

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2015

Laboratoire Etude des Surfaces et Interfaces nano-structurées et Matériaux Emergents(LESIMS)

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème:

***Etude de 1^{er} principe des propriétés
fondamentales des alliages quaternaires***

Option: Physique de l'état condensé

Par

Selma TOUAM

DIRECTEUR DE THESE: Sebti GHEMID

Prof. Université Annaba

Devant le jury :

Président : Hocine MERADJI

Prof. Université Annaba

**Examineurs : Rahima BOULECHFAR
Badis BENNECER**

**MCA. Université Skikda
Prof. Université Guelma**

Remerciement

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour suivre mes études ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je remercie les membres du C.F.D :Etude des Surfaces et Interfaces nano-structurées et Matériaux Emergents du laboratoire LESIMS de m'avoir autorisé à effectuer mon travail de thèse au sein de l'équipe simulation et modélisation du Laboratoire LPR sous la direction du Pr.Sebti GHEMID.

Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur Pr Hocine MERADJI pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance au Pr Sebti GHEMID, mon directeur de thèse pour son assistance, ces larges compétences scientifiques, sa grande patience, ses conseils judicieux, sa compréhension pour sa disponibilité et sa sollicitude durant ses années de thèse.

Je voudrai vivement remercier Pr Hocine MERADJI, pour m'avoir aidé, conseillé et soutenu pendant ces années, ainsi que pour ses qualités humaines, sa compétence et ses commentaires, je le remercie aussi d'être le président de mes jurys.

Je tiens à remercier vivement les membres du jury, le Pr Badis BENNECER et le maitre de conférence Rahima BOULECHFAR qui ont accepté de juger et d'examiner ce travail.

Je veux aussi remercier le professeur CHOUAHDA Zohra pour son aide et son encouragement.

Aux membres de l'équipe (LPR):Mme.Moufida BOUKHTOTA ,Mme Samira CHELLI , Mlle Akila BOUMAAZA,Mlle Laila HAMIOUD et Mme Warda NEMIRI.....pour leur soutien ,pour les nombreuses discussions scientifiques.

Je remercie tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Je remercie également tous les collègues et personnels administratifs du département de physique de l'université d'ANNABA.

Je n'oublie pas de remercier aussi ma copine MOUSSAOUI Ibtissem, qui a été toujours près de moi.

Enfin, je remercie toute ma famille, particulièrement, mon père, ma mère, ma sœur, mes frères, pour leur aide, leurs encouragements et leur soutien moral ainsi que tous les êtres chers à mon cœur.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ dans la structure zinc blende en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (*FP-(L) APW*) implémentée dans le code de calcul *Wien2k*. On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour étudier les propriétés structurales et optiques. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux de l'expérimental et de la théorie.

Le calcul des structures de bandes électroniques a été effectué dans l'approximation du gradient généralisé (EV-GGA) corrigée par Engel et Vosko, et dans l'approximation (**mBJ**) ; La confrontation systématique des résultats des calculs des propriétés électroniques aux données expérimentales a permis de démontrer la capacité de l'approche (mBJ) dans l'amélioration des résultats.

La variation du paramètre de maille, module de compressibilité, gap énergétique, fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité des alliages ternaires ($\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$) en fonction de la composition montrent une dépendance non linéaire.

Les valeurs des gaps calculées des alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ adapté au substrat CuI varient de 0.771 jusqu'à 0.865 (eV), tandis que les valeurs obtenues pour le substrat InP varient dans la gamme 0.679 jusqu'à 0.859 (eV). Ces deux intervalles couvrent le domaine infrarouge.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic and optical properties of quaternary alloys $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ in the zinc blende structure using first principles methods based on the theory of density functional theory (DFT) through the method Waves Linearized Augmented Planes (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k code. We have used the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC) to study the structural and optical properties.

. The results are in agreement with those of the experimental and theoretical.

The calculation of the electronic band structures was carried out in the generalized gradient approximation (GGA-EV) corrected by Engel and Vosko and the approximation (mBJ). The systematic comparison of the results of calculations of the electronic properties with experimental data demonstrated the ability of the approach (mBJ) in the findings improvement.

The variation of the lattice parameter, bulk modulus, energy gap, dielectric function, the refractive index, the absorption coefficient and reflectivity of ternary alloys ($\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$) as a function of the composition show a non-linear dependence.

The values of the calculated gaps quaternary alloys $\text{Cu}_{1-y-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_1$ adapted to CuI substrate vary from 0.771 up to 0.865 (eV), while the values obtained for the InP substrate vary in the range 0.679 up to 0.859 (eV). These two intervals cover the infrared range.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية للخليط $Cu_{1-x}Ag_xBr_yI_{1-y}$ باستعمال طرق المبادئ الأولى المبنية علي نظرية DFT بواسطة طريقة FP-LAPW المتوفرة في برنامج المحاكاة برنامج Wien2K تم إستعمال النظرية التقريبية (GGA) لأجل حساب كمون التبادل و الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنيوية و الضوئية. النتائج متفقة مع تلك المتحصل عليها في التجربة وبعض الحسابات النظرية. لأجل أجل. حساب الخصائص الإلكترونية استعملنا التقريب (EV-GGA) و التقريب (mBJ) ؛ المقارنة المنهجية لنتائج العمليات الحسابية من الخصائص الإلكترونية مع القياسات التجريبية أثبتت قدرة التقريب (mBJ) في تحسين النتائج. تغيير ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، فجوة الطاقة، وظيفة عازلة، معامل الانكسار، ومعامل الامتصاص والانعكاس من الخلائط الثلاثية ($Cu_{1-x}Ag_xI$ et $Cu_{1-x}Ag_xBr$, $AgBr_xI_{1-x}$, $CuBr_xI_{1-x}$) غير خطي. قيم فجوات الطاقة للخليط $Cu_{1-x}Ag_xBr_yI_{1-y}$ الذي تم تكييفه مع العمادة CuI تتغير من 0.771 إلى 0.865 (ev)، في حين أن القيم التي تم الحصول عليها عن الركيزة InP تختلف في حدود 0.679 حتى 0.859 (ev). هذان المجالان يغطيان مجال الأشعة تحت الحمراء .

