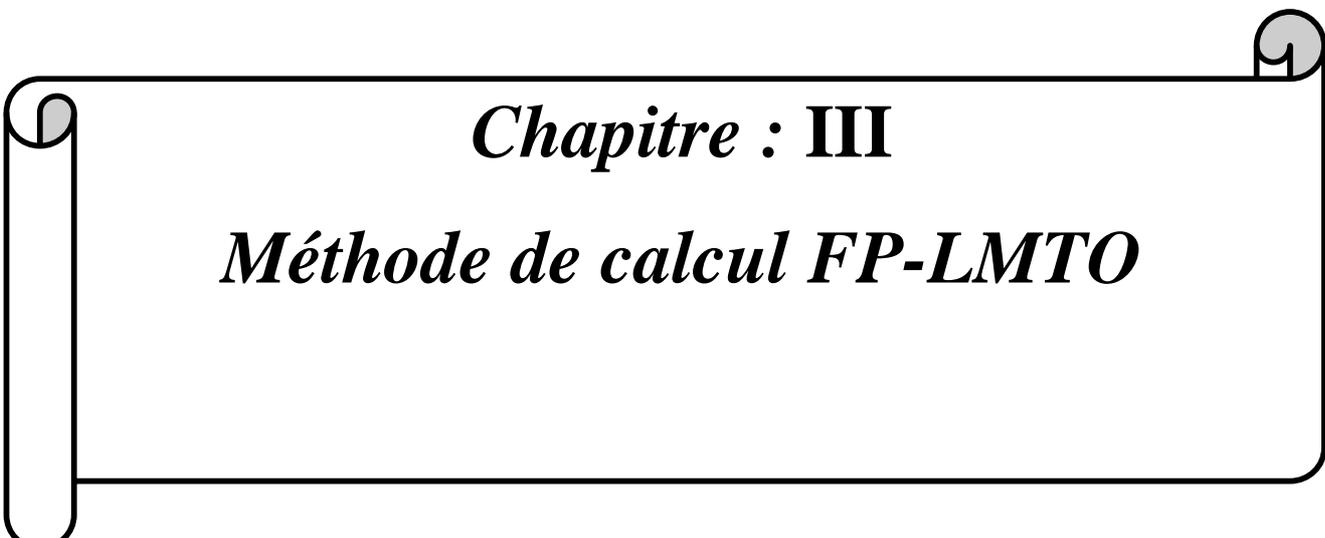


Figure II - 1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.



*Chapitre : III*

*Méthode de calcul FP-LMTO*

### III . 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 densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

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

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO) l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple **Methfessel** [2] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, **Savrasov** a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles. De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO).

### III . 1 . Instructions de base :

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

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

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

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

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

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

et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \left( \langle \chi_{Lk'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle \right) A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{III} - 5)$$

### III . 2 . Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{int}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

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

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $k_v^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO

pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

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

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

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

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

### III . 3 . Sphères Muffin-tin :

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

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

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

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

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 :

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

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  $\phi_{\nu}$  et  $\dot{\phi}_{\nu}$  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 :

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

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

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

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III} - 12)$$

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

Ou ;

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 14)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 15)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 16)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 17)$$

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

$$\int_0^{S\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r^2 dr = W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau}^* \right\} = 1 \quad (\text{III} - 18)$$

$$\int_0^{S\tau} \phi_{\nu lk\tau}^*(r) \phi_{\nu lk\tau}(r) r^2 dr = 0 \quad (\text{III} - 19)$$

### III . 4 . Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles  $\Omega_{\text{int}}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est

substituée par une fonction lisse pour  $r < R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{kRL}^k$

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

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

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

La fonction de Hankel considérée est  $H_{kl}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$  d'énergie  $k^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction  $H_{kl}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{l-2}$  pour des grandes valeurs de  $k$ . La partie divergente de  $H_{kl}(r)$  doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère  $s$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [3], la fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{kL}$  et la dérivée de son énergie  $\dot{J}_{kl}$  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 a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [4]. 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 [5]. Par contre S. Savrasov [6] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [7]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

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

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre  $a_l$  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  $\eta$ . Il est choisi de telle sorte qu'à  $r > s$  la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de  $l$

ainsi que du rayon de la sphère  $s$ . La solution  $\tilde{K}_{kl}(r)$  est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . La fonction  $\tilde{H}_{kl}(r)$  peut être calculer suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

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

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 :

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

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

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

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

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

### III . 5 . Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

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

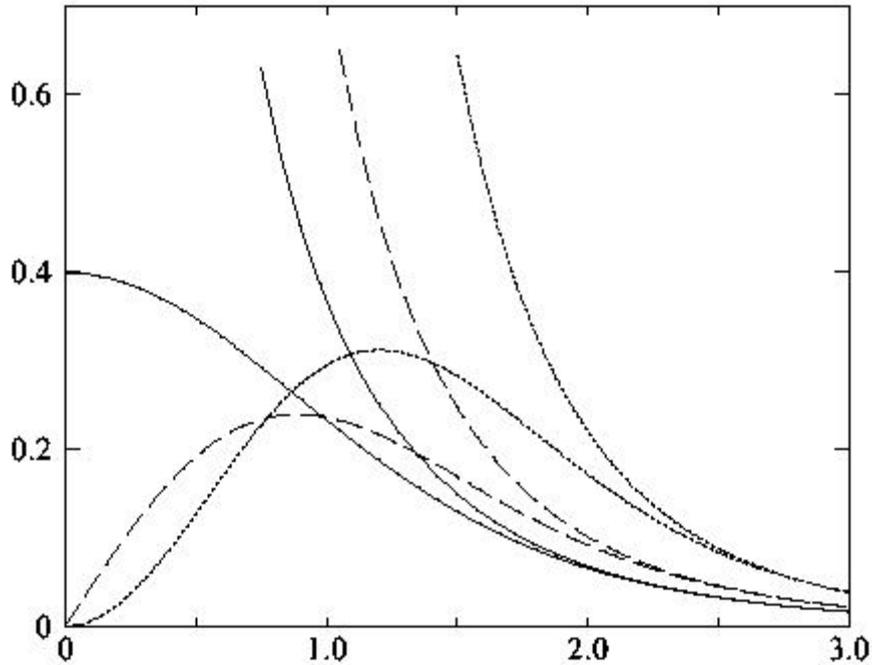
- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

### III . 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 [8,9] peut être prise de la figure (III.1). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $\exp(-ikr)$ , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif  $\epsilon = -k^2$ .

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $r^l$  près de  $r = 0$ . Une fois 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.



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

### III . 5 . 2 . Formalismes des fonctions de Hankel lissées :

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{III} - 25)$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{III} - 26)$$

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r) = C \exp(r/R_{sm}^2)$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . Pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante  $r$  pour  $r \rightarrow 0$ . Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états  $s$ ,  $p$ ,  $d$  etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $y(r) = r^L Y_L$  est un polynôme en  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , par exemple  $C(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivées partielles  $\partial_x$ ,  $\partial_y$  et  $\partial_z$  pour  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à  $g_0(r)$  donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre  $L$  sont  $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$  et satisfont l'équation différentielle :

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

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [9].

