



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master académique

Filière : *PHYSIQUE*

Spécialité : *NANO-PHYSIQUE*

Présentée par: Mesloub Nour El Houda

intitulé

**contribution a l'étude ab-initio des propriétés structurales , mécanique et
électroniques des halogénures de cuivre CuX (X=Cl , Br , I)**

Devant le Jury Composé de :

BOUMIA Lakhdar	Président	Pr	Université-Tissemsilt
BOUDIA Keltouma	Examineur	Pr	Université-Tissemsilt
HADJ ZOUBIR Miloud	Encadreur	MCB	Université-Tissemsilt

2025/2026

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

À ma très chère mère,

À mon père,

À mes frères,

À mes soeurs,

Et à tous qui me sont chers.

Mesloub Nour El Houda

Remerciement

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à ma modeste réussite et qui m'ont apporté leur soutien indéfectible dans mon parcours.

Je remercie tout particulièrement:

- **Mr. HADJ ZOUBIR Miloud** qui a accepté d'être notre encadreur afin de réaliser notre mémoire de fin d'étude
- **Mr. BOUMIA Lakhdar** de nous avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.
- **Mr. BOUDIA Keltoum** d'avoir accepté de faire partie du Jury, en qualité d'examineur.

Je n'oublierai jamais votre immense bienveillance et votre soutien constant, qui ont joué un rôle déterminant dans la réalisation de cette réussite.

Je remercie également chaleureusement ouvriers et employés de l'Université de Tissemsilt qui m'a offert les ressources et l'environnement propices à la créativité et au succès.

En conclusion, je réitère mes remerciements et ma reconnaissance à tous, et j'implore le Tout-Puissant de me guider sur le chemin de la réussite au service de ma religion et de mon pays, et de faire de moi un digne ambassadeur de vos valeurs.

Résumé

Résumé

Dans cette recherche, nous avons examiné les caractéristiques structurales, électroniques et mécaniques des halogénures de cuivre CuX (où X = Cl, Br, I) à l'aide de la technique des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO), dans le contexte de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats indiquent que ces composés démontrent une stabilité structurale satisfaisante dans la structure de type zinc-blende. L'analyse de la structure électronique a aussi dévoilé qu'ils détiennent une bande interdite directe de type Γ - Γ . Par ailleurs, les constantes élastiques déterminées ont validé leur stabilité mécanique, les résultats obtenus concordant bien avec les données théoriques et expérimentales publiées. Cette recherche met en évidence le rôle crucial des halogènes de cuivre comme matériaux prometteurs pour une utilisation dans l'optoélectronique et les technologies actuelles des semi-conducteurs.

Mots-clés :

Halogènes de cuivre, DFT, FP-LMTO, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés mécaniques, semi-conducteurs.

Abstract

This study used the Full-Potential Linearized Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) approach within the context of Density Functional Theory (DFT) to examine the structural, electrical, and mechanical aspects of copper halides CuX (X = Cl, Br, and I). These compounds show good structural stability in the zinc-blende phase, according to the data. The electronic structure investigation shows that all examined compounds contain a straight Γ – Γ band gap. Additionally, their mechanical stability was verified by the computed elastic constants, and it was discovered that the outcomes were in good accord with theoretical and experimental evidence that had previously been published. These results demonstrate copper halides' promise as attractive materials for contemporary semiconductor technology and optoelectronic applications.

Keywords:

Copper halides, DFT, FP-LMTO, structural properties, electronic properties, mechanical properties, semiconductors.

في هذا العمل تم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والميكانيكية لهالوجينات النحاس CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) عمال طريقة المدار الخطي للموجة المدارية ذات الجهد الكامل (FP-LMTO) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT). هرت النتائج أن هذه المركبات تتمتع باستقرار بنيوي جيد في بنية Zinc-Blende، كما بينت دراسة البنية الإلكترونية امتلاكها فجوة طاقة مباشرة من النوع $\Gamma-\Gamma$. إضافة إلى ذلك، أكدت الثوابت المرنة المحسوبة استقرارها الميكانيكي، مع توافق جيد للنتائج المتحصل عليها مع المعطيات النظرية. وتبرز هذه الدراسة أهمية هالوجينات النحاس كمواضع في تطبيقات الإلكترونيات الضوئية وتقنيات أشباه الموصلات الحديثة.

الكلمات المفتاحية:

هالوجينات النحاس، DFT، FP-LMTO، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الميكانيكية، أشباه الموصلات.

Sommaire

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Résumé

Abstract

المخلص

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I: Généralités sur les semi-conducteurs et les halogénures de cuivre

CuX (X = Cl, Br, I).

I.1. Introduction	6
I.2. Classification des solides cristallins	6
I.2.1. Les conducteurs	6
I.2.2. Isolants	7
I.2.3. Semi-conducteurs	7
I.3. Types de semi-conducteurs	7
I.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques	7
I.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques	7
I.3.2.1. Semi-conducteurs Type P	8
I.3.2.2. Semi-conducteurs Type N	8
I.4. Structure de bandes d'un semi-conducteur	9
I.4.1. Bande de valence et bande de conduction	10
I.4.2. Gap direct	10
I.4.3. Gap indirect	10
I.5. Données cristallographiques	11
I.5.1. Réseau cristallin et maille élémentaire	11
I.5.2. Structure zinc blende (B3)	12

I.5.3. Structure NaCl (B1)	13
I.6. Les halogénures de cuivre CuX (X = Cl, Br, I)	13
I.6.1. Chlorure de Cuivre (CuCl)	14
I.6.2. Bromure de Cuivre(CuBr)	15
I.6.3. Iodure de Cuivre (CuI).....	15
I.7. Applications des halogénures de cuivre CuX	16
I.7.1. Applications en optoélectronique	16
I.7.2. Applications dans les dispositifs UV	16
I.7.3. Capteurs et détection	17
I.7.4. Télécommunications	17
Références bibliographique	18

Chapitre II : La méthode de la FPLMTO

II.1. Introduction.....	21
II.2. Instruction de base	21
II.3. Fonctions de base	22
II.3.1 Sphères muffin-tin.....	22
II.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOS.....	24
II.4. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)	26
II.4.1. Propriétés de base.....	26
II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	27
II.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	28
II.5. Matrices du chevauchement et Hamiltonien	30
II.6. La contribution d'échange et de corrélation	31
II.7. Les fonctions d'ondes	31
II.8. Calcul de la densité de charge	32
II.9. L'harmonique sphérique	32

II.10. Augmentation LAPW et LMTO	33
II.11. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO	34
Références bibliographique	36

Chapitre III: Résultats Et Discussions .

III.1 -Introduction	38
III.2.Détails techniques de calcul	38
III.3 .Propriétés structurales	38
III.3.1. Résultats	39
III.3.1.1. Chlorure cuivreux CuCl	39
III.3.1.2. Bromure cuivreux CuBr	40
III.3.1.3.Iodure cuivreux CuI	41
III.4 . Propriétés électroniques.....	42
III.4.1. Structure de bandes	42
III.4.2. Les densités d'états (DOS)	44
III.5 . Propriétés mécaniques	46
III.5.1. Coefficients élastiques	46
Références bibliographiques	50
Conclusion Générale	53

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs et CuX (X = Cl, Br, I) .

Figure I.1	Bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteurs et un conducteur.	6
Figure I.2	Les semi-conducteurs extrinsèques type P .	8
Figure I.3	Les semi-conducteurs extrinsèques type N .	9
Figure I.4	Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs.	9
Figure I.5	Semi-conducteur à gap direct.	10
Figure I.6	Semi-conducteur à gap indirect .	11
Figure I.7	structure cristalline zinc Blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre .	12
Figure I.8	structure cristalline Na Cl (B1) .	13
Figure I.9	Maille élémentaire de CuCl dans la structure ZnS (B3).	14
Figure I.10	Maille élémentaire de CuBr dans la structure ZnS (B3) .	15
Figure I.11	Maille élémentaire de CuI dans la structure ZnS (B3) .	16

Chapitre II : La méthode de calcul FP-LMTO

Figure II.1	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues) , $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. 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 $1/r^{l+1}$. la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0, la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel .	27
Figure II.2	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	29
Figure II.3		34

l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère [14].

Chapitre III : Résultats Et Interprétations .

<i>Figure III.1</i>	Variation de l'énergie totale de CuCl (zinc blende et NaCl) en fonction du volume .	<i>40</i>
<i>Figure III.2</i>	Variation de l'énergie totale de CuBr (zinc blende et NaCl) en fonction du volume.	<i>41</i>
<i>Figure III.3</i>	Variation de l'énergie totale de CuI (zinc blende et NaCl) en fonction du Volume .	<i>42</i>
<i>Figure III.4</i>	structure de bande de CuCl.	<i>43</i>
<i>Figure III.5</i>	structure de bande de CuBr.	<i>44</i>
<i>Figure III.6</i>	structure de bande de CuI.	<i>44</i>
<i>Figure III.7</i>	Densités d'états du CuCl , CuBr et CuI (totale) en phase Zinc Blende avec la LDA	<i>45</i>

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre III : Résultats Et Interprétations.

Tableau III.1	Propriétés structurales de CuCl , dans les structures Zinc blende .	40
Tableau III.2	Propriétés structurales de CuBr , dans les structures Zinc blende .	41
Tableau III.3	Propriétés structurales de CuI , dans les structures Zinc blende .	42
Tableau III . 4	Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de CuBr , CuCl et CuI dans la structure zinc blende (énergie en eV).	43
Tableau III . 5	Les constantes élastiques (en GPa) calculées par la LDA en phase ZnS (zinc blende B3) pour Le CuCl .	48
Tableau III . 6	Les constantes élastiques (en GPa) calculées par la LDA en phase ZnS (zinc blende B3) pour Le CuBr .	49
Tableau III . 7	Les constantes élastiques (en GPa) calculées par la LDA en phase ZnS (zinc blende B3) pour Le CuI .	49

Introduction

Générale

Introduction Générale

Introduction générale

Avec l'évolution accélérée des sciences contemporaines, l'examen de la matière ne se concentre plus uniquement sur la saisie de sa constitution élémentaire, mais englobe également l'analyse de ses caractéristiques physiques et chimiques, en plus de la perspective de sa mise en œuvre dans différentes applications technologiques. Ainsi, les disciplines de la physique de la matière condensée et de la science des matériaux bénéficient d'une croissance notable grâce à leur importance cruciale dans l'élaboration et l'évolution de nouveaux matériaux à caractéristiques particulières. L'utilisation de ces matériaux dans des domaines industriels et technologiques requiert une connaissance approfondie de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques, étant donné que ces qualités influencent directement leurs performances et leur efficacité opérationnelle[1,2].

L'analyse des caractéristiques physiques des matériaux est intimement associée à la compréhension de leur structure atomique, de leur stabilité et des relations entre leurs éléments constitutifs[1,3]. Les avancées significatives des techniques de calcul et de simulation au cours des dernières décennies ont conduit au développement de nombreuses méthodes théoriques pour l'étude des matériaux, notamment les méthodes « ab initio » (basées sur les principes fondamentaux), qui sont désormais devenues essentielles pour calculer les propriétés structurales et électroniques des systèmes complexes. Ces techniques ont également facilité la prévision du comportement des matériaux et l'examen de leurs caractéristiques sans nécessiter des tests en laboratoire onéreux ou complexes à exécuter[4,5].

La méthode d'ondes planes linéaires augmentées en pleine pression (FP-LAPW), qui s'appuie sur des principes fondamentaux[4,5,6], est fréquemment employée et reconnue pour sa grande précision. Elle a prouvé son utilité dans l'analyse des propriétés physiques des solides, en particulier leurs propriétés structurales, électroniques et mécaniques[1,7,8].

L'objectif de cette étude est d'examiner les caractéristiques structurales, électroniques et mécaniques des halogénures de cuivre, en mettant l'accent sur leurs propriétés prometteuses pour une application dans le domaine du photovoltaïque.

Introduction Générale

Cette étude est structurée en quatre chapitres. Le premier chapitre couvre les notions générales concernant les semi-conducteurs et les halogénures de cuivre CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), alors que le second introduit la technique de la FPLMTO. Pour conclure, le troisième chapitre se concentre sur l'exposition et le débat autour des résultats trouvés, englobant les caractéristiques structurales, électroniques et mécaniques des matériaux analysés, mises en comparaison avec les résultats théoriques et pratiques présents dans les publications scientifiques.

Introduction Générale

Références :

- [1] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [2] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [3] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford, 2009.
- [4] Richard M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [5] David J. Singh and Lars Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2006.
- [6] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1972.
- [7] S. O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 2006.
- [8] Adrian P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1993.

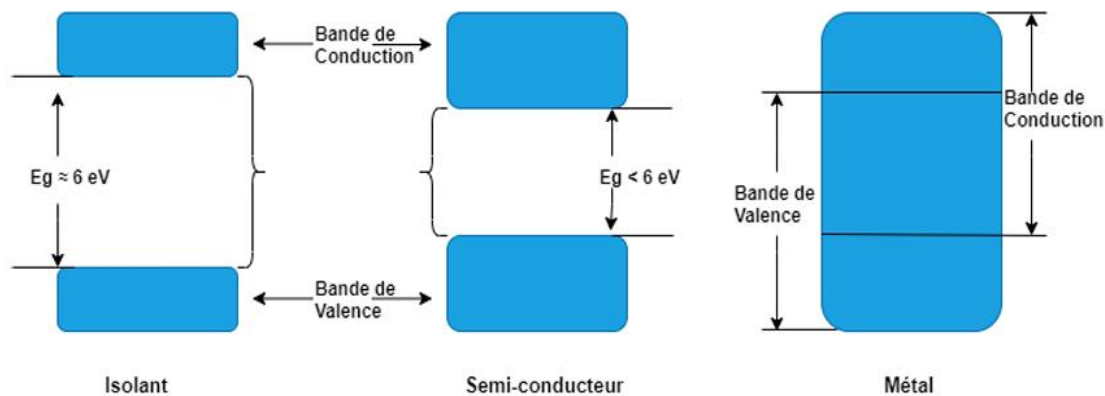
*Chapitre I : Généralités sur
les semi-conducteurs et CuX
($X = Cl, Br, I$).*

I.1. Introduction :

L'étude des caractéristiques structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs est essentielle pour comprendre leur comportement et déterminer leurs domaines d'application technologique. Ce chapitre présente les concepts théoriques fondamentaux sur lesquels repose cette étude, depuis la classification des solides cristallins et des types de semi-conducteurs, en passant par la structure des bandes d'énergie et les données cristallographiques qui déterminent l'arrangement des atomes au sein du cristal, jusqu'à la définition des halogénures de cuivre de formule générale CuX (X = Cl, Br, I). Il aborde également leurs applications dans les domaines de l'optique et de l'électronique.

I.2. Classification des solides cristallins :

Les matériaux occupent une place fondamentale dans toutes les sciences et technologies, notamment dans les systèmes et applications modernes. Ils se distinguent par leurs bandes d'énergie et peuvent être classés en trois catégories: isolants, conducteurs (métaux) et semi-



conducteurs[1].

Figure I.1: Bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteurs et un conducteur[2].