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : PRESENTATION ET ORIGINALITES DES MATERIAUX ETUDIES

I.1 Introduction	06
I-2.Alliage	06
I-2-1.Définition D'un Alliage	06
I-2-2.Classification des alliages	06
I-3.Caractéristiques des composés	07
I-3-1.Configuration électronique des composés	07
I-3-2 .Structure cristallographique	09
I-4.Première zone de Brillouin	11
I-4-1.Les points de haute symétrie	11
I-4-2.Les lignes de haute symétrie	12
<i>Références</i>	13

CHAPITRE II : NOTIONS THEORIQUES ET METHODES DE CALCUL

II.1 Introduction	15
II-2.Equation de Schrödinger	15
II-3.Approximations Fondamentales	16
II-3-1.Approximation de Born-Oppenheimer	16
II-3-2.Les Approximations Hartree et Hartree-Fock	17
II-3-3.Approximation de Thomas-Fermi	18
II-3-4.La Théorie de la Fonctionnelle de La Densité (DFT)	19
II-3-4-1.Positionnement du problème	19
II-3-4-2.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	19
II-3-4-3.Approche de Kohn et Sham	21
II-3-4-4.Fonctionnelle d'échange et de Corrélation	23

a. Approximation de la Densité Locale (LDA)	23
b. . Approximation du gradient généralisé	25
II-3-4-5.Résolution des equations de Kohn-Sham	25
II-4.Methode des Ondes Planes Augmentees et Linearisees	28
II-4-1.Introduction	28
II-4-2.Méthode des Ondes planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)	28
II-4-2-1.Méthode Des Ondes Planes Augmentées (APW)	28
II-4-2-2.Principe de la méthode LAPW	31
II-4-3 .Les rôles des énergies de linéarisation E_1	33
II-4-4.Développement en Orbitales Locales	33
II-4-4-1.La méthode LAPW+LO	34
II-4-4-2.La méthode APW+lo	34
II-4-5.Le concept de la méthode FP-LAPW	35
II-5.Le code Wien2k	36
Références	39

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	43
III.2 Détails de calcul	43
III.3 Résultats et discussions	44
III-3-1.Composés binaires	44
III-3-1.1.Propriétés structurales	44
III-3-1-2.Propriétés électroniques	48
III-3-1-3.Propriétés optiques	50
III-3-2.Alliages ternaires	62
III-3-2-1.Propriétés structurales	62
III-3-2-2.Propriétés électroniques	68
III-3-3.Alliages quaternaires	71

III-3-3-1. Propriétés structurales	71
III-3-3-2. Propriétés électroniques	74
III-3-3-3. Propriétés optiques	75
III-3-4. Etude de l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ adapté aux substrats binaires CuI et InP	79
Références	82
Conclusion générale	86

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Figure I-1a	Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.	10
Figure I-1b	Réseau cristallin de la structure NaCl.	10
Figure I-2	Zone de Brillouin (zinc-blende, NaCl).	12
<i>Chapitre II</i>		
Figure II-1	Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	27
Figure II-2	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	29
Figure II-3	Le code Wien2k.	38
<i>Chapitre III</i>		
Figure III-1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires CuI , CuBr et AgI. dans la phase Zinc Blende calculée par WC-GGA.	45
Figure.III-2	La variation de l'énergie en fonction du volume du AgBr dans la phase NaCl calculée par WC-GGA.	46
Figure III-3	structure de bande des composé CuI, CuBr, AgI et AgBr en utilisant l'mBJ .	49
Figure III-4	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.	54
Figure III-5	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.	56
Figure III-6	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.	58
Figure III-7	La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.	59
Figure III-8	La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les	61

	composés CuI, CuBr, AgI et AgBr	
Figure III-9	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ pour chaque concentration $x= 0.25,0.5$ et 0.75 .dans les structures Zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA)	63
Figure III-10	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ pour chaque concentration $x= 0.25,0.5$ et 0.75 .dans les structures Zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA)	64
Figure III-11	variation du paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour les alliages $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$	67
Figure III-12	Variation des gaps énergétiques des alliages ternaires $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ en fonction de la concentration x en utilisant l'mBJ, l'EVGGA. et la GGA	70
Figure III-13a.	Contour des paramètres de réseau en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$.	73
Figure III-13b	Contour des modules de compressibilité en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$.	73
Figure III-14	Variation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ en utilisant l'mBJ.	75
Figure III-15	Contour de l'indice de réfraction en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$	76
Figure III-16	: Contour de la fonction diélectrique en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$.	77
Figure III-17	Contour du coefficient d'absorption en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$	78
Figure III-18	Contour de la réflectivité en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$.	79
Figure III-19	Variation des gaps énergétiques de l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ en fonction de la composition x en utilisant WC-GGA pour les deux substrats CuI et InP.	81

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I.1	Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : nos éléments (I et VII))	08
Tableau I.2	Le nombre atomique et la configuration électronique des étudiés.	08
Tableau I.3	Paramètre de maille cubique	09
<i>Chapitre III</i>		
Tableau III-1	Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	47
Tableau III.2	Les valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques (Gap direct et indirect) des composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.	50
Tableau III .3	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.	57
Tableau III.4	Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les alliages ternaires à différentes concentrations comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	65
Tableau III.5	Gaps énergétiques des alliages $AgBr_xI_{1-x}$, $CuBr_xI_{1-x}$, $Cu_{1-x}Ag_xI$ et $Cu_{1-x}Ag_xBr$ calculés par la mBJ, l'EVGGA et WC-GGA, et comparés à d'autres valeurs théoriques.	69
Tableau III.6	Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B et gap d'énergie E_g en (GPa) pour le quaternaire $Cu_{1-x}Ag_xBr_yI_{1-y}$	72

Introduction Générale

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, Le domaine de la physique des semi conducteur, est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et fait l'objet de nombreux recherches, en raison de leur importance stratégique dans divers domaines tels que les cellules solaires ; l'électroluminescence, l'optoélectronique et les biotechnologies.....