### III . 5 . 3 .Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

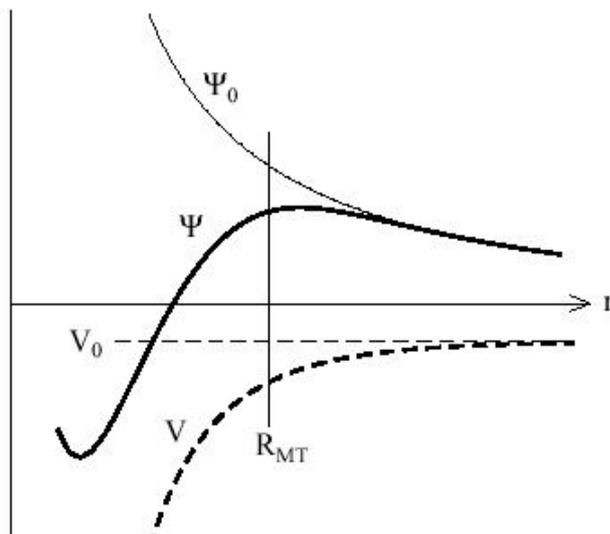
La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (III.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les

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

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

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



**Figure (III-2) :** la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant  $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale  $\Psi_0$  est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel  $V$  commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte  $\Psi$  se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

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

### **III . 6 . Augmentations dans la méthode :**

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées 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 [6], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés 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] a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

### III . 7 . Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

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

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

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{III} - 30)$$

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 l'espace  $MT$ . Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice  $O$  est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 31)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 32)$$

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 33)$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{\text{int}} \quad (\text{III} - 34)$$

### III . 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 supposé que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

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

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{III} - 36)$$

Où

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

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

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

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

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

### III . 9 . Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (III – 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.

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

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

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

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

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

### III . 10 . Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad (\text{III} - 42)$$

de la même manière pour le densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer le densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$ , en

utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 43)$$

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

$$T_{l'k'm'lkm}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\hat{g}^{-1}\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{III} - 44)$$

### III . 10 . 1 . Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur  $\tilde{\rho}^c$  est une superposition de densités atomiques  $\rho^c$  obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

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

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

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

### III . 11 . Harmoniques sphériques :

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

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

qui est orthonormalisée dans une sphère  $S$

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{III} - 48)$$

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

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

où

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

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

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

### III . 12 . Augmentation LAPW et LMTO :

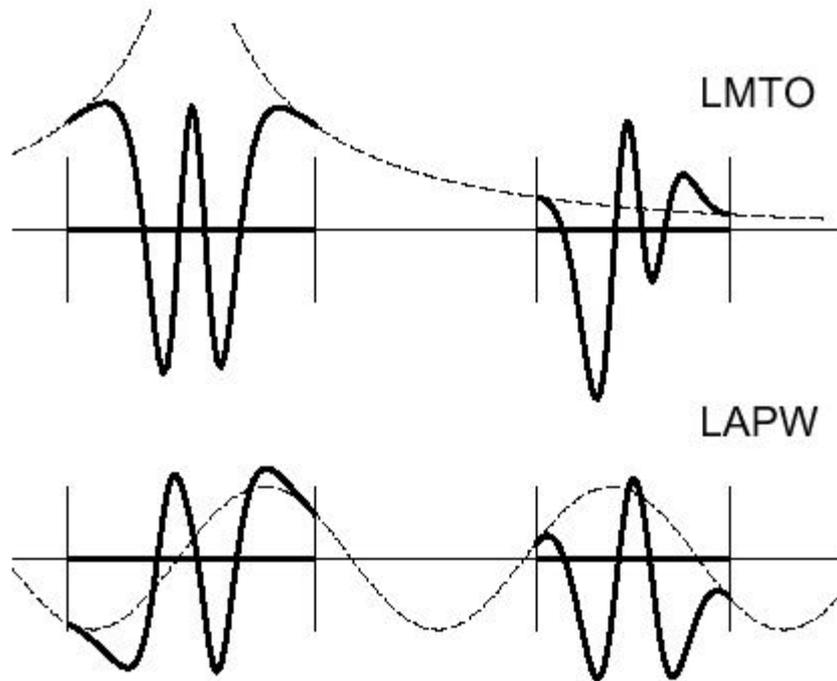
L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères.

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

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

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide »

$H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})$  se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini  $L=(l,m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (III.3).



**Figure (III.3)** : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

### III . 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 semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- ✚ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié 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.

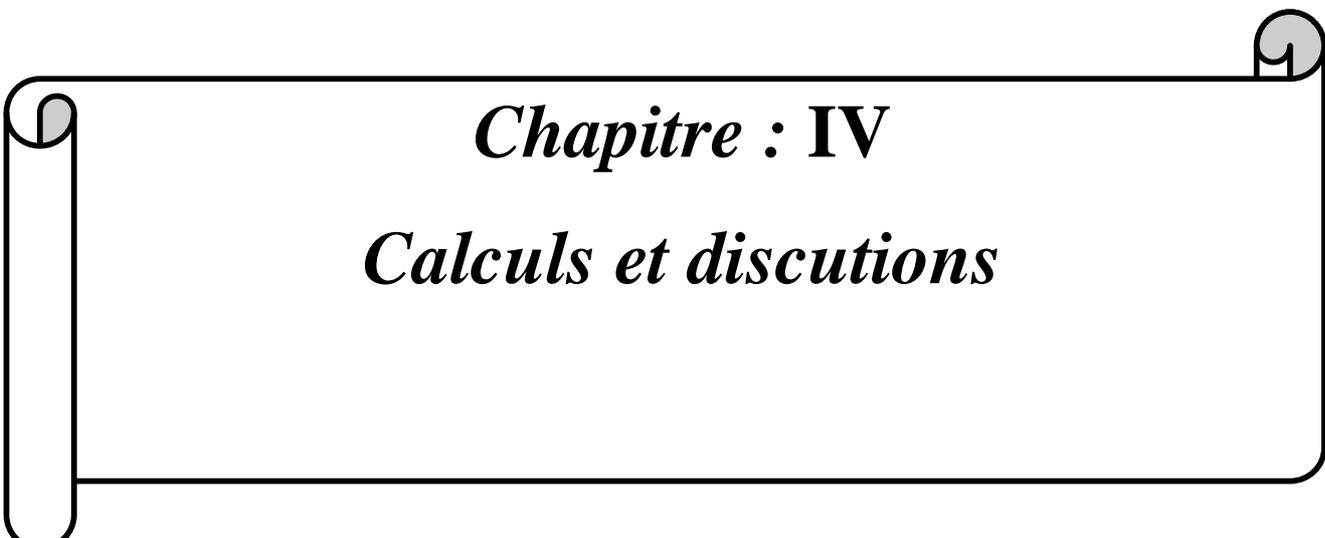
Parmi les caractéristiques partagés par la méthode LAPW sont :

- ✚ 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 fournis 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.



***Chapitre : IV***

***Calculs et discussions***

### Introduction :

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

Les halogénures de cuivre  $Cu_x$  ( $x=Cl, Br, I$ ) cristallisent dans la structure zinc blende.

Ils forment la dernière série des composés binaires du type  $A^N B^{N-8}$  avec 4 électrons de valence par atome. Les halogénures cuivreux (I-VII) sont caractérisés par un grand gap (3.4 eV) [3], une grande valeur de la séparation spin-orbite (négative dans le cas de CuCl) [4], et une forte conductivité ionique aux températures élevées [5]. Dans l'échelle de Phillips [6], les composés I-VII possèdent une ionicité  $f_i \sim 0.7$  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.