I.2.1. Les conducteurs:

Les conducteurs sont des métaux tels que le fer (Fe) et le cuivre (Cu), qui possèdent une grande capacité à conduire le courant électrique. Ces éléments ont un seul électron de valence, faiblement lié au noyau (délocalisé), qui devient facilement libre et se déplace avec une forte mobilité sous l'effet d'un champ électrique appliqué. A des conditions ambiantes, les conducteurs présentent une résistivité ρ très faible. ($\rho \leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) [1-2].

I.2.2. Isolants:

Les matériaux isolants se caractérisent par une résistivité électrique élevée (de l'ordre de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$), ce qui les rend incapables de conduire le courant électrique. Cette caractéristique est due au fait que les électrons de la bande de valence sont étroitement liés aux noyaux atomiques et ne

peuvent pas se déplacer librement. Il en résulte une conductivité électrique très faible ($\sigma=1/\rho$). De plus, ces matériaux présentent une large bande interdite, empêchant le passage de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) des électrons [1-2] .

I.2.3. Semi-conducteurs:

Les s-c sont des matériaux dont la transition est possible , En quittant la BV, l'électron laisse un trou . La paire électron-trou permet alors la conduction électrique. Ils se distinguent des métaux par le fait que leur conductivité augmente avec la température ou lorsqu'ils sont exposés au rayonnement lumineux ; elle peut également être modifiée par l'ajout d'impuretés en proportions précisément définies, ce que l'on appelle le dopage [4] .

I.3.Types de semi-conducteurs:

On distingue deux types de semi-conducteurs : les semi-conducteurs intrinsèques, qui sont des matériaux purs, et les semi-conducteurs extrinsèques, obtenus par dopage.

I.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques:

Un semi-conducteur pur est un matériau non dopé, contenant une très faible proportion d'impuretés [5] . Il se comporte comme un isolant à très basse température, tandis que sa conductivité augmente avec la température [6] en raison de la formation thermique de paires électron-trou [7].

I.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques:

On obtient un semi-conducteur extrinsèque en introduisant délibérément des impuretés dans un semi-conducteur intrinsèque, par dopage de type N ou P, dans le but d'augmenter sa conductivité électrique. Ce dopage entraîne l'apparition de niveaux d'énergie supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite : des niveaux donneurs dans le cas du type N, et des niveaux accepteurs dans le cas du type P, ce qui accroît la concentration de porteurs de charge libres dans le matériau [5].

I.3.2.1. Semi-conducteur type P:

Dans ce cas, on introduit dans le cristal des impuretés trivalentes telles que le bore , l'aluminium . Comme ces atomes ne possèdent que trois électrons de valence, ils ne peuvent pas former quatre liaisons covalentes complètes avec les atomes de silicium voisins, ce qui entraîne la formation d'un trou. Un électron provenant d'un atome voisin peut se déplacer pour combler ce vide, créant ainsi un nouveau trou ailleurs, donnant l'impression que le trou se déplace à l'intérieur du cristal. En raison de leur nombre , ces trous deviennent les principaux porteurs de charge électrique dans ce type de semi-conducteurs[6].

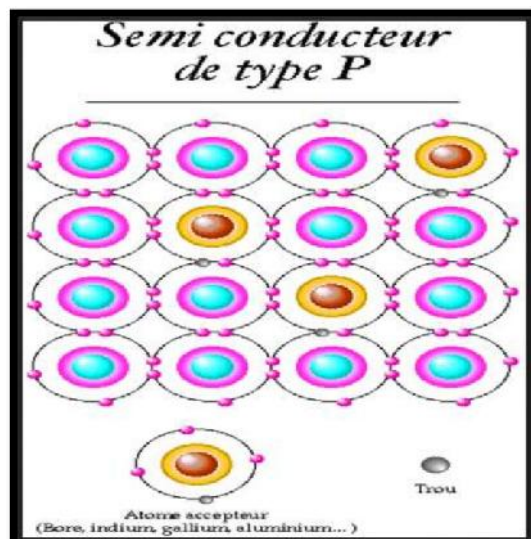


Figure I.2: Les semi-conducteurs extrinsèques type P [8] .

I.3.2.2. Semi-conducteur type N :

Les semi-conducteurs de type N sont obtenus par dopage du semi-conducteur intrinsèque avec des atomes donneurs pentavalents. Dans ces atomes, quatre électrons participent à la formation de liaisons covalentes avec les atomes voisins, tandis que le cinquième électron reste libre et mobile à l'intérieur du cristal. Ce dopage entraîne une augmentation de la concentration d'électrons autonomes dans le matériau, faisant des électrons les principaux porteurs de charge, tandis que les trous jouent un rôle secondaire[2] .

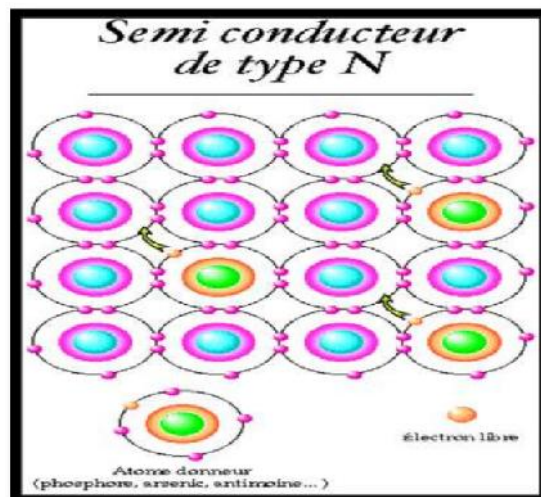


Figure I.3: Les semi-conducteurs extrinsèques type N [8] .

I.4. Structure de bandes d'un semi-conducteur :

La structure des bandes décrit la répartition des niveaux d'énergie dans la matière ; elle comprend la bande de valence et la bande de conduction, toutes deux occupées par des électrons, ainsi que la bande interdite qui sépare ces deux bandes [9] .

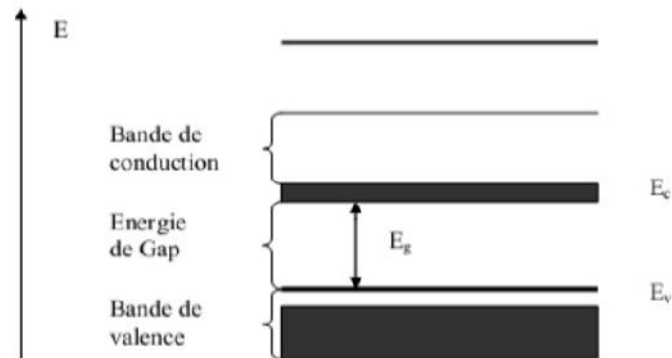


Figure 1.4 : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs [10].

I.4.1. Bande de valence et bande de conduction :

À l'état fondamental de la matière (0 K), deux bandes d'énergie principales se distinguent : la bande de valence, remplie d'électrons liés au maintien de la structure cristalline, et la bande de conduction, une bande vide d'énergie plus élevée, dont les électrons participent au processus de conduction électrique. La zone séparant ces deux bandes est appelée « bande interdite » [9] .

I.4.2. Gap direct :

L'écart interdit fait référence à la différence d'énergie qui existe entre le niveau le plus bas de la bande de conduction et le niveau le plus haut de la bande de valence [11] . On parle de gap direct lorsque ces deux niveaux se situent pour la même valeur du vecteur d'onde k [12] .

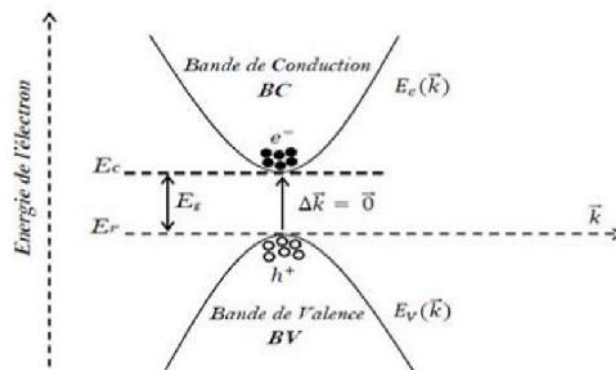


Figure I.5 : Semi-conducteur à gap direct [2] .

I.4.3. Gap indirect :

Les semi-conducteurs à bande interdite indirecte sont des matériaux , dans cette situation, le pic de la bande de valence et le creux de la bande de conduction sont situés à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k . [13].

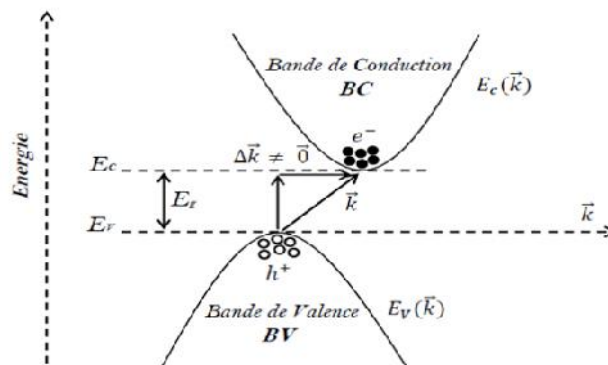


Figure I.6 : Semi-conducteur à gap indirect [2] .

I.5. Données cristallographiques:

La cristallographie est la science qui étudie les matériaux cristallins sous l'angle de leur composition, de leur forme externe, de leur structure interne et de leurs propriétés physiques, ce qui influence directement leurs propriétés structurales, mécaniques et électroniques [14].

I.5.1. Réseau cristallin et maille élémentaire:

Un cristal est un solide caractérisé par une structure géométrique régulière résultant d'un agencement périodique et répétitif d'atomes, d'ions ou de molécules. Il se forme généralement lorsque la matière passe de l'état liquide ou gazeux à l'état solide dans des conditions appropriées [15]. Cet arrangement interne est représenté par le réseau cristallin, une distribution régulière de points dans l'espace déterminant les positions des atomes et décrivant la structure géométrique du cristal [16]. Pour caractériser ce réseau, on utilise la notion de maille cristalline, qui est la plus petite unité structurale de forme géométrique définie, dont la disposition se répète régulièrement dans les trois directions de l'espace pour former le cristal complet [17]. La forme et les dimensions de cette maille sont déterminées par les paramètres du réseau, qui comprennent les longueurs des trois arêtes a , b et c , ainsi que les angles entre celles-ci, α , β et γ , ce qui permet de décrire la structure cristalline avec précision [16]. Sur la base de ces paramètres, les cristaux sont classés en sept systèmes cristallins principaux, et tous les arrangements périodiques possibles des points dans l'espace sont réduits à quatorze réseaux, appelés réseaux de Bravais, qui constituent la base géométrique des différentes structures cristallines [16]. À partir de ces concepts fondamentaux, il est possible d'étudier les structures cristallines des matériaux, en particulier la

structure de type zinc blende (B3) et la structure du chlorure de sodium (B1), qui comptent parmi les structures cristallines les plus courantes dans les composés semi-conducteurs et ioniques.

I.6.2. Structure zinc blende (B3) :

La structure de la blende de zinc (zinc blende) se caractérise par la présence de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) entrelacés, l'un dédié aux atomes de zinc et l'autre aux atomes de soufre, dont l'un est décalé par rapport à l'autre d'une distance égale à un quart de la longueur de l'arête de la cellule. Les atomes de zinc se trouvent aux coordonnées $(0, 0, 0)$, alors que ceux de soufre sont positionnés aux coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. La cellule élémentaire classique contient quatre unités de formule ZnS , chaque atome étant entouré de quatre atomes de l'autre type selon une disposition tétraédrique régulière. Cette structure appartient au groupe d'espace $F-43m$, et le paramètre de réseau a est le paramètre structural fondamental à partir duquel on calcule le volume de la cellule unitaire selon la relation $V = a^3$ [17].

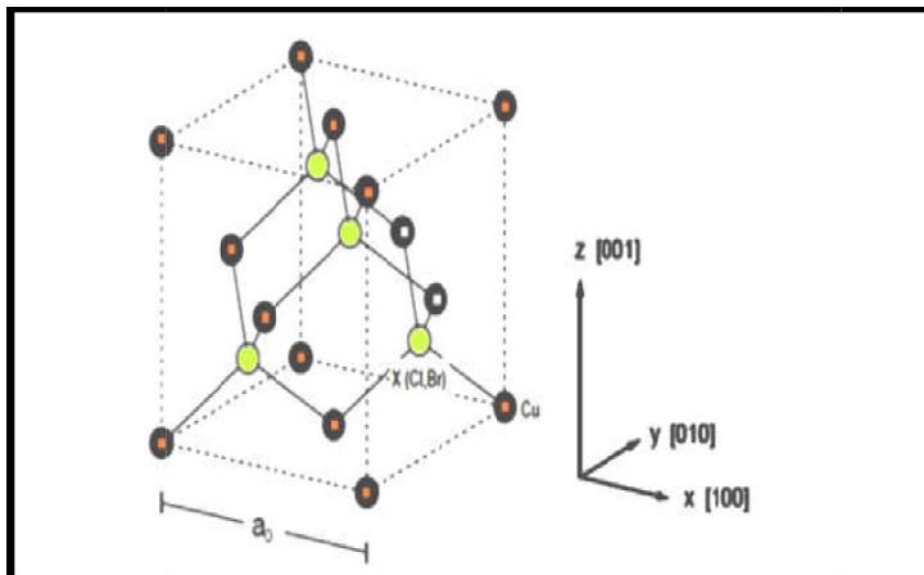


Figure I.7 : Zinc en structure cristalline Blende, les cercles solides représentent un type d'atome alors que les cercles vides en représentent un autre. [17].

I.6.3. Structure NaCl (B1) :

La structure du chlorure de sodium (B1) est une structure cristalline cubique appartenant au système cubique et au groupe d'espace $Fm-3m$.

Cette structure est formée par l'entrelacement de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC).: le premier est occupé par des ions chlorure, le second par des ions sodium, et l'un des deux réseaux est décalé par rapport à l'autre d'une certaine distance. Le long de l'un des axes de la cellule, les ions sodium occupent les huit sites octaédriques situés au centre de la cellule et au milieu des arêtes, tandis que les ions chlorure se trouvent aux nœuds du réseau. La cellule classique contient quatre unités de formule NaCl , chaque ion étant entouré de six ions de l'autre type, ce qui confère une symétrie octaédrique. Le paramètre de réseau a est le paramètre structurel fondamental à partir duquel on calcule le volume de la cellule unitaire selon la relation $V = a^3$ [18].