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude de ces semi conducteurs I-VII de type AX (A = Cu, Ag, Au, Li, X = Br , I, Cl, At).

Les argents halites AgX (X = Br , I, Cl, At) sont très importants à cause de leurs applications dans le domaine photographique [1]. Ils sont aussi de très bons électrolytes [2] et de bons semi-conducteurs liquides [3]. Expérimentalement, il est constaté que sous les conditions atmosphériques [4-5] la structure la plus stable pour AgCl, AgBr et leurs alliages est la structure NaCl (Rocksalt).

Les halogénures de cuivre CuX (X=Cl, Br, I) cristallisent dans la structure zinc blende.et sont caractérisées par une large bande interdite [6], une grande valeur de la séparation spin-orbite (négative dans le cas de CuCl) [7],

Une des particularités des halogénures cuivreux réside dans la localisation, des niveaux p de l'halogène, au voisinage du niveau d du cuivre. Cette particularité conduit à une très grande hybridation entre les orbitales d et p des électrons, ce qui augmente de façon impressionnante le nombre d'électrons de valence de 8 à 18, et change de façon significative le comportement électronique de ces composés par rapport aux autres matériaux.

Les alliages quaternaires sont aujourd'hui utilisés dans le domaine optoélectronique, ce type de semi-conducteur nécessite l'ajout d'un substrat convenable qui élargit le gap d'énergie et de ce fait rend l'alliage possédant des gaps d'énergie qui couvrent la bande spectrale, pour découvrir des nouveaux dispositifs optoélectronique et d'amplifier les domaines d'application technologique.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x}$, ainsi que de leurs propriétés électroniques et optiques.

A cet effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail que nous présentons dans cette thèse est abordé selon les trois chapitres suivants :

Dans un premier chapitre de cette thèse, nous montrons la Classification des alliages semi-conducteurs . puis nous présentons des matériaux étudiés et leurs propriétés physiques générales .

Le chapitre II présente le cadre théorique qui repose sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Ce chapitre présente aussi une petite description du code *Wien2k*.

Le troisième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Ce chapitre de cette thèse est composé de trois parties:(étude des composés binaires, alliages ternaires puis les alliages quaternaires).

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] J. F. Hamilton, Adv. Phys. **37**, 359 (1988).
- [2] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, 5886 (1982)
- [3] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys. **53**, 85(1990).
- [4] S. Hull and D. A. Keen: Phys. Rev. B **59**, 750 (1999).
- [5] L. S. Cain: J. Phys. Chem. Solids **38**, 73 (1977).
- [6] M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) **81**, 9-47 (1963).
- [7] S. F. Lin, W. E. Spicer, Phys. Rev. B **14**, 4551 (1976).

Chapitre I
Présentation et originalité des
matériaux étudiés

I-1.INTRODUCTION

Les cristaux I-VII sont des composés formés des éléments des groupes I et VII du tableau périodiques. Ils sont des matériaux intéressants en optique non linéaire [1] et pour les recherches sur le confinement quantique des excitons [2].

Les composés I-VII ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années et ils ont fait l'objet de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux [3-5]. La caractéristique la plus importante de ces matériaux est l'existence du niveau d^{10} rempli en plus du niveau de valence du gaz rare s^2p^6 . Ils sont caractérisés par un grand gap (~ 3.4) [4], une forte conductivité ionique aux températures élevées [5] et possèdent une ionicité $f_i \sim 0.7$ qui est proche de la valeur critique $f_c = 0.785$.

Les semi conducteurs I-VII ont une grande importance du point de vue technologique à cause de leurs multiples applications notamment dans le domaine photographique [6,7]: Ils sont de très bons électrolytes [8], de bons semi-conducteurs liquides [9] et aussi utilisés comme étant des détecteurs infrarouges.

I-2.ALLIAGE**I-2-1.Définition d'un alliage :**

Un alliage est un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux.

Le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces alliages dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

I-2-2.Classification des alliages

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [10]:

a-Alliage binaire de la forme AB

b-Alliage ternaire

Lorsque les éléments binaires AB et AC sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- Alliage ternaire anionique : AB_xC_{1-x}

- Alliage ternaire cationique: $A_xB_{1-x}C$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x . Ce paramètre permet de faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier le gap et le paramètre cristallin ; ce dernier caractérise la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin.

c-Alliage quaternaire

Il existe un autre type d'alliages semi-conducteurs: il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y . Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [11,12] :

- ✓ Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$
- ✓ Les solutions triangulaires : dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $AB_xC_yD_{1-x-y}$ et les solutions purement cationiques $A_xB_yC_{1-x-y}D$

Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tous type d'alliages semi-conducteurs est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

I-3.Caractéristiques des composés

I-3-1. Configuration électronique des composés

Dans ce travail, nous avons basé notre étude sur les composés semi-conducteurs du type I-VII dans la structure la plus stable (qui est la structure du chlorure de sodium (NaCl) pour le binaire AgBr, et la

structure zinc blende pour les binaires CuI, CuBr, AgI). Ils sont formés des éléments des colonnes IA (Cu, Ag) et VII^B (Br, I) du tableau périodique de *Mendeleïev*, comme il est montré dans le tableau suivant (tableau I.1) :

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B
Li ³ Na ¹¹ Cu²⁹ Ag⁴⁷ Au ⁷⁹	Be ⁴ Mg ¹² Ca ²⁰ Zn ³⁰ Cd ⁴⁸ Hg ⁸⁰	B ⁵ Al ¹³ Ga ³¹ In ⁴⁹ Tl ⁸¹	C ⁶ Si ¹⁴ Ge ³² Sn ⁵⁰ Pb ⁸²	N ⁷ P ¹⁵ As ³³ Sb ⁵¹ Bi ⁸³	O ⁸ S ¹⁶ Se ³⁴ Te ⁵² Po ⁸⁴	F ⁹ Cl ¹⁷ Br³⁵ I⁵³ At ⁸⁵

Tableau I.1 : Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : nos éléments (I et VII)).