Dans ce travail, les propriétés structurales et électroniques du  $Cu_x$  ( $x=Cl, Br$ ) ont été déterminées par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) décrite dans le chapitre précédent ; basée sur l'approximation LDA issues de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le potentiel d'échange et de corrélation utilise ici est celui de **Perdew** et **Wang** [7].

Dans ce travail, nous avons utilisé des rayons muffin-tin  $R_{mt}$  de 2,17 Bohr et 2,26 Bohr et 2,30 Bohr respectivement, pour le cuivre, chlore et Brome. Nous avons traité les états  $Cu(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ ,  $Cl(1s^2 2s^2 2p^6)$  et  $Br(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$  comme étant des états de cœur, et les états  $Cu(3d^{10} 4s^1)$ ,  $Cl(3s^2 3p^5)$ ,  $Br(3d^{10} 4s^2 4p^5)$  comme étant des états de valence.

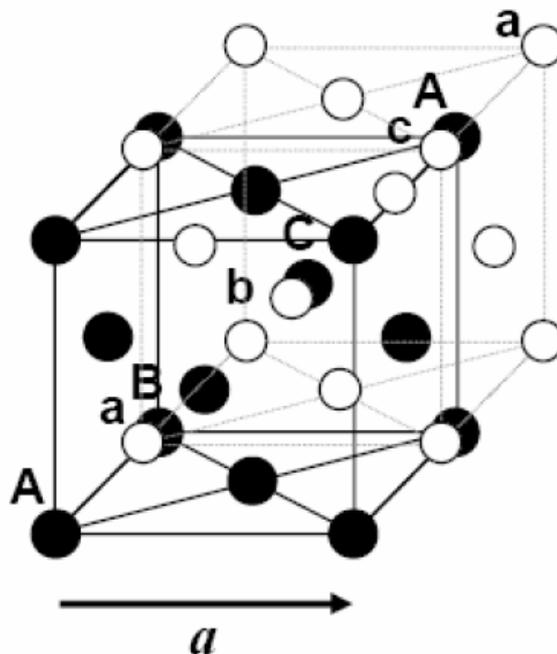
La densité de charge est représenté à l'intérieur des sphères muffin tin (MTS) par des harmoniques sphériques avec l'utilisation d'un ensemble de base 3k spd, les rayons (MTS) sont données pour chaque position atomique dans la région interstitielle, les fonctions de base s, p et d sont développées dans un nombre d'onde plane (NPLW) déterminer automatiquement par les énergies de coupures

## Résultats et discussions

Le  $Cux$  ( $x=Cl, Br$ ) cristallise dans la structure wurtzite, sa cellule unité est un hexagonal contenant 4 atomes positionnés à :  $Cu(1/3, 2/3, 0)a$ ,  $(2/3, 1/3, \eta/2)a$ , et  $x=(Cl, Br)(1/3, 2/3, \eta u)a$ , et  $(2/3, 1/3, \eta(u+0.5))a$  avec  $\eta = c/a$  et  $u$  est le paramètre qui représente l'emplacement de l'oxygène (Cl et Br) par rapport au cuivre (Cu). Le groupe spatial de cette structure est  $P6_3mc$ .

Ici dans notre calcul nous étudions la structure zinc blende (noté par B3), est un cubique à face centrées avec deux atomes par cellule unité positionnés à  $Cu(0, 0, 0)$  et  $x=(Cl, Br)(1/4, 1/4, 1/4)$  (voir figure), L'optimisation structurale du  $Cux$  ( $x=Cl, Br$ ) dans la phases « B3 » se fait en calculant l'énergie totale en fonction du volume

Les binaires  $CuCl$ ,  $CuBr$  se cristallisent dans le groupe d'espace  $F43m$  où la cellule unité est représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées décalées  $1/4$  de la diagonale principale de la maille, occupés l'un par les atomes cationiques, et les autres par les atomes d'anions, cette maille contient deux positions atomiques en  $(0,0,0)$  a et  $(1/4,1/4,1/4)$  a.



Représentation de structure ; zinc blende

### VI.1. Propriétés des matériaux massifs :

#### VI.1.1 Les propriétés structurales :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés structurales qui nous permettent d'avoir des informations sur les propriétés des matériaux.

Le calcul de l'énergie totale nous permet d'avoir les propriétés statiques d'équilibre, par exemple, le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée première  $B'$ .

Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique : le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

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

$$B = -V_0 \frac{\delta^2 E}{\delta V^2}$$

Où  $V_0$  est le volume d'équilibre,  $E$  est l'énergie. La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par l'équation d'état de Murnagan [8]:

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0' - 1} \quad (VI.1)$$

Où  $E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume à l'équilibre.  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par l'équation suivante :

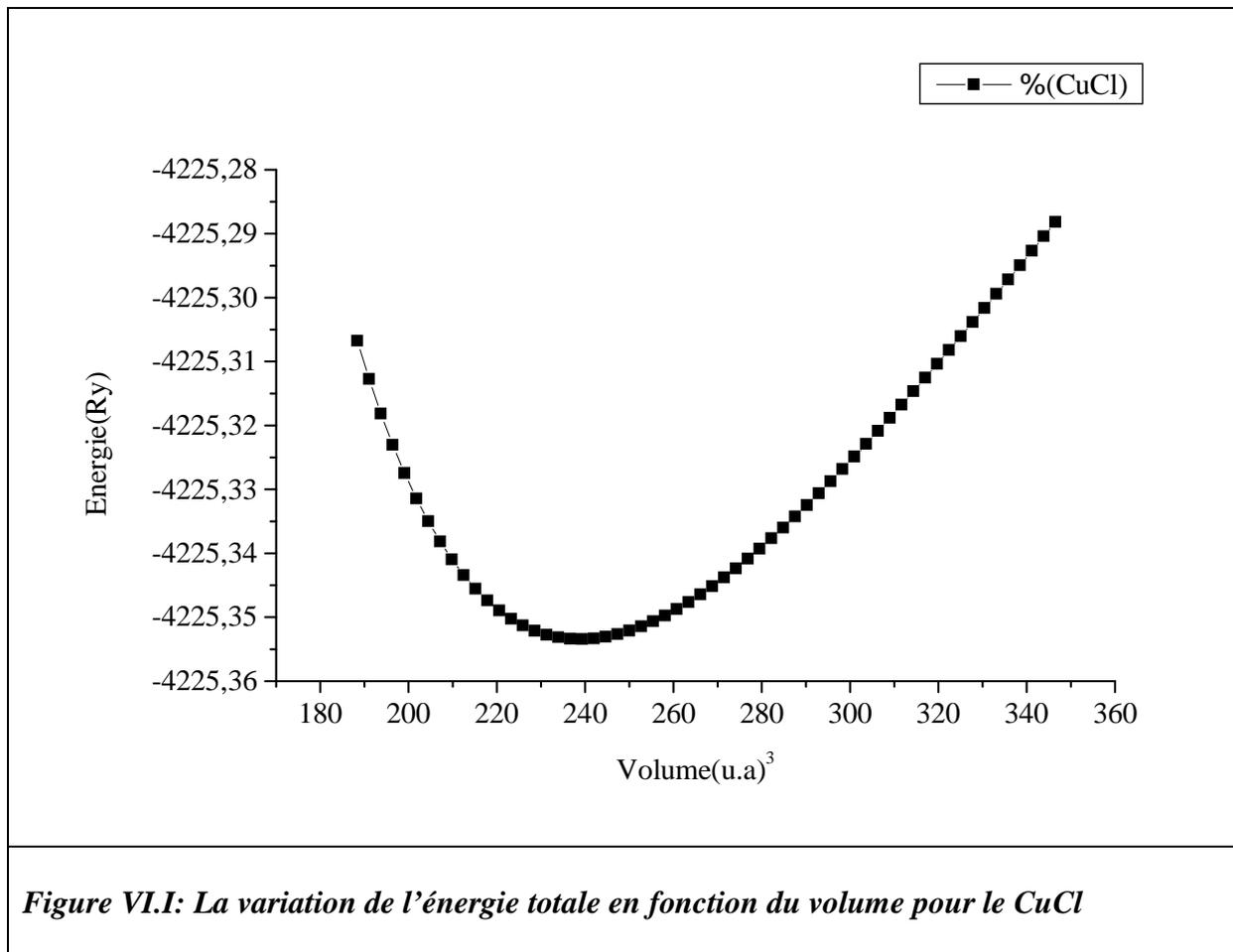
$$E(V) = E_0 + B'(B'-1) \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + B'(V - V_0) \quad (VI.2)$$