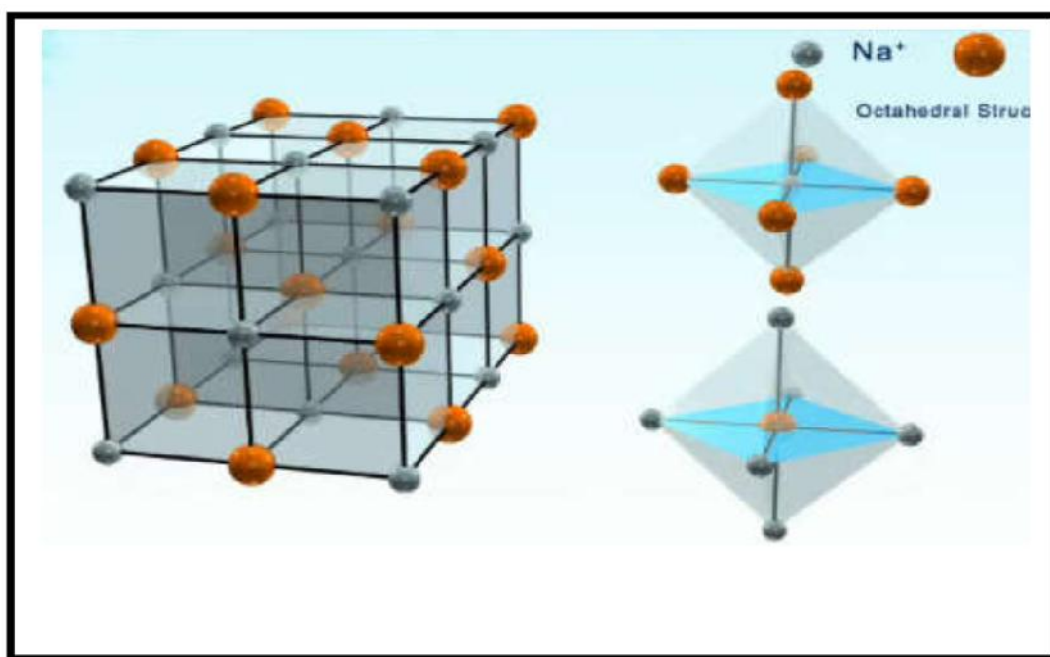


Figure I.8 : structure cristalline Na Cl (B1) [17].

I.6. Les halogénures de cuivre CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):

Les halogénures de cuivre CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) représentent des matériaux semi-conducteurs avec une large bande interdite. (3,4 eV) [19], Cette caractéristique leur confère une grande importance dans les applications optiques et électroniques, notamment Dans le secteur de l'optique non linéaire [20]. Sous des conditions normales de température et de pression, ces composés cristallisent selon une structure cubique de type blende de zinc (B3) [21] et appartiennent aux composés binaires de type I–VII, caractérisés par la présence de 8 électrons de valence par d'atomes.

L'une des caractéristiques distinctives de ces composés est la proximité des niveaux p des atomes d'halogène avec les niveaux d de l'atome de cuivre, ce qui entraîne une forte hybridation entre les orbitales p et d . Cette hybridation participe à l'accroissement des électrons de valence effectifs de

8 à 18, ce qui influence considérablement leurs propriétés physiques, notamment leurs propriétés électroniques[20].

I.6.1. Chlorure de cuivre (CuCl):

Le chlorure de cuivre se définit comme un composé chimique ayant pour formule CuCl . Ce composé se trouve en tant que matière solide et dépourvue de couleur, mais il peut prendre une légère teinte verte en raison de son oxydation au contact de l'air. Le chlorure de cuivre(I) est une matière première essentielle dans la fabrication de divers composés cuivreux, dont certains sont d'une grande importance industrielle et commerciale. Le composé a une masse molaire d'environ 98,99 g/mol. Sous des conditions standards de pression et de température, il cristallise selon une structure cristalline de type zinc blende (ZnS), avec un paramètre de réseau estimé à environ 5,424 Å[18].

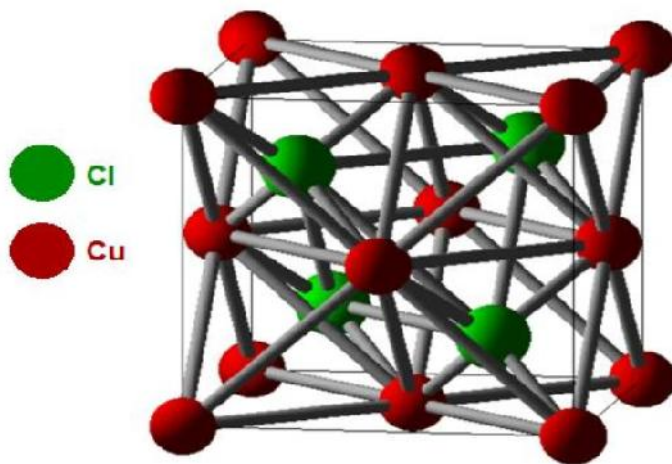


Figure I.7 : Maille élémentaire de CuCl dans la structure ZnS (B3) [18] .

I.6.2. Bromure de cuivre (CuBr):

Le bromure de cuivre(I) est un composé chimique ayant pour formule CuBr . Le matériau est formé d'ions de cuivre et d'ions de bromure, et il apparaît sous la forme d'un solide blanc ou dépourvu de couleur. Ce composé est utilisé dans certaines applications chimiques et industrielles, telles que la préparation d'autres composés de cuivre, ainsi que dans diverses techniques d'analyse chimique, notamment la spectroscopie infrarouge. La masse molaire du bromure de cuivre est d'environ 143,45 g/mol, et son point de fusion est d'environ 498 °C. Il se cristallise, dans des conditions normales de pression et de température, selon une structure cristalline de type zinc blende (ZnS), avec un paramètre de maille d'environ 5,695 Å[18] .

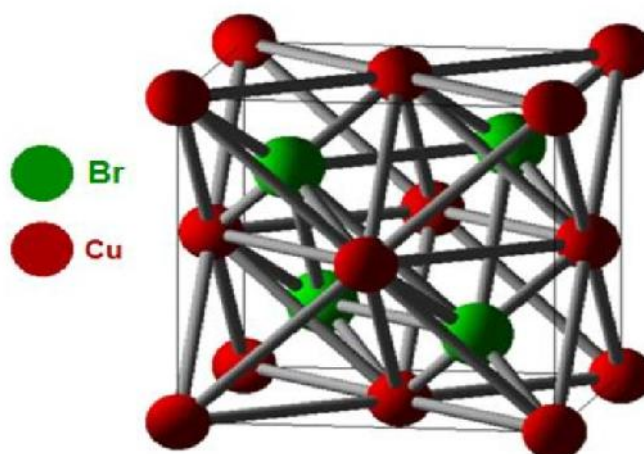


Figure I.8 : Maille élémentaire de CuBr dans la structure ZnS (B3) [18] .

I.6.3. Iodure de cuivre (CuI):

Le CuI est un halogénure métallique binaire, connu sous le nom d'iodure de cuivre(I), qui est un composé inorganique.. Ce composé se caractérise par une structure polymère à l'état solide et présente un diagramme de phases complexe, pouvant exister sous plusieurs formes cristallines variant en fonction de la température. À des températures inférieures à 390 °C, l'iodure de cuivre cristallise selon la structure de type zinc blende . Entre 390 et 440 °C, il adopte la structure de type wurtzite. À des températures supérieures à 440 °C, il présente la structure de type sel de roche . Dans les structures de type zinc blende et wurtzite, les ions sont disposés selon une symétrie tétraédrique, chaque ion de cuivre étant entouré de quatre ions d'iode. La distance de liaison entre le cuivre et l'iode est d'environ 2,62 Å[18] .

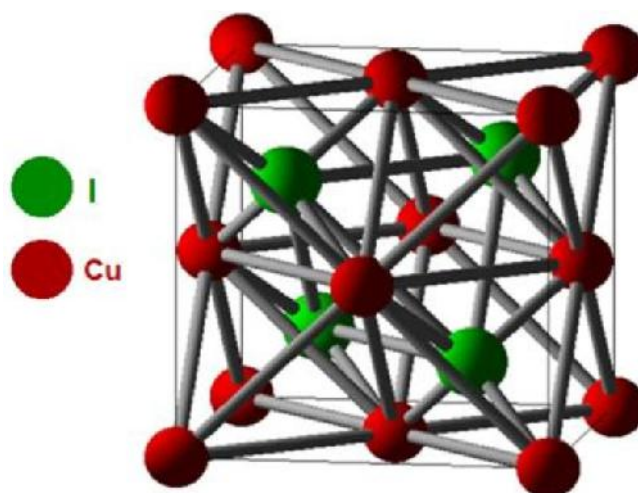


Figure I.9 : Maille élémentaire de CuI dans la structure ZnS (B3) [18] .

I.7. Applications des halogénures de cuivre CuX:

Les halogénures de cuivre CuX (X = Cl, Br, I) possèdent des propriétés remarquables, Ce qui les rend prometteurs pour une variété d'applications technologiques, notamment dans les domaines de l'optoélectronique, des dispositifs ultraviolets et des capteurs optiques.

I.7.1. Applications en optoélectronique:

Dans le secteur de l'optoélectronique, les halogénures de cuivre CuX (X = Cl, Br, I) sont particulièrement importants en raison de leur bande interdite étendue et de leur transparence optique. On les utilise dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes, les photo détecteurs et les films conducteurs transparents, ainsi que dans la conversion des signaux lumineux en signaux électriques, et inversement, dans les applications modernes[22].

I.7.2. Applications dans les dispositifs UV :

Les halogénures de cuivre CuX (X = Cl, Br, I) sont utilisés dans les dispositifs photovoltaïques ultraviolets en raison de leur large bande interdite, qui leur confère une forte capacité d'absorption sélective dans le domaine des UV. Ces matériaux sont particulièrement adaptés à la fabrication de détecteurs ultraviolets offrant une bonne sensibilité et une réponse sélective[23].

I.7.3. Capteurs et détection :

Les halogénures de cuivre CuX (X = Cl, Br, I) sont utilisés dans les applications de capteurs et de détection en raison de leur grande sensibilité aux variations lumineuses et de leur capacité à convertir ces variations en signaux électriques mesurables. Cette propriété est essentielle au développement de capteurs optiques et de détecteurs nécessitant une réponse rapide ainsi qu'une excellente sélectivité [24].

I.7.4. Télécommunications :

Dans le domaine des communications, on utilise les halogénures de cuivre CuX (où X représente Cl, Br, I).optiques en raison de leur capacité à interagir avec la lumière, à la transmettre et à la convertir en signaux électriques, et inversement. Ils peuvent ainsi être intégrés dans divers dispositifs optoélectroniques employés dans les systèmes de communication modernes, tels que les photodétecteurs [22].

Références :

- [1] Smyth, D. M. (1985). Defects and order in perovskite-related oxides. Annual Review of Materials Science, 15(1), 329-357.
- [2] Boualleg Cheyma. Thèse de Doctorat , Université 8 Mai 1945 Guelma 2025, Intitulée Etude ab-initio des propriétés des pérovskites simples et doubles à base de rubidium(Rb).
- [3] R. L. Gunshot and A. Nurmikko (Ed.), Willardson Beer 1997, For a comprehensive review on conventional II-VI materials see e.g. II-VI semi conductors.
- [4] R. GUILLIEN, Les semi-conducteurs, Editions P.U.F, Paris, (1978).
- [5] LAKHDARI Issam . Thèse de Doctorat , Université Mohamed khider – Biskra 2023 , Intitulée Caractérisation électrique et optique des dispositifs à semi-conducteurs .
- [6] KARA MOHAMED Wahiba. Thèse de Doctorat , Université Mohamed khider – Biskra 2012, Intitulée Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaires (GaP)_{1-x}(ZnSe)_x.
- [7] Moussa BOUGOUMA. Thèse de Doctorat , Université de Ouagadougou 2009 , Intitulée Synthèse et caractérisation de diseleniures lamellaires de métaux de transition MSe₂ (M = Mo, W) pour applications photo-électrochimiques .
- [8] Ahmia Nada , Bechtalah hocine , Thèse de master , Université Mohamed Seddik Ben yahia – Jijel 2019, Etude photocatalytique et photoélectrochimique de quelques semi-conducteurs .
- [9] KESSAL Walid , CHAÏB Draa El Hadj , Thèse de master , Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi university - Bordj Bou Arréridj 2021 , Contribution to the study of the physical properties of the binary compound ScAs .
- [10] Yahia Rania , Thèse de master , Université Saad Dahlab – Blida 2024 , Etude photocatalytique d'un nanomatériau à base de cobalt .
- [11] Hocini Manel , Thèse de master , UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA 2021 , Effet du confinement quantique sur les propriétés électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs nanostructurés II-VI .
- [12] ZEGHAD Aldjia , Thèse de master , UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA 2020 , Etude des propriétés physiques des semi- conducteurs par la méthode Ab-initio .
- [13] BENGUEDOUAD LOUNIS , FADACHE TOUFIK , Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arréridj 2021 , Étude des propriétés structurales, optiques et électroniques du semiconducteur ScP .

- [14] Borchardt-Ott, W. (2012). *Crystallography: An Introduction*. Springer, pp. 1–5.
- [15] Benraya Khadidja , Thèse de master , UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA 2022
- ,Dénombrement des groupes spatiaux issus de la classe mmm du réseau C du système orthorhombique .
- [16] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, Wiley, 2005.
- [17] HACHEMANE DJELLOUL , Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès 2015 , Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'alliage $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ par la méthode FP - LMTO.
- [18] Hamza REKAB-DJABR , Thèse de Doctorat , Ecole Nationale Polytechnique d'Oran 2018 , Etude et prédiction des propriétés structurales et optoélectroniques des composés binaires du type I et VII.
- [19] M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) 81, 9-47 (1963).
- [20] EL Haj Hassan, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2000).
- [21] Sekkal Wassila , Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2000) , ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES COMPOSES A BASE DE CARBONE ET DE CUIVRE ET DE LEURS ALLIAGES .
- [22] Kasap, S. O. *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*, McGraw-Hill, 2001.
- [23] Sze, S. M., & Ng, K. K., *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition, Wiley, 2007.
- [24] Fraden, J , *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*, 4th Edition, Springer, 2010.

Chapitre II :
La méthode de calcul FP-
LMTO

II.1. Introduction :

La technique des orbitales augmentées de Muffin-Tin (LMTO) est une des méthodes essentielles et omniprésentes pour aborder les équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en matière de physique des solides. Cette technique est fondée sur deux principes majeurs:

- L'adoption d'un ensemble de fonctions de base centrées autour des atomes, déterminées par les nombres quantiques de moment angulaire, générées à l'aide des fonctions de Hankel.
- L'application du principe d'augmentation permet de représenter avec une plus grande précision le comportement détaillé des fonctions d'onde dans les zones proches des noyaux atomiques.

Cette démarche vise essentiellement à élaborer des fonctions fondamentales qui réussissent à modéliser de façon efficace les fonctions d'onde réelles des électrons présentés au sein du cristal, améliorant ainsi la représentation de la structure électronique. De plus, la méthode LMTO offre un bon compromis entre précision et rapidité de calcul, principalement au moyen de l'application de l'Approximation de la Sphère Atomique (ASA).