La configuration électronique ainsi que le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont rassemblés dans le tableau (I.2)

Élément	Nombre atomique (Z)	Configuration électronique
Cu	29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Ag	47	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Br	35	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
I	53	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵

Tableau I.2: Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.

D'après le Tableau I.2, on voit l'existence des niveaux d remplis pour tous les atomes. Par contre il existe un électron de valence sur l'orbitale s pour les atomes du groupe I (Le cuivre et l'argent) et 7 électrons se trouvent sur les orbitales s et p des atomes du groupe VII (Br, I). Ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément.

La liaison (I-VII) est résultante de l'hybridation sp³ des orbitales atomiques. La nature de la liaison entre le groupe VII (Br⁻¹ et I⁻¹ anions) très électronégatif et le groupe I (Cu⁺¹ et Ag⁺¹ cations) très électropositif est une liaison ion-covalente.

I-3-2 .Structure cristallographique

Les composés **CuI**, **CuBr** et **AgI** ont une structure cristallographique de type Zinc Blende (Sphalérite) représentée sur la figure **(I-1a)**. Avec un environnement tétraédrique et une même hybridation sp^3 , cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées: l'un d'éléments **I** (Cu, Ag) et l'autre, d'éléments **VII** (Br, I), décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire de un quart.

La maille élémentaire comporte quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m (T_d)$. On note que la structure cristalline n'est pas de compacité maximale et que le taux de remplissage qui en résulte est (34%). Elle est donc considérée comme une structure ouverte d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers.

Le composé binaire AgBr cristallise dans la structure NaCl (rocksalt) (I-1b). Dans cette structure les atomes de Brome constitue un réseau cubique à faces centrées et les atomes d'argent occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube. Leur groupe d'espace est $Fm3m (O_h)$.

Le paramètre de maille du matériau. Le tableau **I.3** récapitule les valeurs de a dont nous aurons besoin.

a (Å)	
CuI	6.05 [13]
CuBr	5.69 [14]
AgI	6.49 [15]
AgBr	5.77 [16]