### VI.2. Propriétés structurales des halogénures cuivreux dans la structure zinc blende :

#### VI.2.1. Chlorure cuivreux CuCl :

La figure (VI.I) montre la variation de l'énergie totale de CuCl, calculée à partir des paramètres constitutifs cités sur le tableau (VI.1)' en fonction du volume de la maille[8].

Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'_0$ ) sont reportés dans le tableau (VI.I). Nous remarquons que nos résultats sont beaucoup plus proches des résultats expérimentaux que ceux calculés par les autres méthodes.



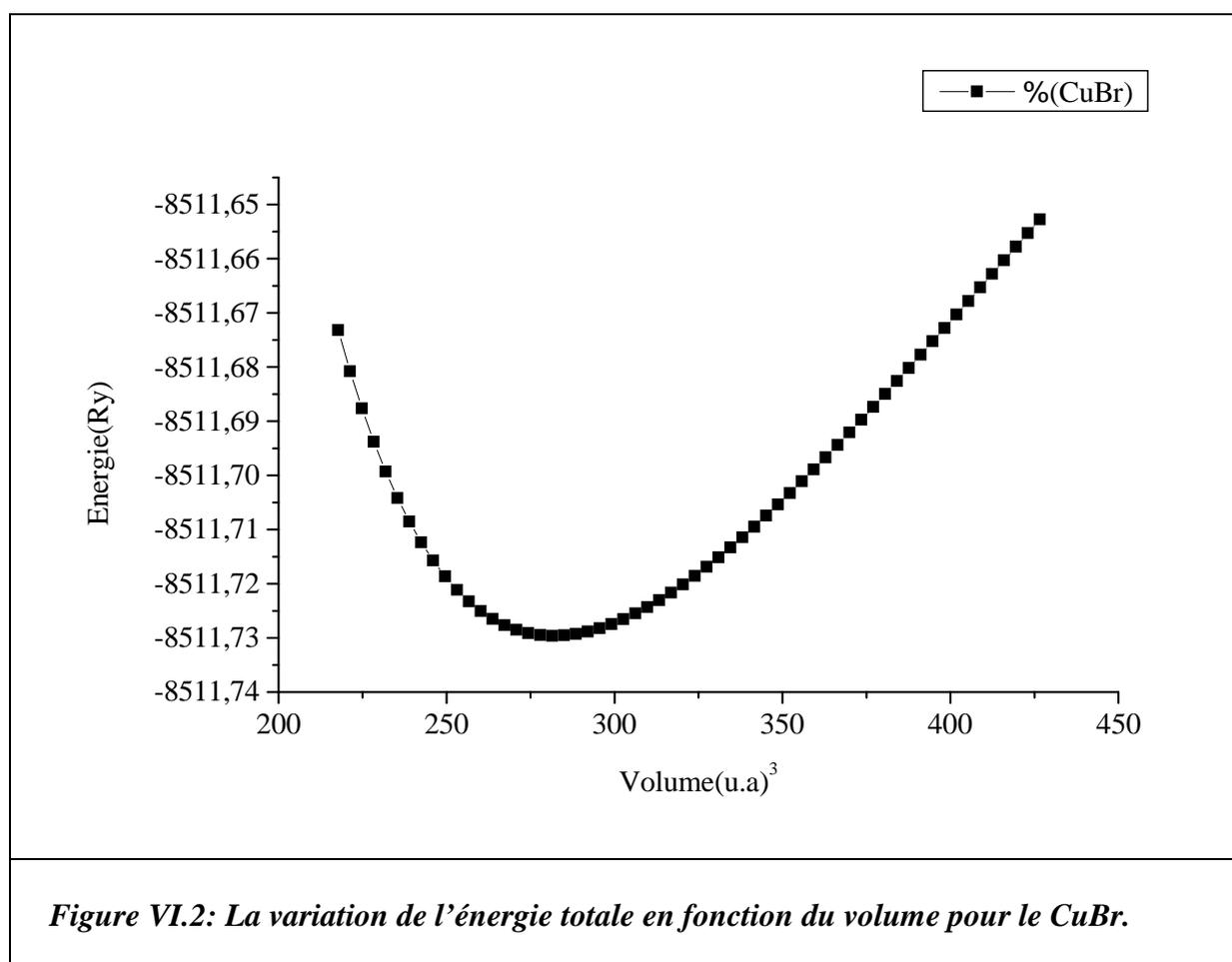
## Résultats et discussions

	a (Å)	B <sub>0</sub> (Mbar)	B <sub>0</sub> '
<b>Expériences</b>	5.45[10]	0,381[10]	4[10]
<b>Nos calculs</b>	5.2098	0,553	4.82
<b>Autre calculs</b>	5,27LAPW[9]	0,756LAPW[9]	4.6- 4.76 [9]
	5,343pseudo[9]	0,619pseudo[9]	

Tableau (VI.I) : Propriétés structurales de CuCl

### VI.2.2. Bromure cuivreux CuBr :

Le pas du réseau (Figure VI.2) est obtenu à partir de l'ajustement de la courbe de la figure (VI.2). Nous avons obtenu une valeur du pas du réseau à l'équilibre de 5.45, un module de rigidité de 0,469 Mbar (Tableau VI.2). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales que ceux calculés par les autres méthodes.



## Résultats et discussions

	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{Mbar})$	$B_0'$
<b>Expérience</b>	5,695[10]	0,44[10]	4,52[10]
<b>Nos calculs</b>	5.45	0,469	4,85
<b>Autre calculs</b>	5,689[11]	0,348[11]	10,35[11]

Tableau (VI.2) : *Propriétés structurales de CuBr.*

Dans les tableaux VI.1 et VI.2, nos résultats pour la structure zinc blende des deux binaires CuCl et CuBr sont comparés avec quelques données expérimentales et des calculs publiés récemment.

Si on compare nos valeurs trouvées avec d'autres calculs, et même avec les valeurs expérimentales [10], on trouve que leurs paramètres de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec nos résultats.