II.2. Instruction de base :

Dans cette méthode, nous considérons que l'espace cristallin est segmenté en sphères qui sont centrées sur les atomes (sphères de Muffin-Tin), alors que la partie restante représente la zone interatomique (l'espace vide). Dans chaque sphère, la représentation de la densité de charge et de la tension effective se fait via des harmoniques sphériques de la manière suivante [1] :

$$\rho(r) = \sum_L \rho_L(r) i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.1})$$

$$V(r) = \sum_L V_L(r) i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.2})$$

Par la suite, la résolution de l'équation de Schrödinger est effectuée conformément au principe variationnel :

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

Où l'onde est formulée en tant que combinaison linéaire de fonctions de base :

$$\cdot_{k^a}(r) = \sum_{Lk^2} A_{Lk^2}^{k^a} i_{Lk^2}^k(r) \quad (\text{II.4})$$

Le problème se réduit alors à un problème d'auto valences défini par la relation suivante :

$$\sum_{Lk^2} \left(\left\langle i_{Lk^2}^k \left| -\nabla^2 + V \right| i_{Lk^2}^k \right\rangle - E_{k^a} \left\langle i_{Lk^2}^k \left| i_{Lk^2}^k \right\rangle \right) A_{Lk^2}^{k^a} = 0 \quad (\text{II.5})$$

Dans ce contexte approximatif, on détermine donc les valeurs propres de l'énergie ainsi que les fonctions d'onde qui leur sont liées.

II.3. Fonctions de base :

On divise l'espace cristallin en sphères de muffin-tin SR entourant chaque atome, tandis que l'espace restant constitue la zone inter-sphérique Ω_{int} . Entre ces sphères, les fonctions de base sont construites. Nous nous basons sur les solutions de l'équation radiale de Schrödinger, relatives à la composante sphérique du potentiel, multipliées par les harmoniques sphériques. On y ajoute également leurs dérivées en fonction de l'énergie, évaluées à une valeur de référence ε_v . Dans la région intermédiaire où le potentiel se maintient presque constant, nous utilisons aussi des fonctions dérivées des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$.

Dans l'approximation de la sphère atomique (ASA), on prend généralement $\kappa = 0$, tandis que dans le cas du potentiel complet (Full Potential), plusieurs valeurs de κ sont utilisées afin d'améliorer la précision et la flexibilité de la représentation.

La méthode repose généralement sur le principe des contrastes, avec l'introduction de corrections non sphériques à l'aide de transformées de Fourier, d'harmoniques sphériques et de fonctions de Hankel. Dans les structures ouvertes, des sphères intermédiaires supplémentaires sont introduites afin d'améliorer la modélisation.

C'est ainsi que la méthode de réponse linéaire (Linear-response LMTO) a été conçue en utilisant l'approche d'ondes planes, où les fonctions de base sont définies sur l'espace entier de la manière suivante:

$$i_{Lk^2}(r_2) = \begin{cases} \Phi_{Lk^2}^H(r_2) \\ H_{Lk^2}(r_2) \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où $\Phi_{Lk^2}^H(r_2)$ est construite à partir de la combinaison linéaire $\Phi_{\rightarrow}$ et $\Phi_{\leftarrow}$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère [2].

II.3.1. Sphères muffin-tin :

On obtient les fonctions essentielles de la technique LMTO par la somme de Bloch des ondes partielles, comme illustré ci-dessous [3]:

$$i_{Lk^2}^k(r) = \sum_R e^{ikR} i_{Lkr}(r - R - 2) = \Phi_{Lkr}^H(r_2) \mathfrak{C}_{22} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - 2) \quad (\text{II.7})$$

L'application du théorème permet d'obtenir la relation suivante:

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk^2}(r - R - 2) = - \sum_{L'} J_{L'k^2}(r_2) \mathfrak{Y}_{l^2} S_{L'^2, L^2}^k(k) \quad (\text{II.8})$$

afin que les constantes de la structure $S_{L'^2, L^2}^k$ s'établissent et la valeur de $\mathfrak{Y}_{l^2} = \frac{1}{S_r(2l+1)}$ on obtient

$$i_{Lk^2}^k(r_2) = \Phi_{Lk^2}^H(r_2) \mathfrak{C}_{22} - \sum_{L'} J_{L'k^2}(r_2) \mathfrak{Y}_{l^2} S_{L'^2, L^2}^K(k) \quad (\text{II.9})$$

L'emploi de l'accroissement au sein du domaine MT démontre que:

$$J_{Lk^2}(r_2) \rightarrow \Phi_{Lk^2}^J(r_2), \text{ où } \Phi_{Lk^2}^J(r_2) \text{ est une combinaison linéaire de } \mathfrak{a}_+ \text{ et } \mathfrak{a}_- \text{ avec la}$$

Condition d'accroissement du lissage vers la sphère. Donc, les fonctions de base dans le domaine du MT sont reformulées de cette manière:

$$i_{Lk^2}^k(r_2) = \Phi_{Lk^2}^H(r_2) \mathfrak{C}_{22} - \sum_{L'} \Phi_{Lk^2}^J(r_2) \mathfrak{Y}_{l^2} S_{L'^2, L^2}^K(k) \quad (\text{II.10})$$

Dans la zone interstitielle, on définit les fonctions de base de la manière suivante:

$$i_{Lk^2}^k(r_2) = H_{Lk^2}(r_2) \mathfrak{C}_{22} - \sum_{L'} J_{L'k^2}(r_2) \mathfrak{Y}_{l^2} S_{L'^2, L^2}^K(k) \quad (\text{II.11})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk^2}^k(r_2) = a_{lk^2}^H \mathfrak{a}_{Lk^2}(r_2, E_{\gamma}) + b_{lk^2}^H \dot{\mathfrak{a}}_{Lk^2}(r_2, E_{\gamma}) \quad (\text{II.12})$$

$$\Phi_{Lk^2}^k(r_2) = a_{lk^2}^J \mathfrak{a}_{Lk^2}(r_2, E_{\gamma}) + b_{lk^2}^J \dot{\mathfrak{a}}_{Lk^2}(r_2, E_{\gamma}) \quad (\text{II.13})$$

Ou :

$$a_{lk^2}^H = +W \left\{ \dot{\alpha}_{-lk^2} H_{lk^2} \right\} \quad (\text{II.14})$$

$$b_{lk^2}^H = -W \left\{ \alpha_{-lk^2} H_{lk^2} \right\} \quad (\text{II.15})$$

$$a_{lk^2}^J = +W \left\{ \dot{\alpha}_{-lk^2} J_{lk^2} \right\} \quad (\text{II.16})$$

$$b_{lk^2}^J = -W \left\{ \alpha_{-lk^2} J_{lk^2} \right\} \quad (\text{II. 17})$$

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

$$\int_0^{S^2} \alpha_{-lk^2}^2(r) r^2 dr = W \left\{ \alpha_{-lk^2} \dot{\alpha}_{-lk^2} \right\} = 1 \quad (\text{II. 18})$$

$$\int_0^{S^2} \dot{\alpha}_{-lk^2}(r) \alpha_{-lk^2}(r) r^2 dr = 0 \quad (\text{II. 19})$$

II.3.2 . Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOS :

Cette représentation sera utilisée pour décrire les fonctions fondamentales exclusivement dans les régions intérieures Ω_{int} . Afin d'éviter le comportement singulier de la fonction de Hankel pour les petites distances $r_R < s_R$, cette partie est remplacée par une fonction régulière, que nous notons $\tilde{H}_{kRL}^k$. En conséquence, la représentation LMTO $\left| \tilde{i}_{kRL}^k \right\rangle$ est intégrée dans l'espace total sur la base des relations suivantes [4] :

$$\tilde{i}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk^2}(r - R) = \sum_G \tilde{i}_{lk^2}^k(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II. 20})$$

Cette illustration est identique à la véritable somme dans la zone interstitielle. La fonction de Hankel examinée ici est $H_{kl}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ associée à l'énergie k^2 . Étant donné qu'il s'agit d'une fonction simple au point d'origine, sa transformée de Fourier tridimensionnelle diminue

lentement selon le comportement K^{L-2} pour les grandes valeurs de k . Pour pallier ce problème de discontinuité, on remplace à l'intérieur de sphères de rayon s , la partie irrégulière de cette fonction par une fonction lisse et régulière soigneusement choisie afin d'accélérer la convergence de la transformée de Fourier. Dans le cadre de la méthode FP-LMTO (Full Potential LMTO) proposée par Weyrich.

La fonction de Hankel est remplacée par la fonction de Bessel J_{KL} , en imposant des conditions de continuité aux limites de la sphère, de sorte que la fonction et ses dérivées radiales, ainsi que ses dérivées par rapport à l'énergie $\dot{J}_{kl}$, soient cohérentes.

Les dérivées par rapport à l'énergie sont également intégrées jusqu'à un certain ordre n afin d'améliorer la régularité de la fonction aux limites, ce qui conduit à un comportement de convergence de meilleur ordre k^{-4} .

On inclut également les dérivées d'énergie $J_{kl}(n)$ afin de garantir le même degré de régularité jusqu'à l'ordre n aux confins de la sphère. Ce procédé a été employé dans le contexte de la résolution de l'équation de Poisson, où l'approximation par transformée de Fourier prend la forme $k^{-(3+n)}$. Cependant, cela entraîne une augmentation du nombre de termes dans la série selon la relation $(2l+2n+3)!!$ ce qui souligne la nécessité d'éviter des valeurs élevées pour l'ordre n afin d'atteindre un équilibre entre précision et efficacité numérique.

La même méthode a été utilisée dans la formulation de la méthode LMTO telle que développée par Wills, tandis que Savrasov a adopté une approche différente basée sur la méthode d'Ewald. Methfessel et Schilfgaard ont également appliqué la même idée, mais dans le cadre d'un traitement plus général, où la substitution ne se limitait pas à la partie distincte dans l'intervalle $r < s$, mais où l'approche a été étendue pour inclure une solution plus complète de l'équation étudiée :

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

La partie droite de l'équation de Helmholtz représente une fonction gaussienne qui diminue. Quant à la constante a_l , il s'agit d'un facteur de normalisation donné par la relation suivante :

$$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2l!)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!! \quad \text{Le coefficient } \eta \text{ est l'élément essentiel de cette formulation,}$$

car il est choisi de manière à ce que la fonction gaussienne devienne quasi nulle lorsque $r > s$. De plus, η dépend à la fois du nombre quantique l et du rayon de la sphère s . Dans ce cas, la solution $\tilde{K}_{kl}(r)$ est représentée par une fonction de Hankel lorsque r est grand, tandis qu'elle se comporte comme une fonction régulière lorsque r est petit. Par ailleurs, toutes les dérivées radiales sont définies pour toute valeur de r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(r)$ peut être exprimée par une intégrale double sous la forme suivante :

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

Lorsque η tend vers l'infini, cette intégrale est connue sous le nom d'intégrale de Hankel. L'un des résultats les plus importants qui y est associé est la transformation de Fourier, qui se caractérise par une décroissance exponentielle et s'écrit comme suit :

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

Dans la méthode LMTO $\tilde{H}_{kRl}(r)$, ces fonctions sont considérées comme des ondes de Bloch de vecteur d'onde k , tandis que les coefficients de Fourier $\tilde{H}_{kRl}(k+G)$ sont donnés par la relation suivante :

$$\tilde{H}_{kRl}(K+G) = \frac{4\Omega}{\Omega_c} \frac{S_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|K+G|^l}{|K+G|^2 - k^2} \times e^{(k^2 - |K+G|^2)/4r^2} Y_L(K+G) e^{-i(K+G)R} \quad (\text{II . 24})$$

où Ω_c correspond au volume de la cellule unitaire. Dans les mises en pratique, le coefficient ηRl dépend du ratio entre la fonction de Hankel à la surface de la sphère et la solution $\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \epsilon$, de manière à ce que l'erreur $|\delta|$ soit maintenue inférieure à 0,03. Cela entraîne un intervalle de 150 à 250 ondes planes par atome lorsque $l = 2$, un nombre requis pour assurer la convergence numérique. Pour ce qui est des orbitales s et p , ce chiffre est généralement deux à trois fois inférieur.

Par ailleurs, on utilise une transformée de Fourier rapide pour estimer le potentiel d'échange et la corrélation, tandis que les éléments de la matrice d'interférence sont déterminés explicitement.

II.4. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions) :

Dans la méthode LMTO standard, la fonction enveloppée correspond à une fonction de Hankel dont le coefficient d'énergie est généralement nul ou négatif, multipliée par une fonction sphérique. On appelle cela la « fonction de Hankel du solide ».

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un état stationnaire décroît de manière exponentielle à grande distance lorsque le coefficient d'énergie est négatif, mais elle présente des singularités au point où la fonction est centrée. L'objectif principal de cette modification est donc d'éliminer ces singularités.

La fonction de Hankel lisse se caractérise par le fait qu'elle est analytique et régulière dans tout l'espace. Lorsqu'on l'utilise pour construire la base, on peut choisir les coefficients de manière à

ce que les fonctions prennent des formes non régulières. En dehors du domaine atomique central, qui aide à accélérer les calculs numériques pour deux raisons majeures:

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute[5].

II.4.1. Propriétés de base :

La figure (II.1) illustre les propriétés fondamentales des fonctions de Hankel lisses. Lorsque le rayon r est grand, ces fonctions coïncident avec les fonctions de Hankel standard, qui se caractérisent par une décroissance exponentielle de la forme suivante $\exp(-ikr)$. Ce comportement est déterminé par le coefficient d'énergie négatif : $\varepsilon = -k$.

En revanche, lorsque r prend de petites valeurs, la fonction devient plus lisse et se rapproche progressivement du comportement r^l . Lorsqu'on la multiplie par la fonction de cohérence sphérique $Y_L(\hat{r})$, elle devient une fonction analytique dans toutes les régions de l'espace. Le rayon de lissage R_{sm} est considéré comme l'un des paramètres importants associés à ces fonctions. En effet, la fonction de Hankel lissée coïncide avec la fonction de Hankel standard lorsque la fonction gaussienne $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ devient négligeable, c'est-à-dire lorsque $r > 3R_{sm}$. De plus, l'augmentation de la valeur de R_{sm} entraîne un écart par rapport à la fonction de Hankel standard pour des valeurs plus élevées de r , ce qui rend la fonction plus lisse.

En général, la forme de la fonction est déterminée par deux paramètres fondamentaux : le coefficient d'énergie, qui contrôle son comportement à grande distance, et le rayon de lissage R_{sm} , qui détermine le degré de lissage. Pour optimiser la base d'une particule donnée, ces deux paramètres doivent être sélectionnés de façon adéquate.

Les fonctions de Hankel lissées allient les caractéristiques des fonctions de Hankel et des fonctions gaussiennes : elles maintiennent un comportement exponentiel pour les valeurs élevées de r , tout en présentant une forme régulière près de l'origine, ce qui permet de calculer analytiquement de nombreuses quantités importantes[6].