Tableau I.3: Paramètre de maille cubique

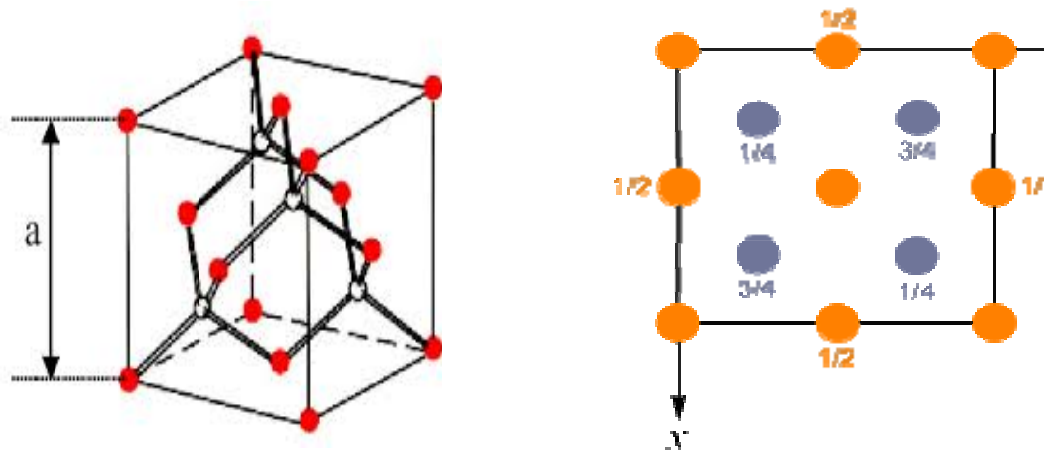


Figure I-1a. Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

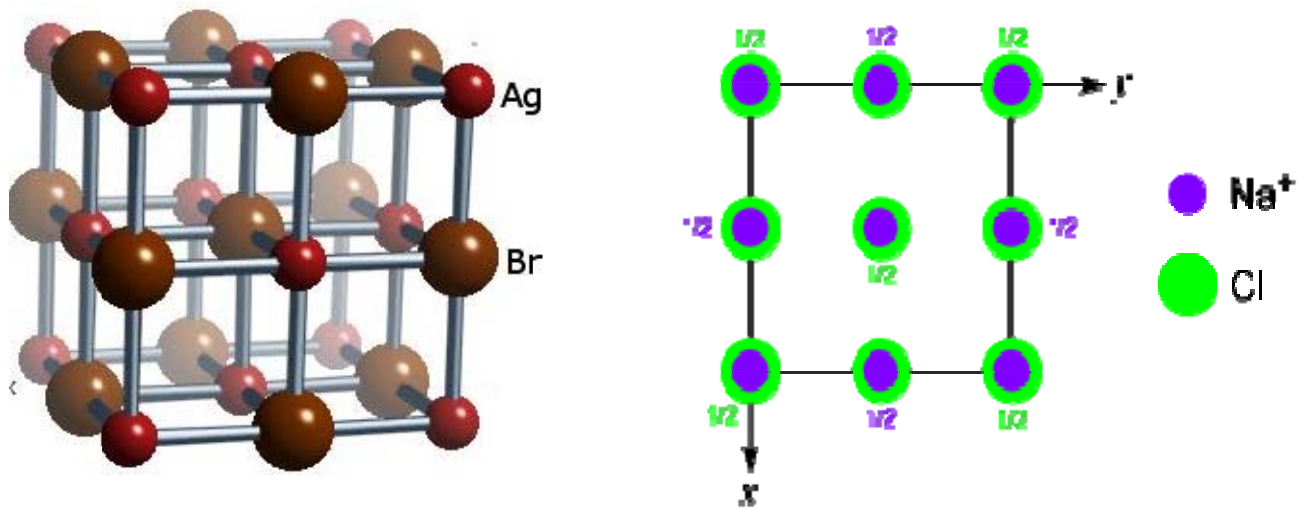


Figure I-1b. Réseau cristallin de la structure NaCl.

I-4. Première zone de Brillouin

La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive (*la maille de Wigner Seitz*) [17] de réseau réciproque. Cette zone joue un rôle important pour l'étude des propriétés physiques des cristaux [18], en particulier dans les semi-conducteurs. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin.

La première zone de Brillouin pour les deux structures zinc-blende et NaCl possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

I-4-1. Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$.

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes.

k_x, k_y ou k_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

$$\text{Les coordonnées sont : } k_w = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, 1 \right)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de

$$\text{l'octaèdre avec les coordonnées : } k_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1 \right)$$

I-4-2. Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 111 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

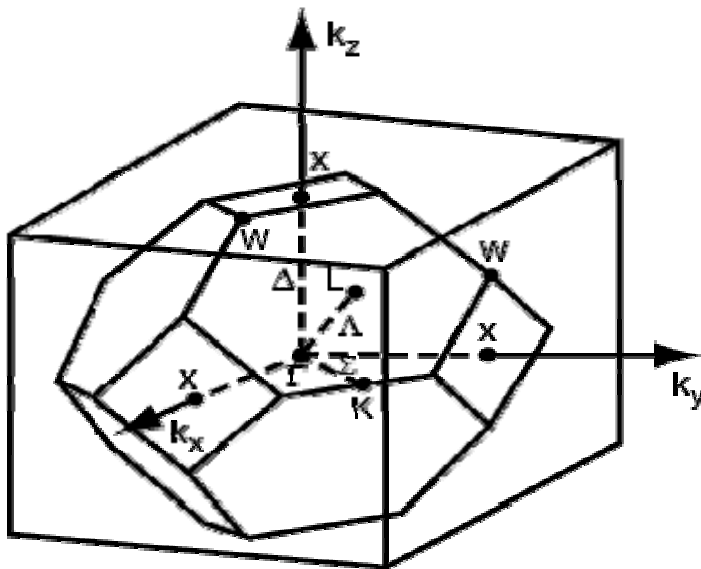


Figure I-2 : Zone de Brillouin (zinc-blende , NaCl).

Références

- [1] D. Fröhlich, E. Mohler, and P. Wiesner, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 554 (1971).
- [2] Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 225 (1993).
- [3] A. Blacha, N. E. Christensen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **33**, 2413 (1986).
- [4] M. Cardona, *Phys. Stat. Solidi (b)* **81**, 9-47 (1963).
- [5] J. B. Boyce and B. A. Huberman, *Phys. Rep.* **51**, 189 (1979).
- [6] J. F. Hamilton, *Adv. Phys.* **37**, 359 (1988).
- [7] J. Kapecki, J. Roders, in: M. Howe-Grant (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth ed., vol. 6, Wiley, New York, (1993).
- [8] B. E. Mellander, *Phys. Rev. B* **26**, 5886 (1982).
- [9] J. E. Enderby, A. C. Barnes, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 85 (1990).
- [10] P. Kiréev, « *La Physique des semiconducteurs* », édition Mir, Moscou (1975).
- [11] F. Aymerich, *Phys. Rev. B* **26**, 1968 (1982).
- [12] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [13] S. Hule and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **50**, 5868 (1994).
- [14] B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *Phys. Lett. A* **240**, 257 (1998).
- [15] G. S. Nunes, P. B. Allen, *Phys. Rev. B* **57**, 5098 (1997).
- [16] K. F. Loje, D. E. Schuele, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2051 (1970).
- [17] Slater, J. C. *Rev. Mod. Phys.* **35**, 210 (1963).
- [18] V. Fock, *Z. phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).

Chapitre II
Notions théoriques et
Méthodes de calcul

II-1.INTRODUCTION

L'étude des structures de bandes permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques qui se déroulent dans les corps solides. Un corps solide est constitué par une association des particules élémentaires : les électrons et les noyaux (ions). Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, on expose d'une manière générale les différentes théories et méthodes d'approximations utilisées pour les calculs des propriétés de l'état fondamental. Toutes ces méthodes de calcul sont aujourd'hui bien connues et utilisées par la communauté scientifique.

II-2.EQUATION DE SCHRÖDINGER

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]

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

où H est l'opérateur hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons et E est l'énergie totale du cristal, et ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique (la présence des forces). C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-2})$$

Ainsi, l'hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suit:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{T_n} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \quad (\text{II-3})$$

Les deux premiers termes (T_n, T_e) sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs d'énergie potentielle d'interaction noyau/noyau (V_{nn}), noyau/électron (V_{ne}), et électron/électron (V_{ee}).

Où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par i, j . M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré. R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau respectivement. Les opérateurs laplaciens Δ_i^2 et Δ_A^2 impliquent une dérivation par rapport aux coordonnées de l' i -ème électron et de l' A -ème noyau. On utilisera par la suite les unités atomiques: dans ce système d'unités (u.a.) ($\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$).