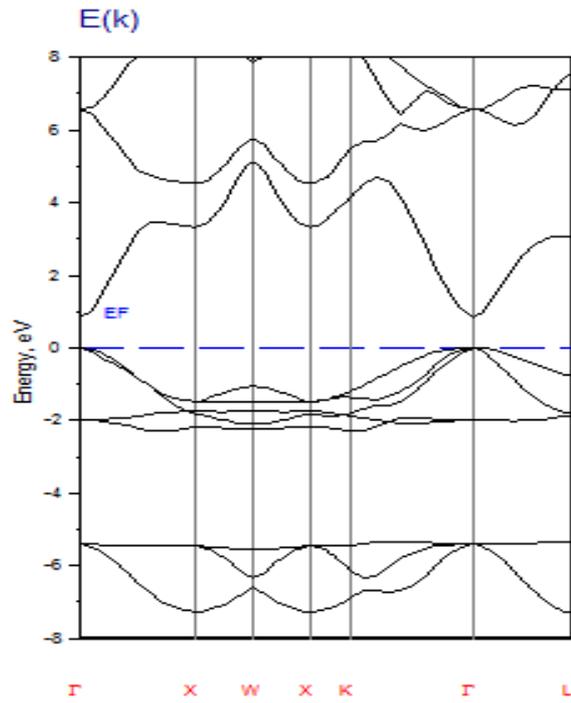
on remarque que les valeurs obtenues en utilisant la LDA sont sous-estimées pour la structure zinc blende .

### VI.3. Structure de bandes :

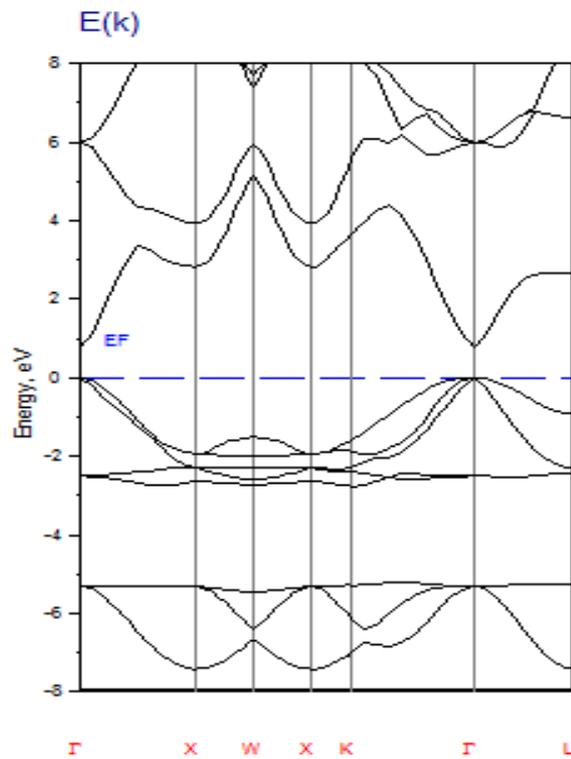
Les structures de bandes obtenues par la méthode FP-LMTO de CuCl, CuBr sont illustrées par les figures (VI.3), (VI.4) . La forme des courbes est la même pour les deux composé .

Les états  $3d$ -Cu sont traités comme étant des états de valence où un calcul avec les électrons  $d$  dans la bande de valence est nécessaire car ces derniers jouent un rôle important dans la description des bandes d'énergie qui sont fortement hybridées avec les états Cl-2p et Br-2p

Pour le CuCl et CuBr il y'a une hybridation considérable des orbitales de Cl-p , Br-p et les orbitales de Cu-3d. L'interaction entre les états p-Cl , p-Br et les états d-Cu résulte un niveau de répulsion, déplaçant le maximum de la bande de valence vers le haut. Ce couplage p-d tend à réduire la bande du gap comme il est connue pour les composés de nitrure [12] comme il va augmenter avec des petites différences d'énergie de p-d et il va y avoir un grand chevauchement entre les orbitales p-d.



**Figure VI.3:** structure de bande de CuCl.



**Figure VI.4 :**Structure de bande de CuBr.

## Résultats et discussions

Un récent calcul de bandes de CuCl a montré que la bande de valence la plus élevée est d'origine  $3d$  de Cu. en prenant la bande  $3p$  de Cl comme la bande de valence de CuCl on trouve que la théorie de Herman et Callaway sur les énergies inter bandes des semi-conducteurs du type blende est qualitativement bien vérifiée. Cet accord avec la théorie de Herman et Callaway permet de réinterpréter les spectres ultra-violetts des halogénures de cuivre; CuCl, et CuBr de façon cohérente et en accord satisfaisant avec le calcul de bandes pour CuCl. Sur cette base le schéma de bandes de CuBr sont présentés par analogie avec celui de CuCl précédemment calculé.

La référence zéro de l'énergie est le maximum de la bande de valence. Il se présente au point  $\Gamma$ , tandis que le minimum de la bande de conduction se présente au point  $\Gamma$ . Alors, la bande du gap de **CuCl et CuBr** est  $\Gamma$ - $\Gamma$  direct

Les valeurs du gap trouvées par notre calcul pour l'approximation (LDA) sont en accord avec d'autres calculs . Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

		Nos travaux	Autres calculs	Expt
CuCl	$E_g (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	<b>0,6479</b>	<b>0,707</b> LAPW[9]	<b>3,40</b> [10]
CuBr	$E_g (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	<b>0,445</b>	<b>0,507</b> LAPW[9]	<b>3,05</b> [10]

**Tableau (VI.3) :** Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de CuBr et CuCl dans la structure zinc blende (énergie en eV)

### VI.4. propriétés structurales et électroniques des alliages $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ :

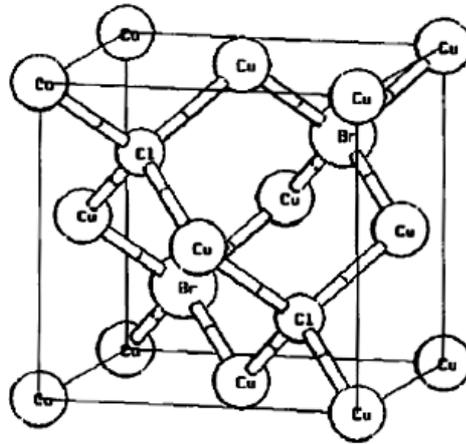
En ce qui concerne les alliages ternaires a base de cuivre Cu et de deux halogènes  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$  l'observation par diffraction X a récemment montré qu'ils forment des solutions solides stables cristallisant dans la structure zinc blende. Les paramètres de maille varient linéairement avec la concentration x [13].

Au sujet des études théoriques, les propriétés structurales et électroniques de  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$  (Variation du gap, paramètre de maille et module de compressibilité) ont été calculées par la méthode du pseudo potentiel empirique par Zaoui et al. [14]. En outre, l'évolution du module de rigidité et de la température de Debye de  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$  ont été étudié en fonction de la composition  $x$  par la dynamique moléculaire (Sekkal et al. [15]).

Par ailleurs, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états) et optiques (variation du gap et indice de réfraction en fonction de la concentration  $x$ ) des alliages à base des halogénures de cuivre ont été calculées en utilisant la méthode des liaisons fortes [16].

De même, les propriétés thermodynamiques ont été l'objet d'études par la dynamique moléculaire [17].

En conséquence, il était intéressant de contribuer à l'étude des propriétés structurales et électroniques de ces composés par la méthode FP-LMTO en utilisant la technique détaillée dans les références [18].



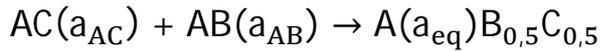
*Figure VI.5: Super-cellules cubiques de l'alliages :  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$  à la concentration  $x=0.5$*

### VI.5.La Méthode de calcul :

Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée FP-LMTO[18], qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général, Bernard et Zunger [19] considèrent un alliage du type  $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$  à une concentration unique  $x=1/2$ .