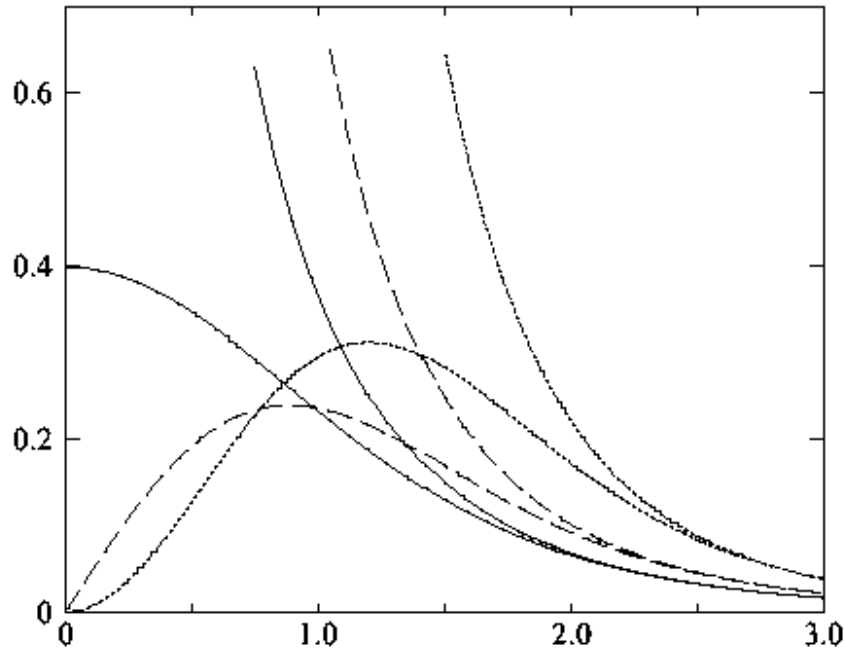


Figure II.1 : Comparaison des fonctions de Hankel classique et raffinée pour $l=0$ (lignes pleines), $l=1$ (traits) et $l=2$ (lignes en pointillé). L'énergie ε est égale à -1 et le rayon est fluide $R_{sm}=1.0$. Pour de grands rayons, les fonctions douces et standards coïncident. Près de son origine, la fonction lisse se courbe progressivement en agissant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$ [6].

II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lisses sont définies à partir de la fonction de Hankel associée au moment angulaire nul, qui s'écrit sous la forme : $\mathbf{h}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{e}^{-kr}/r$, Le coefficient (k) détermine le taux de décroissance de la fonction à grande distance. La fonction $\mathbf{h}_0$ où $\mathbf{r}=|\mathbf{r}|$ définie dans l'espace tridimensionnel, satisfait la relation suivante: $(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\delta(r)$ (II . 25)

où $\varepsilon = -k^2$ représente l'énergie associée à la fonction, généralement considérée comme négative. La valeur de l'effet $(\Delta + \varepsilon)$ est nulle en tous points sauf en $r = 0$, en raison de la présence de la fonction delta, qui provoque l'apparition de l'anomalie $1/r$.

Pour obtenir une fonction de Hankel lisse, on remplace la source ponctuelle, représentée par la fonction delta, par une source gaussienne répartie, ce qui donne à l'équation la forme suivante :

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

La fonction gaussienne est donnée par la relation : $g_0(r) = C \exp(r^2 / R_{sm}^2)$. Ainsi, la fonction lissée se rapproche de la fonction de Hankel standard pour les grandes valeurs de r , tandis que sa variation devient plus régulière pour les petites valeurs, se comportant comme une constante r lorsque $r \rightarrow 0$.

L'utilisation de ces fonctions ne se limite pas au moment d'angle nul, mais peut être étendue aux moments d'angle supérieurs afin de construire les fonctions de base pour les cas s, p et d. Cela s'effectue en appliquant l'opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, associé aux harmoniques sphériques $y(r) = r^L Y_L$.

En appliquant cet opérateur à la fonction delta, on obtient des distributions multipolaires telles que bipolaires et quadripolaires, tandis que son application à $g_0(r)$ conduit à des distributions de forme gaussienne. On définit donc les fonctions de Hankel lisses d'ordre L par la relation : $H_L(r) = y_L(-\nabla) h_0(r)$ qui satisfait l'équation : $(\Delta + \epsilon) H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla) g_0(r)$ (II . 27)

Ces fonctions permettent de calculer de manière analytique un certain nombre de grandeurs physiques importantes, telles que les intégrales de superposition et les contributions à l'énergie cinétique située entre deux fonctions. Elles peuvent aussi être construites autour d'un point spécifique dans une grille, ce qui les rend plus appropriées pour les calculs numériques associés à la structure électronique des matériaux [7].

II.4.3. Les bénéfices des fonctions enveloppes lisses de Hankel:

L'utilisation de fonctions de Hankel lisses présente comme premier bénéfice leur potentiel de diminution de la taille de l'ensemble de bases, ce qui améliore l'efficacité des calculs.

Effectivement, les fonctions de base utilisées dans la méthode LMTO standard ne sont pas toujours l'option idéale pour la description des cristaux ou des fonctions d'onde moléculaire, compte tenu de leur comportement dans la région intermédiaire, située en dehors de la sphère de Muffin-Tin. Le comportement est illustré par la figure II.2, qui montre comment les fonctions de Hankel standard représentent des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

À l'approche du noyau, le potentiel réel du cristal diffère du potentiel fixe en raison de l'effet d'attraction du noyau. Cela entraîne une modification de la courbure de la fonction d'onde à l'extérieur de la sphère MT. Ce comportement est automatiquement intégré dans les fonctions de Hankel lisses, ce qui les rend plus adaptées à la description de la fonction d'onde réelle. En général, la base nécessite des fonctions à grande étendue ainsi que d'autres plus localisées. Ce pendant, l'utilisation des fonctions de Hankel lisses comme fonctions enveloppantes permet d'obtenir le comportement correct de la fonction d'onde, évitant ainsi le recours à certaines fonctions locales supplémentaires. L'ampleur de l'amélioration obtenue dépend de la nature de l'atome étudié[8]. Pour les moments angulaires importants, il est souvent possible de remplacer un ensemble de base triple par un ensemble de base double, et certains canaux moins importants,

comme les cas d dans les atomes sp, peuvent être représentés à l'aide d'une seule fonction radiale au lieu de deux.

Il en résulte une réduction d'environ moitié de la taille de l'ensemble de base. Pour les étapes de Avec une complexité d'ordre (N^3), cette simplification offre une réduction significative du temps de calcul, pouvant dans des conditions optimales être réduit par un facteur de huit.

La seconde propriété des fonctions de Hankel lisses tient à la représentation directe des composants de la matrice d'interpolation, exprimer par le biais de la relation:

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

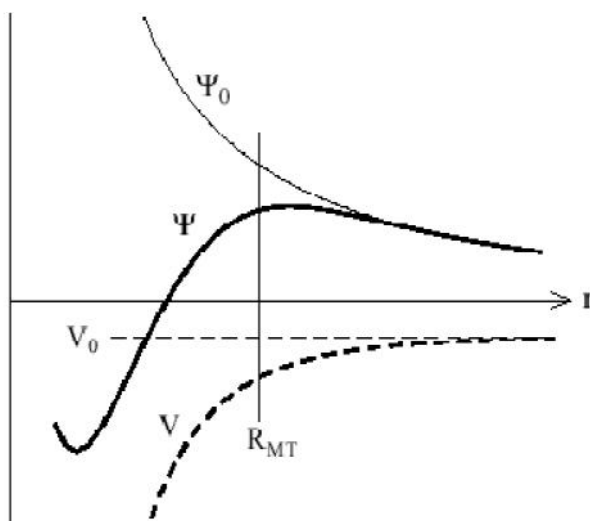


Figure (II.2) : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une Fonction standard de Hankel présentant une singularité en zéro. Quand le potentiel réel V commence à percevoir le potentiel attractif nucléaire, la fonction d'onde appropriée Ψ se plie au-dessus. Cette conduite débute déjà en dehors de l'étagère à muffins et se structure dans les fonctions lissées de Hanke [7].

L'utilisation de ces fonctions permet d'améliorer l'efficacité des calculs. Les intégrales peuvent être calculées sur l'ensemble de la maille unitaire à l'aide d'un maillage régulier, en excluant les contributions provenant de l'intérieur des atomes. Cependant, les intégrales tridimensionnelles nécessitent généralement des maillages denses, Cela conduit à une augmentation significative de la charge de calcul. Ainsi, l'élaboration de fonctions plus douces est indispensable pour diminuer cette charge.

Ceci est réalisable par le biais de l'emploi de fonctions de Hankel lisses considérées comme fonctions enveloppantes. Concernant le silicium, sa sphère de Muffin-Tin a un rayon de 2,2 Bohr, l'effet de lissage dans la méthode LMTO classique se limite à l'intérieur de la sphère MT, où le

rayon de lissage varie entre 0,6 et 0,7 Bohr . Hormis le domaine central, les fonctions de Hankel lisses et classiques sont quasiment identiques dans les contraintes de précision exigées, avec une différence d'environ 0,35 Bohr à la grille d'intégration.

Lorsque l'effet de lissage s'étend au-delà de la sphère MT, on peut obtenir des fonctions de base plus efficaces avec un rayon de lissage d'environ 1,4 Bohr. Cela permet de doubler l'espacement du maillage d'intégration, ce qui réduit le nombre de points du maillage et la charge de calcul d'environ un facteur huit. Enfin, il convient de noter que les éléments de la matrice du potentiel lissé sont calculés, dans l'application pratique de la méthode, dans l'espace réciproque[8].

II.5. Matrices du chevauchement et Hamiltonien :

Dans la méthode LMTO, les matrices hamiltonienne et de recouvrement sont décomposées en plusieurs composantes associées à différentes régions de l'espace. L'hamiltonien est donné par la relation suivante [9] :

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

La matrice de superposition s'écrit comme suit :

$$O_{L'k^2, Lk^2}^K = O_{L'k^2, Lk^2}^{K,MT} + O_{L'k^2, Lk^2}^{K,INT} \quad (\text{II} . 30)$$

où La première contribution correspond à la partie relative à la zone Maffin-Tin (MT), tandis que la deuxième contribution concerne les corrections liées à la partie non-Maffin-Tin. La troisième contribution exprime l'énergie cinétique dans la zone intermédiaire, tandis que la quatrième est liée à l'énergie potentielle de cette même zone. De cette façon, la matrice de superposition est divisée en contributions provenant des sphères et des zones interstitielles. Les relations suivantes définissent les contributions de la région Maffin-Tin dans les matrices de Hamiltonien et de superposition :

$$H_{L'k^2, Lk^2}^{K,MT} = \left\langle \mathbf{i}_{L'k^2}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \mathbf{i}_{Lk^2}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} . 31)$$

$$O_{L'k^2, Lk^2}^{K,MT} = \left\langle \mathbf{i}_{L'k^2}^K \left| \mathbf{i}_{Lk^2}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} . 32)$$

La partie non liée à la zone Maffin-Tin est également donnée par la relation suivante :

$$H_{L'k^2, Lk^2}^{K,NMT} = \left\langle \mathbf{i}_{L'k^2}^K \left| V^{NMT} \right| \mathbf{i}_{Lk^2}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} . 33)$$

La contribution de la zone interstitielle dans la matrice de superposition est calculée comme suit :

$$O_{L'k^2'Lk^2}^{K,INT} = \left\langle i_{L'k^2'}^K \middle| i_{Lk^2}^K \right\rangle \Omega_{int} \quad (II.34)$$

II.6. La contribution d'échange et de corrélation:

L'estimation du potentiel d'interaction et de corrélation est effectuée en se basant sur l'approximation de la densité locale (LDA). Étant donné qu'elle n'est pas linéaire, à l'inverse de la constante de Coulomb, nous supposons que la partie non sphérique de la densité de charge demeure faible. On peut ainsi scinder la densité électronique en une part sphérique et une part non sphérique selon l'équation suivante [10] :

$$\rho_z(r_z) = \rho_{L=0^2}(r_z) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L^2}(r_z) i^L Y_L(\hat{r}_z) = \rho_z^{sph}(r_z) + \Phi_z^\circ(r_z) \quad (II.35)$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_z(r_z)] = V^{xc}[\rho_z^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d^\circ} \bigg|_{\rho_z^{sph}} \Phi_z^\circ(r_z) + \frac{1}{2} \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \circ} \bigg|_{\rho_z^{sph}} [\Phi_z^\circ(r_z)]^2 \quad (II.36)$$

Où :

$$[\Phi_z^\circ(r_z)]^2 = \Phi_z^2{}^\circ(r_z) = \sum_L \Phi_z^2{}^\circ(r_z) i^L Y_L(\hat{r}_z) \quad (II.37)$$

La relation suivante donne le potentiel d'échange et de corrélation, intégrant les contributions des dérivées radiales et de la composante sphérique:

$$V_z^{xc}(r_z) = \sum_L V_{L^2}^{xc}(r_z) i^L Y_L(\hat{r}_z) \quad (II.38)$$

en employant les symboles spécifiques des diverses dérivées des équations d'approximation de la densité locale.

$$\ll^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d^\circ} \quad ; \quad |^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \circ} \quad ; \quad \forall^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \circ} \quad .$$

II.7. Les fonctions d'ondes :

Dans la méthode LMTO, la fonction d'onde est exprimée sous la forme d'un développement approprié qui la représente à l'intérieur de la sphère de Muffin-Tin ainsi que dans la zone interstitielle. À l'intérieur de la sphère atomique, la fonction s'écrit sous la forme d'un développement centré autour d'un point unique, selon la relation suivante [11] :

$$\psi_{k^a}(r_2) = \sum_{Lk} A_{Lk^2}^{K^a} \Phi_{Lk^2}^H(r_2) - \sum_{Lk} S_{Lk^2}^{K^a} \Psi_{l^2} \Phi_{Lk^2}^J(r_2) \quad (\text{II . 39})$$

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

$$\psi_{k^a}(r_2) = \sum_{Lk} A_{Lk^2}^{K^a} H_{Lk^2}(r_2) - \sum_{Lk} S_{Lk^2}^{K^a} \Psi_{l^2} J_{Lk^2}(r_2) \quad (\text{II . 40})$$

Où $A_{Lk^2}^{K^a}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO $S_{Lk^2}^{K^a}$ et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk^2}^{K^a} = \sum_{L'^2} S_{L^2 L'^2}^K(k) A_{L'k^2}^{K^a}, \quad (\text{II . 41})$$

II.8. Calcul de la densité de charge :

La charge totale interne à la sphère MT et la charge externe à ladite sphère MT se combinent pour former la densité de charge.

La densité de charge au sein de la sphère MT est exprimée comme une expansion en harmoniques sphériques.

$$\rho_2(r_2) = \sum_{L''} \rho_{L''2}(r_2) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_2) \quad (\text{II . 42})$$

De même pour la densité de charge en dehors de la sphère MT. Pour déterminer la densité de charge, nous devons évaluer les intégrales appropriées dans la région de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{2(i)}$, Grâce à l'application des propriétés de transformation des coefficients variationnels, on parvient à réduire ces intégrales à des formes irréductibles au sein de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{2(i)} = \sum_{K^a} 2 f_{K^a} A_{L'k'^2}^{K^a*} B_{Lk^2}^{K^a} \quad (\text{II . 43})$$

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

$$T_{l'k'm'lm}^{(i)} = \sum_{\forall} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\forall) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\hat{g}^{-12}(i)} U_{mm_2}^l(\forall) \quad (\text{II . 44})$$

II.9. L'harmonique sphérique :

La fonction harmonique sphérique Y, qui est une fonction propre de l'angle de l'équation de Laplace, est définie de la manière suivante [13]:

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sim_{lm} P_l^{|m|}(\cos^{-}) e^{im''} \quad (\text{II . 45})$$

qui est orthonormée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'm'} \quad (\text{II . 46})$$

Et P_l^m Il s'agit de polynômes de Legendre augmentés et α_{lm} représente des coefficients de normalisation. L'expansion des deux harmoniques sphériques est décrite par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II . 47})$$

où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II . 48})$$

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 :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II . 49})$$

II.10. Augmentation LAPW et LMTO :

L'accroissement s'opère en segmentant l'espace en sphères muffin-tin centrées autour de différents noyaux, ainsi qu'une zone interstitielle, générée entre ces sphères.