La solution de l'équation de Schrödinger (II-1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

II-3. APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Boern-Oppenheimer [2,3] est appelée aussi approximation adiabatique. Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation. Comme les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent ; on peut donc séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

Dans cette hypothèse, l'équation de Schrödinger se simplifie, compte tenu du fait que l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} deviennent nulles en prenant la valeur constante de l'énergie potentielle noyau-noyau comme référence.

Ainsi, l'hamiltonien peut se mettre sous la forme suivante :

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-4})$$

Et s'écrit :

$$H = - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{Te} + - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{Vne} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{Vee} \quad (\text{II-5})$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron.

II-3-2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock:

L'approximation de Hartree en 1928 [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{II-6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. L'approximation de «Hartree-Fock» [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II-6) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire

non-local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-7})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation

II-3-3. Approximation de Thomas-Fermi:

Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique $\rho(r)$ [5, 6, 14].

La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électron en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ qui est créé par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne
- 3- Leur interaction avec noyaux.
- 4- l'énergie d'échanger et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, en représentant l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. L'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$E_C = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{II-8})$$

II-3-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-3-4-1. Positionnement du problème

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un formalisme très efficace en de simulation et elle est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps. L'objectif des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi où ils ont pu exprimer l'énergie cinétique d'un atome en fonction de la densité électronique [7].

En 1928, Dirac [7] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner.

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [8] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme étant une fonctionnelle de la densité électronique ρ .

II-3-4-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [9] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes DFT modernes. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe.

Théorème 1:

Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la

connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume moléculaire (potentiel extérieur).

E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-9})$$

D'après ce théorème Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état. Le problème qui se pose ici est comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ou non?

Ceci conduit à la formulation du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2:

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\vec{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-10})$$

Où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II-11})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-12})$$

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

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ pour un système à N électrons interagissant?

II-3-4-3. Approche de Kohn et Sham

Finalement, en 1965 et après une quarantaine d'année d'effort, l'approche de Kohn et Sham [10] ont eu l'idée de remplacer le système réel interactif composé de N électrons interagissant par un système fictif non interactif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. De ce fait, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues (la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif).

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})]_{\text{int}} = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-13})$$

Où $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

La détermination de l'état fondamentale du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn –Sham « mono électroniques » :

-le potentiel effectif V_{eff} est de la forme :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-14})$$

-Le potentiel d'échange et corrélation est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-15})$$

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les φ_i :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

$i=1, \dots, N$.

Où les φ_i sont les états à une particule.

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-17})$$

La résolution de ces trois équations doit être auto cohérente puisque le potentiel effectif V_{eff} dépend de ρ et donc des fonctions d'onde. A partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ est obtenu pour lequel l'équation (II-13) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Le processus auto-cohérent est terminé quand la nouvelle densité électronique soit inférieure ou égale de la valeur précédente, c'est la convergence.

Les équations de *Kohn-Sham* sont utilisées dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

II-3-4-4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit se tenir compte, en plus du calcul autocohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Malgré l'élégance des équations de Kohn et Sham (KS), cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont la LDA et la GGA.

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière.

a. Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [11] consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale. On considère que le système que l'on étudie se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II-18})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène de densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est défini par :

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

L'énergie d'échange et de corrélation locale $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de l'équation (II-18) peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie de corrélation locale $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{II-21})$$

Où r_s est le rayon d'une sphère qui contient un électron.

$$\text{Avec } \rho = \left(4\pi r_s^3 / 3\right)^{-1}.$$

La partie de corrélation a été estimée pour la première fois par *Wigner* [12]:

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II-22})$$

Elle a été évaluée et paramétrée par *Ceperly et Alder* [13], à partir des calculs Monte Carlo quantiques variationnels (*Variational Quantum Monte-Carlo VQMC*) avec une précision de $\pm 1\%$, et a été donnée par *Perdew et Zunger* [8] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s \succ 1 \quad (\text{II-23})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s \prec 1 \quad (\text{II-24})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn et Sham* [14], *Hedin et Lundqvist* [15] et *Perdew et Wang* [16].

b Approximation du gradient généralisé

Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Parmi ces approximations, on a l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-25})$$

Où

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles, celles de Perdew et al (1991) [17] et Perdew et al (1996) [18], aussi Yang et Par [56] et la fonctionnelle d'échange de Becke [57] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang [19] et Perdew [20].

II-3-4-5. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite en général le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) ces orbitales peuvent être écrites sous la forme:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

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

Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de Kohn et Sham. En utilisant le principe variationnel, la résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui

minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent présenté par l'organigramme de la Figure (II-1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-27})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-17).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-28})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