## Résultats et discussions



où, à l'équilibre,  $a_{AC}$  et  $a_{AB}$  sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et AB,  $a_{eq}$  le pas du 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 une fonction de x

$$a = a(x) = \frac{a_{AC} + a_{AB}}{2} \quad \text{" la loi de Végard "}$$

### VI.6. Propriétés Structurales :

Les propriétés structurales et le bowing optique total des alliages  $\text{CuCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  sont calculés par application de la méthode FP-LMTO. L'ensemble de ces études est basé sur la LDA associée à la DFT. Une énergie cinétique maximum de 20.66 Ry, est suffisante pour assurer la convergence. Cette énergie maximum est prise pour l'alliages et pour chaque pas du réseau. L'énergie totale est calculée de façon auto cohérente avec 30 points k dans la zone réduite de Brillouin. Le nombre des ondes planes utilisées (PW), la distance entre les atomes les plus proches (NN-Dist) et le rayon des sphères MT (RMT) sont donnés dans le tableau

Zinc blende		
<b>PW</b>		<b>980</b>
<b>RMT (Bohr.)</b>	<b>Cu</b>	<b>2,13</b>
	<b>Cl</b>	<b>2,306</b>
	<b>Br</b>	<b>2,306</b>
<b>NN-Dist</b>		<b>4,5355</b>

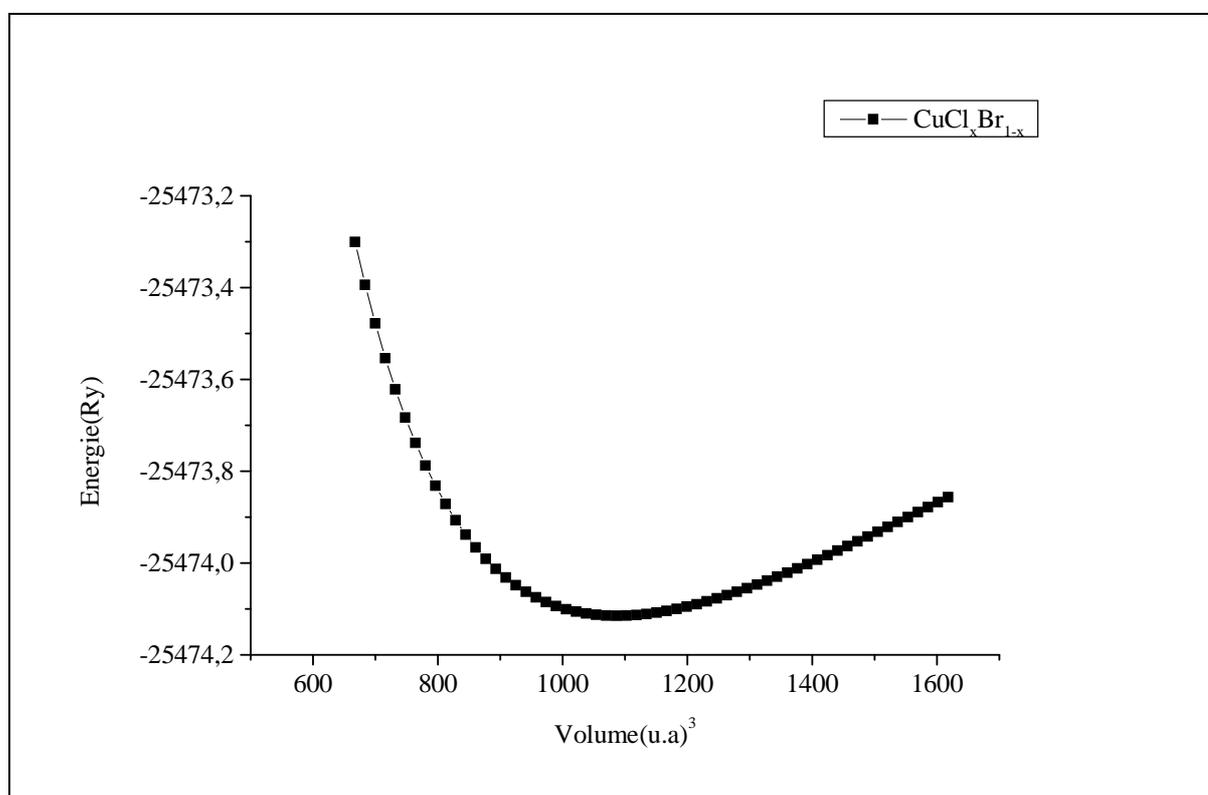
**Tableau (VI .4): Paramètres utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO pour l'alliages :  $\text{CuCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$**

Afin d'examiner les propriétés structurales de l'alliages  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , à une concentration  $x=0.5$ , nous avons tracé la variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille. L'ajustement de cet courbes à l'aide de l'équation de Murnaghan donne des valeurs de  $a_0$ ,  $B_0$  et  $B'$  en bon accord avec les valeurs expérimentales d'Endo et al. [13] soit avec une différence de l'ordre de 0.1-0.4 % pour le paramètre de maille. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau

## Résultats et discussions

		CuCl	CuBr	CuCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub>
$a_0$ (Å)	Nos calculs	5.2098	5.45	5,690
	Expériences	5,45[110]	5,69[110]	5,555[110]
	Autres calcules	5,273 LAPW[109] 5,34 pseudo[109]	5,68[111]	5,560[109]
$B_0$ (Mbar)	Nos calculs	0553	0,465	0,413
	Expériences	0,38[110]	0,44[110]	0,462[110]
	Autres calcules	0,75 LAPW[109] 0,62 pseudo[109]	0,34[111]	0,374[109]
$B'_0$	Nos calculs	4.82	4.85	4,48
	Expériences	4[110]	4,52[110]	5,89[110]
	Autres calcules	4,6[109]	10,3[111]	6,11[109]

**Tableau (VI.5):** Les paramètres du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'_0$  des halogénures de cuivre et de leur alliage  $CuCl_{0,5}Br_{0,5}$  dans la structure **zinc blende**



**Figure (VI.6) :** Variation de l'énergie totale de CuClBr, (Zinc blende) en fonction du volume.

### VI.7. Structure de bandes de $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ :

La structure de bandes de  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  dans la structure zinc blende à une pression normale le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentées dans la figure (VI-6)

La référence zéro de l'énergie est le maximum de la bande de valence. Il se présente au point  $\Gamma$ , tandis que le minimum de la bande de conduction se présente au point  $\Gamma$ . Alors, la bande du gap de  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  est  $\Gamma$ - $\Gamma$  direct

D'après les figures, nous remarquons que  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  dans la phase zinc blende est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$

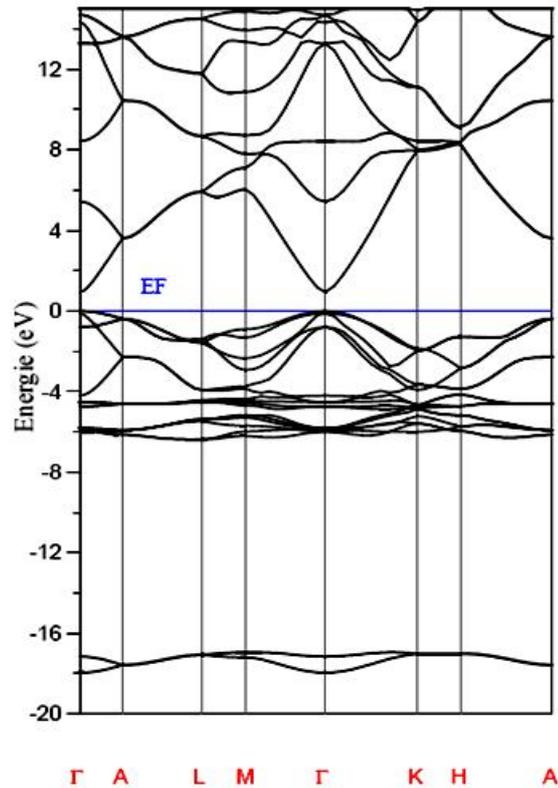


Figure (VI.7) : structure de bande de  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ .

## Résultats et discussions

La structure de bande de la phase zinc blende  $\text{CuCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  ( $x=0,5$ ) est calculé en utilisant la méthode FP- LMTO avec l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul du potentiel d'échange-corrélation.

Nous remarquons une faible présence d'états au niveau de fermi pour les électrons qui correspondent aux états 4s du Cu.

		Nos travaux	Expt
$\text{CuCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$	$E_g (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	<b>1,212</b>	<b>1.40</b> [10]
	$E_g (\Gamma^v \rightarrow M^c)$	<b>4,933</b>	<b>4.10</b> [10]
	$E_g (\Gamma^v \rightarrow L^c)$	<b>4,879</b>	<b>3.80</b> [10]

**Tableau (VI .6): Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de  $\text{CuCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  dans la structure zinc blende (énergie en eV)**

La figure VI-5 montre une structure de bandes électroniques représentative de l'alliage  $\text{CuCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  pour une configuration fixée. Dans l'alliage ternaire la substitution du chlore par le brome brise la symétrie de translation ainsi que celle du groupe ponctuel de la structure zinc blende. Le motif est constitué à présent par l'ensemble des 8 atomes de la super cellule), On assiste maintenant à un repliement des bandes et au regroupement des points de haute symétrie du réseau au centre de zone. Ainsi les valeurs propres associées aux énergies de transition directe  $\Gamma$ - $\Gamma$  et indirecte  $\Gamma$ -X de la structure zinc blende se retrouvent au centre  $\Gamma$  de la nouvelle zone de Brillouin. L'identification de l'énergie correspondant au point X replié au centre de la zone se fait par l'examen des vecteurs propres. L'énergie retenue est celle du vecteur propre en  $\Gamma$  dont les composantes sont les plus proches des composants du vecteur propre en X du réseau.



## CONCLUSION GENERALE

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs et alliages à base de cuivre par la méthode FP-LMTO.

Les composés à base de cuivre Cu, Cl, et Br cristallisent dans la structure zinc blende.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales et électroniques du CuCl et CuBr.

Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales des halogénures cuivreux (CuCl, CuBr) ainsi que leurs propriétés électroniques (structure de bandes, densité de charge). Notre étude a établi la stabilité et les propriétés physiques d'alliage  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

En conclusion, les calculs présentés dans cette thèse ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LMTO. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est bien, en général, un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux. En particulier, la méthode FP-LMTO s'est révélée bien adaptée pour l'étude des propriétés des matériaux possédant une hybridation de type p-d et à caractère ionique prononcé tels que les halogénures de cuivre. En outre, elle a aussi donné de bons résultats pour les matériaux à base de cuivre où les états p sont absents.

Les composés à base de cuivre appartiennent à la famille des semi-conducteurs I-VII. Ce sont des composés à grand gap, particulièrement intéressants pour leurs applications dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en optoélectronique.

## Références bibliographiques :

- [1] : “physique des semiconducteurs II“, Marc Haelterman, université libre de Bruxelles.
- [2] : “ Rappels atomistiques, structure des métaux des alliages et de céramique“, A.Raskin, 2009/2010, université médicale virtuelle francophone .
- [3] : “ physique des semiconducteurs“, Bernard Grehant, tome1, 2013.
- [4] : “contribution a l’étude des propriétés électroniques et structurales des composé a base de Bore et de cuivre, Fouad El HajHassan,2000, université de METZ.
- [5] : “physique des s/c(école polytechnique universitaire de Marseille)“, A.Chovet, P.Masson,2004/2005.
- [6] : “condensation d’excitation dans les nanostructure de silicium“,N.Pauc, 2014.
- [7] : “Exciton in molecular crystats : intrfaerance betwen Frenkel excitons and charge transfer transitions“,R,Scholz,2007.
- [8] : Caractérisation du phénomène de transport électronique dans les matériaux composés ternaire : application au matériau  $Ga_xIn_{1-x}Sb$ “, A. Elouchdi, Tlemcen, 2011.
- [9] :Etude de comportement sous haute température de matériaux polymides vue de la passivation de composants de puissances a semiconducteur grand gap“, S. Diahami ,France, 2007.
- [10] : C.Y.Fong, W.Weber and J.C.Phillips, Phys.Rev.B12, 5387(1976).
- [11] : Van Vechten J.A. and Bergstresser T.K., 1970, Phys.Rev.B1, 3361-3.
- [12] :JonesD. And Lettington A.H., 1969, Sol.Stat.Commun.7, 1319,22.
- [13] : Richardson D, 1971,J.Chy S.C. :solid.stat.Phys.4L289-92.
- [14] :J.C.Wooly.In compound semiconductors, edited by R.K.willardson and H.L.Georing(Reinhold New York,1962) p3.
- [15] :D.Long, in semiconductors and semimitals,edited by R.K.Willardson and A.C.Beer (Academic, New York 1966), vol.I, p143.

- [16] :N.O.Kavaleshco, W.Dobrowski, M.Bey,L :Dmowski,T.Diedel and V.V.Khomyakn, in physics of narrow gap semiconductors. Edited by J.Rauluszkiew C2, M.Gorska and E.Kaczmarek (Elsevier.Amsterdam, 1978), p331.
- [17] :A.Baldereschi and K.Maschke, Solid State Commun. 16. 99. 1975 ;Maltarelli, ihid .15.1607.1974.
- [18] :A.B.Chen and A.Sher, Phys.Rev.B 23, 5360, 1981 ;Phys.Rev.Lett.40.900.1978
- M.Bugajski, A.M.Kontkiewicz.and H.Mariette, Phys .Rev .B28,7105.1983
- H.Ehrenreich and K.C.Hass,J.Vac Sci.Technol.21,133,1982.
- D.Z.-Y.Ting and Y.C.Chang.Phys.Rev.B 30,3309.1984.
- [19] :R Hill, J Phys.C,solid.state physics.vol 7,1974.
- [20] : Thomson A.G.et Wooly J.C.Can J.phys.45.1967, 255.
- [21] :S.Adashi, J.Appl.Phys.61(10).1987, 4869.
- [22] :H.Aourage et al.,MCP 31,431-364(1991).
- [23] :N.Badi,N.Amrane,H.Abid.M.Driz,B.Soudini,B.Khelifa,andH.Aourag,Phys.stat.Sol. (b)185,379,(1994).
- [24] : K.C.Haass, R.J.Lempert and H.Enriech, phys.Rev.Lett.52, 77.1983.
- [25] :J.C.Mikelssen,Jrandj .B.Boyce, phys.Rev.Lett.49, 1412,(1982) ;phys.Rev.B28.7130(1983).
- [26] : H.Oyangi, Y.Takeda, T.Matsu Shita , T.Ishiguro, T.Yao and A.Sasaki, solid State commun 67.453,(1988).
- [27] : Y.Takeda, H.Oyanagi and A.Sakasi, J.Appel.Phys.684531(1990)
- [28] : S.M.Islam and B.Benker , physica B58.606,(1989).
- [29] : C.K.Shih .W.A.Harrisson and A.Sher.Phys.Rev.B31.1139(1985).
- [30] : J.L.Martins and A.Zinger.phys .Rev B30 ,6270(1984).