Dans chaque sphère atomique, une solution numérique de l'équation de Schrödinger, qui devient lisse en surface de la sphère, remplace la fonction enveloppe analytique.

On peut aisément arriver à cette solution, car le potentiel est à peu près sphérique, autorisant une résolution de l'équation radiale de Schrödinger pour les diverses composantes du moment angulaire. De manière plus précise, dans le cadre de l'établissement du jeu de base, le potentiel autour du noyau est considéré comme sphérique. Cependant, les termes non sphériques sont intégrés par la suite. Les techniques « all-électron » qui font appel à l'augmentation se caractérisent par l'éventail de fonctions enveloppes qu'elles emploient. L'option est quelque peu restreinte par la tâche. D'un côté, il est nécessaire de calculer toutes les quantités requises, y compris les intégrales de superposition, les composantes de la matrice hamiltonienne, ainsi que le module au carré de la fonction d'onde pour la densité de sortie. En outre, le corpus de base devrait être aussi simplifié que possible pour faciliter la réalisation des calculs dans un délai et une taille restreints. La technique des ondes planes à variation linéaire (LAPW) fait appel à des ondes planes en tant que fonctions de trajets.

Chaque fonction de couverture est uniformément déployée sur la cellule unitaire sans être liée à un site particulier. Un atout majeur de cette option est sa simplicité.

L'inconvénient réside dans le fait que, lorsqu'on s'appuie sur le système, nombre de ses fonctionnalités principales seront fréquemment requises. L'approche linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) se révèle plus complexe..

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

$H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})$ Ces éléments sont constitués d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. L'angle est clairement défini par $L=(l,m)$ et est centré sur un atome particulier dans le cristal, où il présente une singularité. La figure illustre les fonctions de base (LAPW) et (LMTO)(III.3).

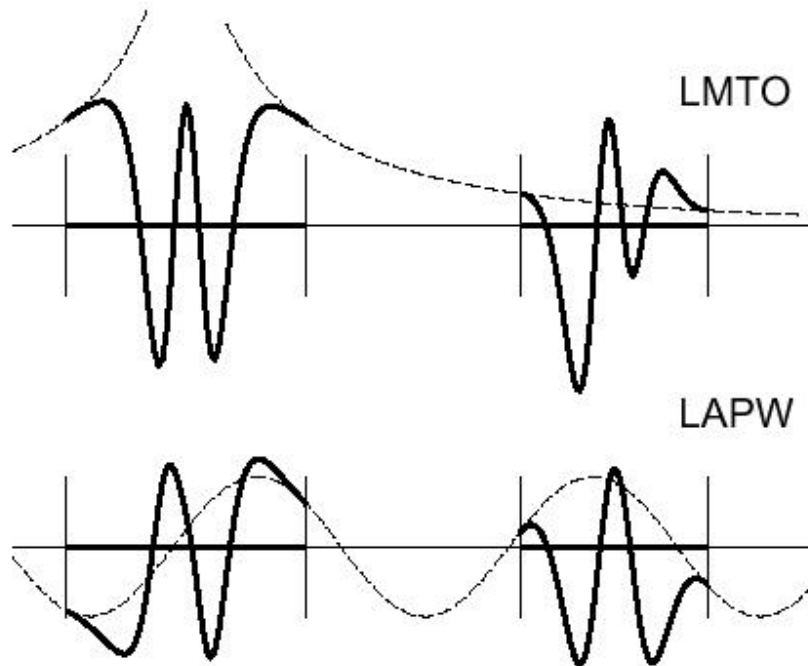


Figure (III.3) : Une illustration qualitative des fonctions fondamentales LMTO et LAPW. Les deux partent d'une fonction enveloppe lisse (à traits). Dans le cadre de LMTO, l'enveloppe est caractérisée en tant que fonction de Hankel avec un atome centré, tandis que dans LAPW, elle est dépeinte comme une onde plane. Au sein des sphères atomiques (lignes plus épaisses), les fonctions enveloppes sont substituées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient continue à la bordure de la sphère.

III . 13 . Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Il n'est pas évident de déterminer les bénéfices de considérer les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel élargies. Cela entraîne un formalisme complexe et un effort considérable en matière de programmation. C'est pourquoi la méthode LMTO est avantageuse.

- ✚ Les fonctions LMTO sont élaborées pour imiter les véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si l'approche muffin-tin est utilisée pour estimer le potentiel cristallin, c'est-à-dire, une sphère à l'intérieur des sphères et un état constant à l'extérieur, la fonction d'onde réelle du cristal se transforme en une somme finie des fonctions LMTO.
- ✚ En raison de la taille réduite de la base, les calculs devraient être effectués rapidement. Pour être plus précis, la diminution de la base de moitié peut permettre d'économiser environ sept huitièmes du temps de machine.
- ✚ Un autre effet de la taille réduite de la base de données est la baisse de la mémoire requise, qui peut également porter une grande importance en économisant du temps computer lors du calcul des systèmes de grande envergure.
- ✚ Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, autrement dit, les fonctions solides de Hankel, présentent une simplification analytique. Cela facilite l'exécution des différentes étapes nécessaires. En fin de compte, bon nombre de propriétés bénéfiques apparaissent grâce au fait que ces fonctions sont des vecteurs propres de l'opérateur de l'énergie cinétique. $-\Delta H_L(r) = \epsilon H_L(r)$ où $\epsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- ✚ Lors du choix de l'ensemble de base pour un système particulier. On peut se servir de l'intuition chimique. Le choix de la base peut être déterminé en fonction du problème spécifique, et il est parfois possible de sélectionner une base différente pour chaque atome individuellement. Dans certains cas, l'interprétation des résultats peut être simplifiée grâce à l'utilisation de bases orientées atome..

Parmi les caractéristiques partagés par la méthode LAPW sont :

- ✚ Le premier bénéfice réside dans la stabilité numérique lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. De plus, étant donné que chaque fonction distincte 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.
- ✚ Tout comme avec d'autres techniques entièrement électroniques, les informations sur les états du cœur sont valides et ne peuvent être directement fournies dans une expression pseudo-potentielle. Les quantités associées comprennent la densité au centre et le gradient du champ électrique. En hisser un électron du noyau, il est possible de déterminer directement les énergies du niveau liant-noyau en se basant sur la différence de l'énergie totale.

Il faut surtout noter la complexité de cette méthode comme son principal inconvénient. Outre le plus grand déploiement d'efforts, deux conséquences majeures sont les suivantes:

- ✚ En recourant à une technique qui utilise une base de la méthode LMTO, il est impératif de sélectionner judicieusement un grand nombre de paramètres. Cela commence par la subdivision de l'espace où l'on définit les rayons de la sphère atomique et choisit le set de base. Par la suite, l'un des critères de convergence (comme les moments d'angles de coupure) doit être précisé.
- ✚ Il est très ardu d'apporter des changements. Par exemple, examinons l'évaluation des composants de la matrice optique, à savoir, la valeur de l'opérateur du gradient ∇ entre deux fonctions d'onde.

Au sein de la base d'onde plane, cela peut être réalisé en quelques lignes. Au sein de la méthode LMTO, cette tâche représente un projet de programmation majeur.

- [1] BOUNOUA NESRINE , MAMI IHSSANE , Thèse de master , UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA 2022 , , Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs BP et BAs .
- [2] Ayad Mohamed , Thèse de master , Université Djilali LIABES SIDI BEL-ABBES 2016 , Etude par la méthode du premier principe des propriétés physiques des matériaux III-V.
- [3] Djaafri Toufik , Thèse de master , Université Ibn Khaldoun – Tiaret 2017 , Etude ab-initio de la Structure électronique de L'alliage ternaire à base de Plomb $PbS_x Se_{1-x}$.
- [4] Merine Abdelkader , Mémoire de magister , Université Djilali liabes Sidi Bel-Abbes 2016 , Etude par la méthode du premier principe des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés $SiX(X=Ge,Sn)$.
- [5] BENSATAL Fatima Zohra , YUCEF Sihem , Thèse de master , Université Ibn Khaldoun – Tiaret 2015 , Etude de premier principe de la structure électronique de ZnO .
- [6] BOUCHAREF MOHAMED , Thèse de Doctorat , Université Djilali liabes Sidi Bel-Abbes 2015 , Etude des propriétés structurales et électroniques des hétérostructures semi-conductrices .
- [7] MAHDJOUB KHEIREDDINE ZOUBIR , Mémoire de magister , Université Djilali liabes Sidi Bel-Abbes 2016 , Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'alliage ternaire $Cu_xAg_{1-x}Br$ par la méthode de premier-principe.
- [8] Berrahal Mokhtar , Thèse de Doctorat , Université Djilali liabes Sidi Bel-Abbes 2016 , Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'alliage Skutterudites $CeRu_4P_{12}$ par la méthode FP – LMTO .
- [9] ADIM Nouredine , Thèse de Doctorat , Université Djilali liabes Sidi Bel-Abbes 2021 , Etude des propriétés physiques des superréseaux à puits quantique .
- [10] Omrane Asmaa , Messaoudi Khaldia , Thèse de master , Université Ibn Khaldoun – Tiaret 2015 , Etude théorique des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs GaAs et AlAs .
- [11] Oumeri Houcine , Thèse de master , Université Ibn Khaldoun – Tiaret 2018 , Etude des Propriétés Structurales et Electroniques et thermodynamique du Composés $LuHf$ par méthode FP-LMTO .
- [12] BOUTI SAAD , Thèse de master , Université Ibn Khaldoun – Tiaret 2020 , Contribution à L'étude des propriétés structurales et électronique du ternaire $In_{1-x}Ga_xN$ par laméthode (FP-LMTO).
- [13] BENNADJI ABDERRAHIM , Thèse de Doctorat , Université Djilali liabes Sidi Bel-Abbes 2016 , Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des alliages $EuFe_4Sb_{12}$, $CO_2XSi(X=Mn,Fe)$ et $CO_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si$ par la méthode de premier principe.

Chapitre III

Résultats Et Interprétations

III.1. Introduction :

Les halogénures cupriques CuX (où X=Cl, Br, I) se caractérisent par un large écart optique. Ils sont très séduisants pour des applications en optique non linéaire.

Sous des conditions normales (pression et température), ces matériaux présentent une structure cubique similaire à celle de la zinc blende (B3). Ces composés binaires de type $A^N B^{8-N}$ qui contiennent 8 électrons de valence par atome

Une des propriétés des halogénures de cuivre comprend l'existence de niveaux p des halogènes (Cl, Br, I) qui se situent près du niveau d du cuivre. Cette caractéristique provoque une hybridation substantielle entre les orbitales d et p, résultant en une croissance majeure du nombre d'électrons de valence, passant de 8 à 18. Cela transforme significativement leur comportement, notamment leur comportement électronique en comparaison avec d'autres matériaux [1].

L'étude de différentes propriétés physiques des composés CuX (X = Cl, Br, I) a fait l'objet de nombreuses recherches, cependant, on dispose de peu d'informations théoriques sur leurs propriétés thermiques à des températures extrêmement élevées. Zhu et coll. [2] ont mené une analyse théorique approfondie des caractéristiques élastiques et optiques, ainsi que de la transition de phase du composé CuI vers les cinq phases : zincblende, rock-salt, tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique.

Ainsi, notre recherche s'attache à déterminer, en utilisant la méthode FP-LMTO, les caractéristiques mécaniques, structurelles et électroniques ainsi que l'état d'équilibre des composés CuX (où X = Cl, Br, I).

Nous exposons ci-dessous l'application de la technique FP-LMTO pour l'analyse des composés CuX (X = Cl, Br, I) dans les phases de type zinc blende. Chaque étude mentionnée utilise la LDA [3, 4] en conjonction avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III.2.Détails techniques de calcul :

Dans le domaine de la physique des solides, l'étude des caractéristiques physiques d'un système repose sur le calcul de l'énergie totale. Effectivement, quand elle est disponible, cette dernière autorise la déduction de toutes les propriétés structurales du matériau examiné (le coefficient cristallin a , le coefficient de rigidité B ainsi que sa dérivée B' , et également les transitions de phase). Cependant, sa détermination est compliquée dû au grand nombre d'électrons qui composent le solide. Plusieurs techniques approximatives ont été employées pour élucider ce problème.

Nos calculs ont été réalisés en nous basant sur des principes de base pour anticiper les caractéristiques structurelles, mécaniques et électroniques des composés CuX (X = Br, Cl et I), grâce à l'utilisation de la méthode FP-LMTO intégrée dans le programme Mindlab [5]. L'opération est itérée jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale convergent à moins de 10^{-7} de Redberg.

III. 3 .Propriétés structurales :

Nous allons recourir à la technique FP-LMTO pour établir les paramètres structuraux, mécaniques et électroniques des matériaux solides CuX (où X représente Cl, Br, I). Initialement, nous nous pencherons sur l'établissement de l'état d'équilibre en examinant les graphes de l'énergie totale en relation avec le volume de la maille élémentaire. Nous procéderons alors à l'ajustement de ces courbes en utilisant l'équation d'état de Moragan [6], qui est représentée par la formule ci-dessous:

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

Où: E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont respectivement, l'énergie d'équilibre, volume, module de compressibilité, et la dérivée du module de compressibilité.

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

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

Où : V est le volume d'équilibre, E est l'énergie.

B' : la dérivée du module de compressibilité [7] :

$$B = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

III.3.1. Résultats :

Dans cette étude, nous avons calculé les paramètres structuraux de CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$) en utilisant les méthodes citées. V_0 représente le volume d'équilibre, à quant à lui est le paramètre du réseau, ensuite vient le coefficient de compressibilité et finalement sa dérivée.

III.3.1.1. Chlorure cuivreux CuCl :

La figure (III.1) illustre comment l'énergie globale de CuCl évolue, calculée à partir de ses paramètres structuraux, en fonction du volume de la maille. Nous ajustons cette courbe en utilisant l'équation d'état de Birch [8]. La valeur obtenue (le paramètre de maille en équilibre a , Le tableau (III.1) présente les valeurs du coefficient de compressibilité B_0 et de sa dérivée B'_0 .

Nous constatons que nos résultats s'accordent bien avec les valeurs expérimentales de Hule et al.