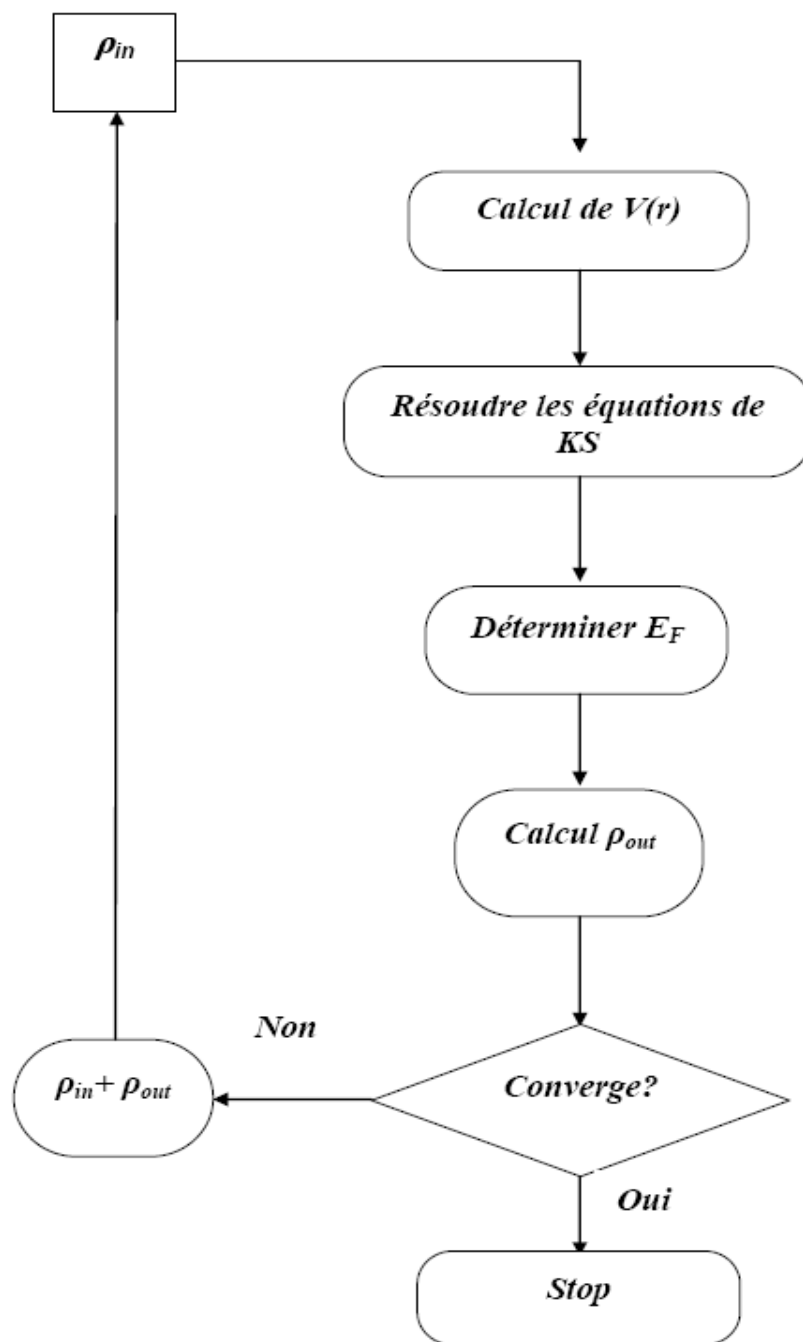


Figure II-1 : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II-4.METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES

II-4-1.Introduction

Plusieurs méthodes de calcul ont été développées basées sur le formalisme de la DFT et utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. On peut citer la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2,21], celle des ondes planes augmentées (APW) [22], les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [23], la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO) [24-25] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [23,26-34].

II-4-2.Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [35], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater (1937-1964) [22,36].

II-4-2-1.Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes plane augmentées APW (Augmented Plane Waves) a été développée par Slater en 1937[22].

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux de régions:

- ✓ -des sphères Muffin-Tin(MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons $R\alpha$. le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de *Schrödinger*».
- ✓ -une région interstitielle restante(I), où le potentiel est presque constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (**Figure II-2**).

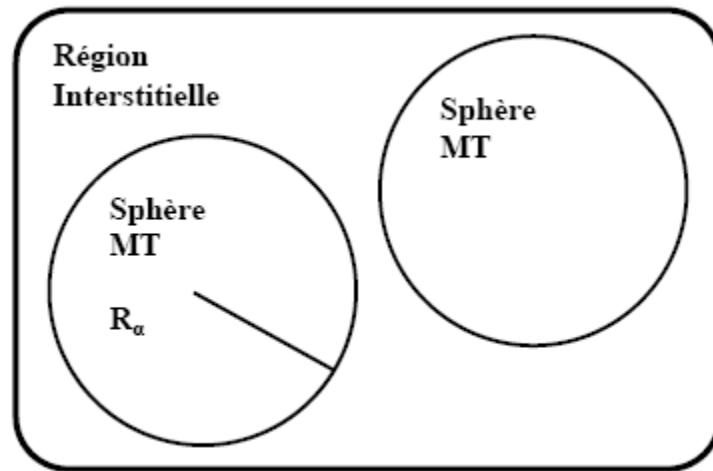


Figure II-2.Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

Où R_α est le rayon de la sphère *MT*, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-30})$$

Avec $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin* et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II-30) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette

orthogonalité disparaît en limite de sphère [23]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-31})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-31) et en l'intégrant par partie.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre.

Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT), est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-32})$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R. Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (APW).

Ces fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l .

Par conséquent, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation (II-32) suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles proposées par Koelling [37] et par Andersen [23]. Cette modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-4-2-2.Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les bases à l'intérieur de la sphère MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode APW (II-31) et la fonction $U_l^\bullet(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-33})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

On utilise dans la méthode (LAPW) des ondes planes dans la région interstitielle comme dans le cas de la méthode APW. Mais à l'intérieur des sphères, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-35})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ indique l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement.

Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l .

Lorsque le cas n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW).

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode (LAPW).

Takeda et Kubler [37] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh [38]* a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II-4-3 .Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères MT. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II-4-4.Développement en orbitales locales

Le but de la méthode (*LAPW*) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [23]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [39,40] et les métaux de transition [41,42]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II-4-4-1. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie.

Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [37], Smrcka [43], Petru [44] et Schanghnessy [45]. Récemment Singh [38] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-36})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II-4-4-2. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode (LAPW+LO) au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [46] nommée la méthode APW+lo Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie et a toujours la même taille que celui de la methode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base de « APW+lo » contient des deux types de fonctions d'ondes.

-Les premières sont des ondes planes augmentées (APW), avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \langle R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

-Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \langle R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [47].