[31] :G.P.Srivestava, J.L.Martins ZZinger, physRev.B311, 2561(1985).

[32] : J.M.Baranowski, J.Phys.C17, 6287, (1984).

[33] : Y.Cai and M.F.Thorpe.phys.Rev.B46.15872. (1992).

### Références bibliographiques :

- [1] : M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 1927, p 457.
- [2] : D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 1928, p 89.
- [3] : V. Fock, Z. Physik 61, 1930, p 126.
- [4] : C. F. Bender and E. R. Davidson, Phys. Rev. 183, 1969, p 23.
- [5] : J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 1951, p 385.
- [6] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, (B), 1964, p 864.
- [7] : W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.
- [8] : G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, condmat/0302231 (submitted to Appl. Phys. Lett., (2003). "Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors  $\text{CryGe}_{1-y}$  and  $\text{CryMnxGe}_{1-x-y}$ ".
- [9] : P. Fulde, Electron cCorrelations in Molecules and Solids, Springer, Berlin, 1993.
- [10] : M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. 106, p 364, 1957.
- [11] : L. Onsager, L. Mittag and M. J. Stephen, Ann. Phys. (Leipzig) 18, p 71, 1966.
- [12] : R. A. Coldwell-horsfall and A. A. Maradudin, J. Math. Phys. 1, p 395, 1960. p 566
- [13] : J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, p 13244, 1992.
- [14] : D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 1980, p 566.
- [15] : S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968).

### **Références bibliographiques :**

- [1] :W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.
- [2] :M. Methfessel, Phys. Rev. B, 38, 1988, p 1537.
- [3] :D. Brust and L. Liu, Phys. Rev. 154, 647 (1967).
- [4] :G. Weisz, Phys. Rev. 149, 504 (1966).
- [5] :M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, Phys. Rev. B 35, 1196 (1987).
- [6] :G. B.Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [7] :G. Bastard, Phys. Rev. B 30, 5693 (1981).
- [8] :R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B 30, 678 (1984).
- [9] :S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982).
- [10] :Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).

## Références bibliographiques :

- [1] : D. Frohlich, E. Mohler, and P. Wiesner, Phys. Rev. Lett. 26, 554 (1971).
- [2] : Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, Appl. Phys. Lett. 62,225 (1993).
- [3] : M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) 81, 9-47 (1963).
- [4] : S. F. Lin, W. E. Spicer, Phys. Rev. B 14,4551 (1976).
- [5] : J. B. Boyce and B. A. Huberman, Phys. Rep. 51, 189 (1979).
- [6] : J. C. Phillips, Phys. Rev. 113, 685 (1958).
- [7] : J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, p 13244, 1992.
- [8] : F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390(1944).
- [9] : K. Karch, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B 56, 7404 (1997).
- [10] : R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1 986)
- [11] : I. Gorczyca and N. E. Christensen, Physica B 185,410 (1993).
- [12] : H. Vollstadt, E.Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, and O. Fukunaga ,Proc. Jpn.  
Acad ,Ser.B: Phys. Biol. Sci.66,7 (1990).
- [13] : K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 357 (1993).  
K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).  
K. Endo, and T. Fujito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 63, 1860 (1990).
- [14] : A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat, O. Pages, and H. Aourag, Phys. Stat. Sol (b)  
212, 307 (1 999).
- [15] : W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag, and M. Certier, J. Phys. : Condens.  
Matter 11,3875 (1999).
- [16] : A. Goldmann, Phys. Stat . Sol (b) 81,9 (1977).

B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, M. Ferhat and M. Certier, Phys. Stat.Sol (b) 209, 339 (1998).

B. Bouhafs, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, J. Phys. Chem. Solids 59, 759 (1998).

[17] : W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag and M. Certier , superlattices and Microstructures, soumis (2000).

W. Sekkal, A. Laref, , A. Zaoui, H. Aourag and M. Certier, Molecular simulation, soumis(2000).

[18] : R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, J. Appl. Phys. 83, 8065 (1998).

[19] : J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 34, 5992 (1986).

## *Résumé*

Une étude théorique des modes d'impuretés dans les halogénures cuivreux mixtes ( $\text{CuA}_x \text{B}_{1-x}$  avec  $A, B = \text{Cl}, \text{Br}$ ) dans la limite de faible concentration ( $x < 1$ ) est rapporté en utilisant la technique de FP-LMTO. La perturbation causée par l'halogène impureté B sur les spectres de phonons de CuA est comptabilisée en termes de changement de masse sur le site d'impuretés ainsi que le changement dans le plus proche voisin impureté-réseau interaction. Les fonctions du réseau impliqué ont été calculés en intégrant les phonons engendrés par un ion rigide, l'ajustement du modèle de données de neutrons récentes. Nous trouvons que les différentes impuretés de substitution dans les halogénures cuivreux peuvent donner lieu à des vibrations de symétrie bien définies à la fois dans et hors de la région (structure de bande). La possibilité est signalé pour certains des cas importants à observer par des techniques expérimentales (IR ou Raman). Dans le cas des données expérimentales connues, nous avons déterminé la perturbation de la force décrivant la liaison impureté en termes de notre modèle à un paramètre, en particulier pour CuCl: Br le systèmes, sont similaires dans une certaine mesure au comportement remarqué dans les halogénures alcalins plutôt que dans II-VI et des composés III-V. Compte tenu des données expérimentales insuffisantes, la possibilité de l'effet de taille ne peut pas être exclue. Toutefois, des données plus expérimentales sur des substituant isoélectroniques dans les halogénures cuivreux sont très nécessaires pour arriver à une conclusion générale sur la tendance du changement de force constante avec la taille de l'atome d'impureté.

## *Abstract*

A theoretical study of impurity modes in mixed cuprous halides ( $\text{CuA}_x\text{B}_{1-x}$  with  $A, B = \text{Cl, Br, } \dots$ ) in the low-concentration limit ( $x < 1$ ) is reported using the FP-LMTO technique. The perturbation caused by the halogen impurity B on the phonon spectra of CuA is accounted for in terms of mass change at the impurity site as well as the change in the nearest-neighbor impurity-lattice interaction. The involved lattice Green's functions have been computed by incorporating the phonons generated by an 11-parameter rigid-ion-model fit to the recent neutron data. We find that different substitutional impurities in cuprous halides may give rise to well defined symmetry vibrations both in and outside the band-mode region. The possibility is pointed out for some of the important cases to be observed by (ir or Raman) experimental techniques. In the cases of known experimental data, we have determined the force perturbation describing the impurity-host bonding in terms of our one-parameter model. The calculated force-constant changes, in particular for CuCl:Br systems, are similar to some extent to the behavior noticed in alkali halides rather than in II-VI and III-V compounds. In view of the insufficient experimental data, the possibility of the size effect cannot be ruled out. However, more experimental data on isoelectronic substituents in cuprous halides are very much needed to arrive at a general conclusion regarding the trend of force-constant change with the size of the impurity atom.