[9]

	Pas du réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B'
Nos calculs	5.398	49	5.14
Expériences	5.424 [9]	38.1 [9] 54.5 [10]	4 [9]
Autres calculs	5.273 LAPW[11] 5.343 Pseudo[11] 5.47 [12]	57.6 LAPW[11] 61.9 Pseudo[11] 40.3 [12]	11.25 [11]

Tableau (III.1) : *Propriétés structurales de CuCl, dans les structures Zinc blende*

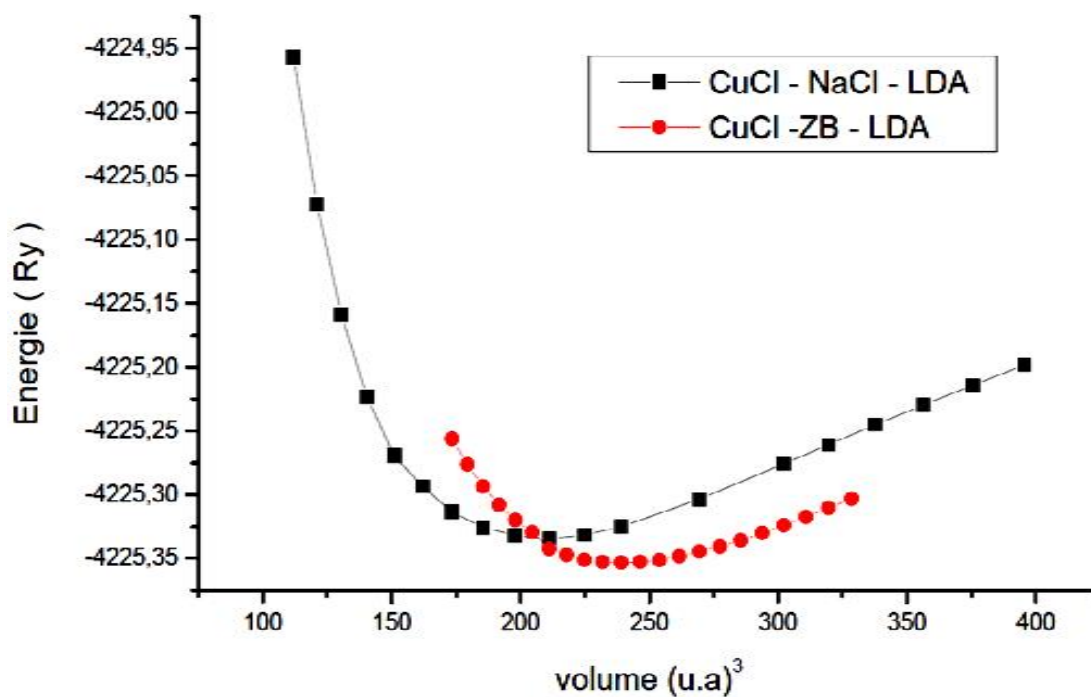


Figure (III.1) : Variation de l'énergie totale de CuCl (zinc blende et NaCl) en fonction du volume.

III.3.1.2. Bromure cuivreux CuBr :

L'intervalle du réseau (Figure III.2) est déterminé en s'ajustant à la courbe de la figure (III.2) à l'aide de la loi d'état de Birch [8]. Nous avons réussi à obtenir une valeur d'équilibre du pas du réseau, un module de rigidité ainsi qu'une dérivée (voir Tableau III.2). Nos résultats concordent bien avec les valeurs expérimentales de Hule et al. [9] .

	Pas du réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B'
Nos calculs	5.728	44	4.528
Expériences	5.695 [9]	36.6 [9]	4 [9]
Autres calculs	5.689 [12]	34.8 [12]	10.35 [12]

Tableau (III.2) : Propriétés structurales de CuBr , dans les structures Zinc blende

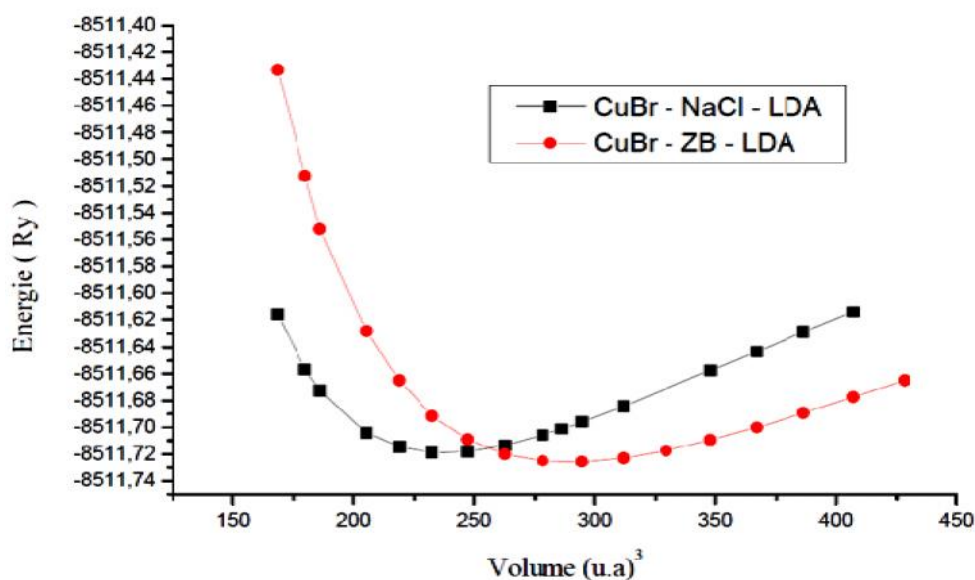


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale de CuBr (zinc blende et NaCl) en fonction du volume.

III.3.1.3. Iodure cuivreux CuI :

Nous déterminons les caractéristiques structurales de CuI en équilibre (a , B_0 , B') en ajustant nos résultats grâce à l'équation d'état de Birch [8] (Figure : III.3). Le tableau (III.3) présente les résultats, qui sont ensuite mis en regard avec des mesures expérimentales [9] et des simulations réalisées à l'aide de la dynamique moléculaire [13]. Il est à noter que la valeur du paramètre de maille et du module de compressibilité concorde parfaitement avec les résultats expérimentaux [9].

	Pas du réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B'
Nos calculs	6.092	39.7	4.695
Expériences	6.054 [9]	36.6 [9]	4 [9]
Autres calculs	6.062 [13]	35.2 [13]	3.22 [13]

Tableau (III.3) : Propriétés structurales de CuI, dans les structures Zinc blende

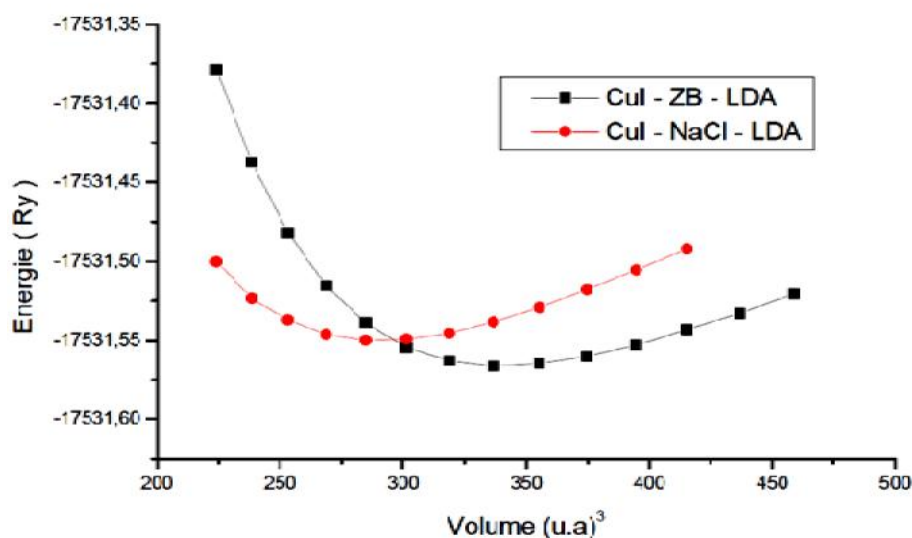


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale de CuI (zinc blende et NaCl) en fonction du Volume.

III.4 . Propriétés électroniques:

III.4.1. Structure de bandes:

Les figures (III.4), (III.5) et (III.6) représentent les structures de bandes de CuCl, CuBr et CuI obtenues grâce à la méthode FP-LMTO. Les courbes présentent une forme identique pour les composés.

Le sommet de la bande valence sert de référence zéro énergétique. Au point Γ , on trouve le minimum de la bande de conduction ainsi qu'une certaine entité représentée en ce même endroit. Donc, le gap direct entre Γ - Γ pour CuCl, CuBr et CuI est observé.

Les valeurs du différentiel que nous avons obtenues grâce à notre calcul d'approximation (LDA) concordent avec celles d'autres calculs. L'incongruence avec l'expérience est due à une lacune reconnue dans la théorie DFT relative aux semi-conducteurs et aux isolants, qui mène à une sous-évaluation de la gap.

Les tableaux (III.7) présentent les énergies des bandes pour CuCl, CuBr et CuI.

Nos valeurs des écarts sont inférieures à celles obtenues à partir des expérimentations ou des calculs empiriques. C'est tout à fait normal car nos calculs s'appuient sur une méthode ab-initio.

		Nos travaux	Autres calcules	Expt
CuCl	$Eg (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	0.662	0.707 LAPW [15] 0.351 Psudo [15]	3.40[16]
CuBr	$Eg (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	0.391	0,507 LAPW[15]	3.05[17]
CuI	$Eg (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	1.033	3.10 ETB [14]	3.3[17]

Tableau (III . 4) : Valeurs expérimentales et théoriques des divers niveaux d'énergie de CuBr, CuCl et CuI dans la structure de la blende zincifère (énergie exprimée en eV).

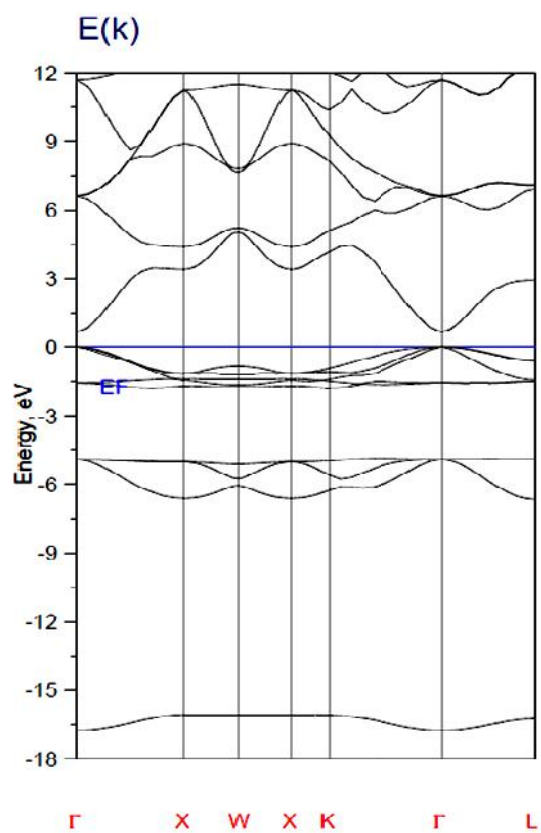
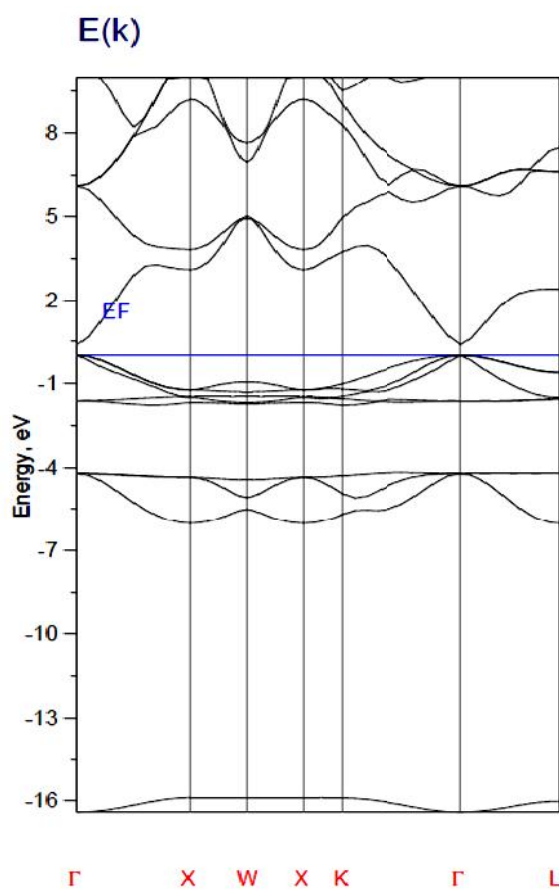


Figure III.4: structure de bande du CuCl.

Figure III.5: structure de bande du CuBr.



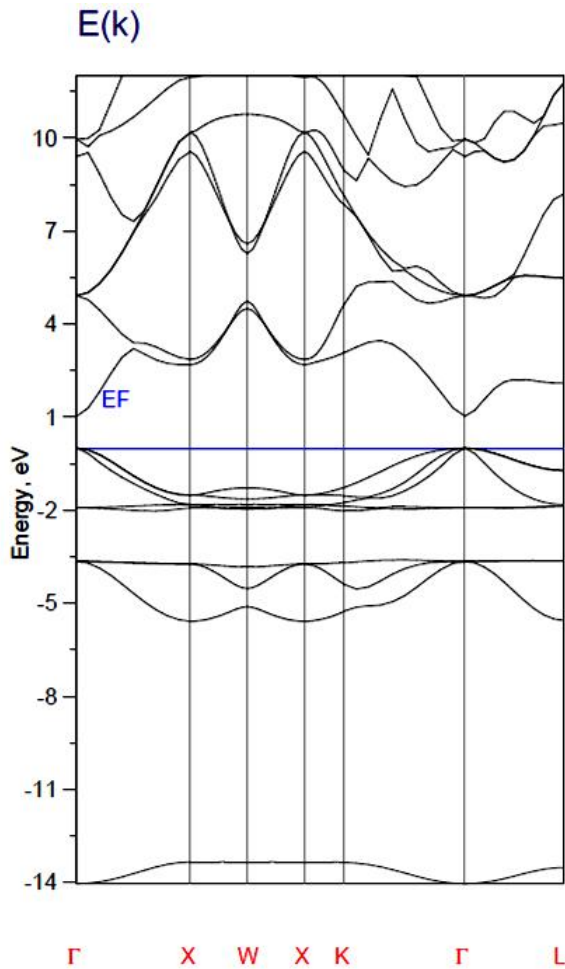


Figure III.6: structure de bande du CuI.

III.4.2. Les densités d'états (DOS):

La figure (III.7) illustre les densités d'états (DOS) totales projetées entre -10 et 8 eV, calculées par la LDA. Le niveau de Fermi est utilisé comme référence pour les énergies.

Dans l'approximation LDA, il est généralement observé que la densité d'état totale exhibe trois zones dans la bande de valence:

1- CuCl

- Une zone délimitée entre -6.82 eV et -5.89 eV.
- La deuxième zone va de -5.89 eV à -4.92 eV.
- La troisième zone, qui se situe au-delà de -1.9 eV.

2- CuBr

- Une zone située entre -6.08 eV et -5.29 eV.
- La deuxième zone englobant les valeurs de -5.29 eV à -4.15 eV.
- La troisième région, située au-dessus de -1.96 eV.

3- CuI

- Un espace défini entre -5,52 eV et -4,75 eV.
- La deuxième zone s'étend entre -4.75 eV et -3.40 eV.
- La troisième zone, qui se situe au-dessus de -2.28 eV .

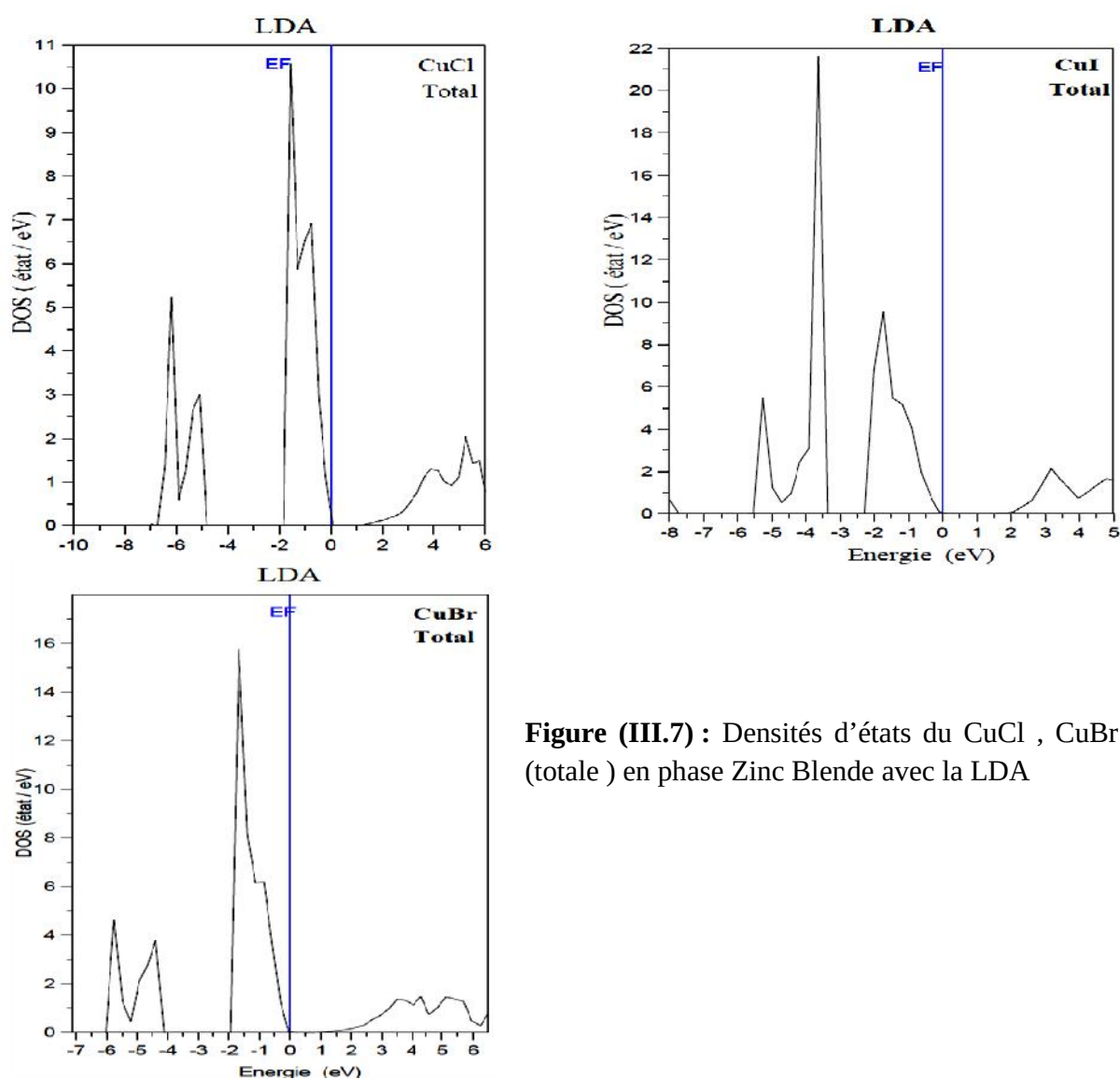


Figure (III.7) : Densités d'états du CuCl , CuBr et CuI (totale) en phase Zinc Blende avec la LDA

III.5 . Propriétés mécaniques :**III.5.1. Coefficients élastiques :**

L'état de contrainte et les déformations locales ou globales du réseau cristallin, qui y sont associées, influencent fortement les caractéristiques des semi-conducteurs. Effectivement, toute distorsion engendre une modification des positions des atomes les uns par rapport aux autres, ce qui entraîne une modification du recouvrement des orbitales atomiques. Cela entraîne une modification du schéma des bandes, spécifiquement concernant la largeur de la bande interdite (gap).

Dans le contexte de l'élasticité, la loi de Hooke établit un lien entre les contraintes, en considérant les coefficients d'élasticité du matériau. Cela suscite encore des débats et les diverses expérimentations donnent parfois des résultats très dissemblables.

L'établissement des constantes élastiques nécessite une compréhension de la courbature de l'énergie en lien avec la contrainte pour les déformations spécifiques de la cellule unitaire. Quelques-unes de ces déformations modifient le volume de la cellule unitaire tout en préservant la symétrie tétragonale, alors que d'autres déformations rompent cette symétrie tétragonale.

Nous avons examiné les contraintes sous deux conditions, avec et sans respect du volume, car les contraintes respectant le volume seules ne fournissent pas suffisamment de contraintes pour établir les constantes élastiques..

Pour un système cubique, on dispose de trois constantes élastiques indépendantes, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . On peut exprimer le module de compressibilité B de ce système comme une

combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} . Pour assurer une stabilité élastique, il faut que B , C_{11} , C_{12} et C_{44} soient tous de valeur positive [18].

On peut obtenir les constantes élastiques en calculant l'énergie totale en fonction des contraintes qui brisent la symétrie cubique tout en conservant le volume.

Pour déterminer C_{11} et C_{12} , nous utilisons un tenseur de contraintes tétraogonales [19, 20], qui convertit les vecteurs de réseau R en R_0 de la manière suivante:

$$R' = \mathcal{E}R$$

Le tenseur de contraintes est formulé en fonction du paramètre de déformation tétraogonale par :

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

Par ailleurs, l'énergie totale par unité de volume selon la distorsion est décrite par:

$$E(\mathcal{C}) = 6C'V\mathcal{C}^2 + E(0)$$

où C' se situe la constante de cisaillement tétraogonale, également fournie par:

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

et le module de compressibilité :

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

En fusionnant ces deux équations finales, nous obtenons les C11 et C12. Toutefois, nous imposons une contrainte monoclinique [21] et préservons le volume afin de déterminer C44:

$$\begin{pmatrix} \Phi / 2 & 0 & 0 \\ 0 & -\Phi / 2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Phi^2}{4 - \Phi^2} \end{pmatrix}$$

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

$$E(\Phi) = \frac{1}{2}C_{44}V\Phi^2 + E(0)$$

Les constantes élastiques complètes pour un système cubique sont représentées par C11, C12 et C44. On peut dériver le module de torsion G, le module de Young E ainsi que le rapport de Poisson γ à partir des relations ci-après:

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right)$$

Par conséquent, nos résultats sont exposés dans les tableaux suivants (III . 5), (III . 6), (III . 7):

	Notre calcul	Autres calculs	Expériences
C₁₁ (GPa)	47.9	45.2 [22] 47.0 [23] 14.9 [24]	45.4 [25]
C₁₂ (GPa)	34.8	30.9 [22] 36.2 [23] 74.1 [24]	36.9 [25]
C₄₄ (GPa)	15.7	12.1 [22] 55.3 [24]	14.9 [25]
G (GPa)	12.04	-	-
E (GPa)	33.38	-	-
γ	0.386	-	-

Tableau (III . 5) : Les constantes élastiques (en GPa) ont été déterminées par la LDA en phase ZnS (B3 dénommée Zinc blende) pour le CuCl.

	Notre calcul	Autres calculs	Expériences
C₁₁ (GPa)	44.3	43.5 [23] 41.5 [12]	-
C₁₂ (GPa)	32.7	34.9 [23] 31.4 [12]	-
C₄₄ (GPa)	12.5	-	-
G (GPa)	9.82	-	-
E (GPa)	27.42	-	-
Γ	0.396	-	-

Tableau (III . 6) : Les constantes élastiques (en GPa) ont été déterminées par la LDA en phase ZnS (B3 dénommée Zinc blende) pour le CuBr .

	Notre calcul	Autres calculs	Expériences
C_{11} (GPa)	46.3	45.1 [23] 41.3 [26] 52.8 [13]	45.1 [25]
C_{12} (GPa)	32.2	30.7 [23] 32.1 [26] 34.4 [13]	30.7 [25]
C_{44} (GPa)	10.4	-	-
G (GPa)	9.06	-	-
E (GPa)	25.25	-	-
γ	0.393	-	-

Tableau (III . 7) : Les constantes élastiques (en GPa) ont été déterminées par la LDA en phase ZnS (B3 dénommée Zinc blende) pour le CuI .

La condition de stabilité mécanique dans le cristal entraîne les limitations suivantes sur les constantes élastiques: $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$.

Références :

- [1] F. EL Haj Hassan, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2000).
- [2] J. Zhu, R. Pandey, M. Gu, J. Phys.: Condens. Matter 24, 475503 (2012).
- [3] Savrasov S, Savrasov D. Phys Rev B 1992;46:12181.
- [4] Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992;46:12947.
- [5] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30,5390 (1944).
- [7] N. Bioud , < Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre > Thèse , Université de Sétif , (mars 2018) .
- [8] F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1978, p 1257.
- [9] S.Hule and D. A. Keen, Phys. Rev. B 50, 5868 (1994).
- [10] G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jaya~aman, T.H. Geballe and G.W. Hull, Solid state commun, 32, 275 (1979).
- [11] H-C. Hsueh, J. R. Maclean, G. Y. Guo, M-H Lee, S. J. Clark, G. J. Ackland and J. Crain, Phys. Rev. B 51, 12216 (1995).
- [12] W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, J. Phys. Chem Solids, 59, 8, 1293 (1998).
- [13] W. Sekkal, <études des propriétés structurales et thermodynamiques des composés à base de carbone et de cuivre et de leurs alliages » Thèse, Université de Metz, (décembre 1999).
- [14] B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, M. Ferhat and M. Certier, Phys. Stat. Sol (b) 209, 339 (1998).
- [15] : H-C. Hsueh, J. R. Maclean, G. Y. Guo, M-H Lee, S. J. Clark, G. J. Ackland and J. Crain, Phys. Rev. B 51, 12216 (1995).
- [16] D. Westphal, A. Goldmann, J. Phys. C, 15, 6661(1982).
- [17] J. G. Gross, S. Lewoncmk, M. A. Khan, and J. Ringeissen, Solid State Commun. 36, 907 (1980).
- [18] : D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, 1972.

- [19] : M. Dacorogna, J. Ashkenazi and M. Peter, Phys. Rev. B 26, 1982, p 1527.
- [20] : N. E. Christensen, Solid State Commun. 49, 1984, p 701.
- [21] : A. Y. Liu and D. J. Singh, Phys. Rev. B 47, 1993, p 8515.
- [22] : A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, and B. Khelifa, Phys. Lett. A 228, 378 (1997).
- [23] : O. Landolt-Bornstein, « *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* », Vol 22, Springer-Verlag Berlin, (1 986).
- [24] : San-Guo Shen, J. Phys. Condens. Matter. 6, 8733 (1994).
- [25] : R.C. Hanson, J.R. Hallberg and C. Schwab, Appl. Phys. Lett. 21,490(1972).
- [26] : W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier and H. Aourag, J. Phys. Condens. Matter. soumis, (2000).

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'examen des diverses caractéristiques physiques et chimiques des solides aide à la fois à décrypter et anticiper les réactions de matériaux existants ou innovants, tels que : la stabilité thermique et chimique, la résistance et la ductilité, la composition des phases, la microstructure, etc. ; ainsi qu'à fournir des données cruciales pour l'amélioration des processus de fabrication de ces matériaux et l'étude de leur comportement futur dans leur cadre d'applications.

Dans le cadre de cette recherche, nous avons analysé les caractéristiques structurales, mécaniques et électroniques des halogénures de cuivre CuX (où $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) grâce à des calculs *ab initio*, en recourant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) selon la méthode FP-LMTO. Ces substances ont une grande valeur scientifique et technologique grâce à leurs propriétés physiques uniques, les positionnant comme des matériaux de choix pour des utilisations dans les semi-conducteurs et l'optoélectronique.

L'étude a commencé par un examen des caractéristiques structurales des composés analysés, en identifiant les paramètres clés liés à leur stabilité cristalline, tels que la constante de réseau, le volume d'équilibre et le coefficient de compression. La stabilité cristalline fait référence à la capacité de la structure à maintenir son agencement atomique en situation d'équilibre, quand l'énergie du système atteint son minimum. Les conclusions de l'étude ont démontré une convergence significative avec les informations présentes dans les recherches antérieures, attestant de l'efficacité de la technique FP-LMTO et de sa faculté à offrir une représentation fidèle des caractéristiques structurales des halogénures de cuivre.

Pour compléter le profilage de ces composés, nous avons examiné leurs propriétés mécaniques en calculant les constantes élastiques fondamentales C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces paramètres font partie des indicateurs clés pour déterminer la stabilité des matériaux et leur réaction face aux sollicitations mécaniques. Les essais ont démontré que tous les composés analysés répondent aux critères de robustesse mécanique, attestant ainsi de leur aptitude à maintenir leur structure cristalline face à de petites déformations. Ces constantes ont aussi conduit au calcul d'une série de coefficients mécaniques fondamentaux, tels que le coefficient de compression, le coefficient de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson, Cela a contribué à mieux

appréhender le comportement mécanique de ces composés et à évaluer leur résistance aux déformations externes..

Pour ce qui est des caractéristiques électroniques, l'analyse a été réalisée par le biais du calcul de la structure des bandes de puissance et des densités d'états globales et partielles. Les recherches ont révélé que les halogénures de cuivre analysés affichent une nature semi-conductrice, mise en évidence par la présence d'un gap séparant les bandes de valence et de conduction. L'évaluation des densités d'états a aussi conduit à identifier la contribution des diverses orbitales atomiques à la formation de ces bandes, ce qui a facilité la compréhension du comportement électronique de ces composés et a permis d'expliquer certaines de leurs propriétés physiques.

D'après les données recueillies, les halogénures de cuivre CuCl, CuBr et CuI se distinguent par leur robustesse structurale et des qualités mécaniques et électroniques importantes. Ceci témoigne du potentiel considérable de ces composés dans divers secteurs technologiques. Cette recherche a aussi permis d'enrichir la connaissance des caractéristiques essentielles de ces matériaux, tout en fournissant des informations théoriques qui pourront servir de référence pour d'éventuelles recherches futures destinées à examiner d'autres propriétés et à élaborer leurs applications possibles.