II-4-5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [48] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential »

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

II-5. Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été développé par Blaha et ses collaborateurs [49]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [50, 51], les systèmes supraconducteurs à haute température [52], les minéraux [53], les surfaces des métaux de transition [54] et les oxydes non ferromagnétiques [55].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure II.3.

Le calcul se fait en trois étapes :

1. Initialisation

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul SCF

Le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes : **OPTIMIZE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

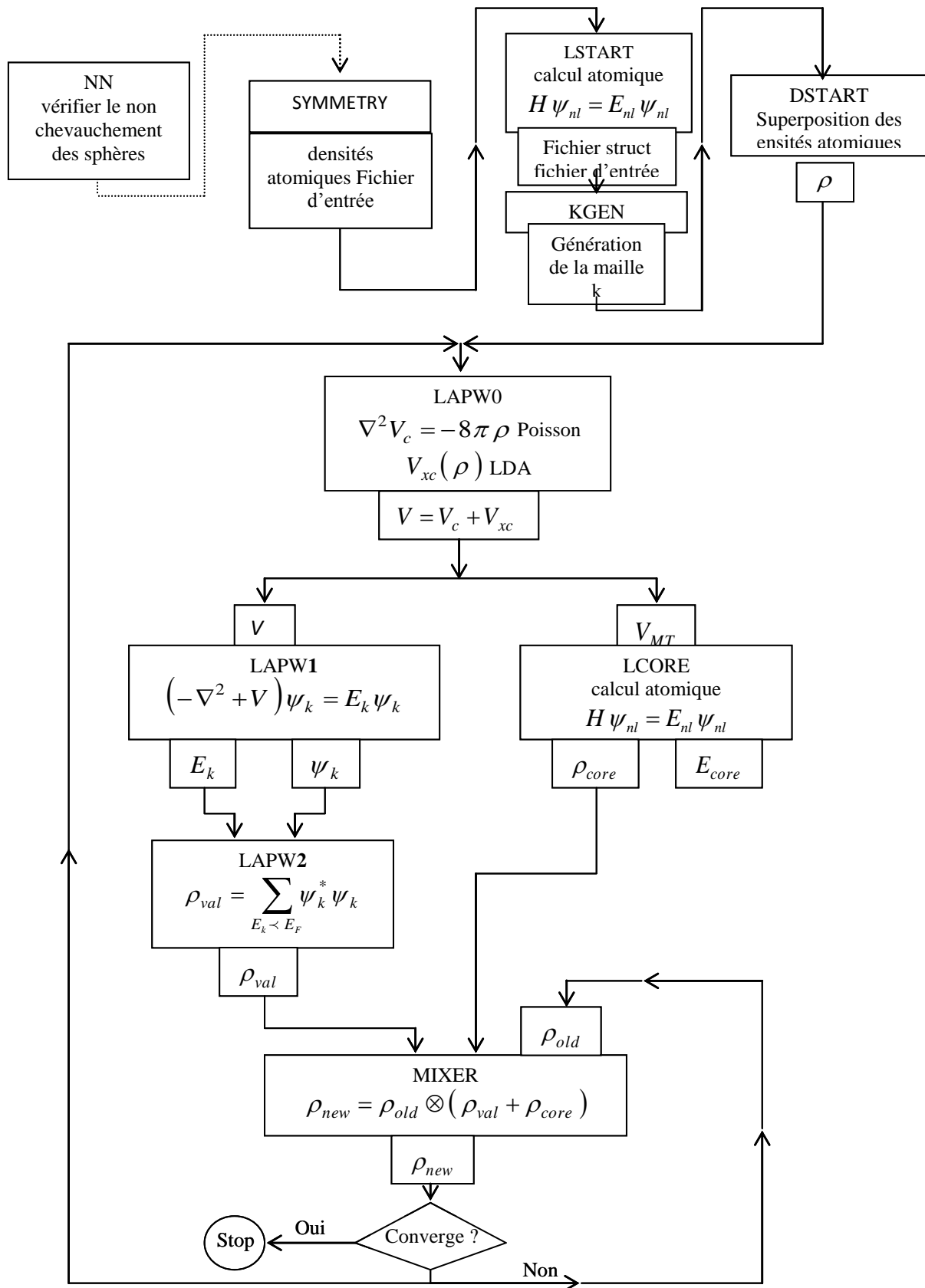


Figure II-3. Le code Win2k

Bibliographie:

- [1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4]. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [5] L.H.Thomas,Proc. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [6]. P.E Lippens, Matériaux complexes, Montpellier (1999).
- [7]. M.L. Doublet, Gallerne 99 : Structure électronique des solides, piriac sur Mer (1999).
- [8] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.Cambridge Phil. Roy.Soc. 26: 376-385(1930).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” Phys. Rev. A140 1133, (1965).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork) , (1985).
- [12] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, 678(1938).
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048(1980).
- [14] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73(1928).
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064(1971).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244(1992).
- [17] S.-G. Lee and K. J. Chang, Phys. Rev. B 52, 1918(1995).
- [18] O. Madelung (Ed.), Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Landolt Bo rnstein, New Series Group III, vol. 17, Springer-Verlag,Berlin,(1982).
- [19] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, Phys. Rev. B 68,195208(2003).
- [20] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Poff, J. Phys. Chem. Solids 33,501(1972).
- [21] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846(1937).
- [23] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

- [24] D. Price and R.B. Cooper, Phys.Rev. B 39, 4945 (1989).
- [25] J. M. Wills and B.R. Cooper, Phys.Rev. B 36, 3809 (1987).
- [26] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and LAPW method (1994).
- [27] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
- [28] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys.Rev. B 24, 864 (1981).
- [29] K. Schwarz, in Solid State and Materials Science, 13, 211 (1987).
- [30] M. Weinert, E. Wimmer and A.J. Freeman, Phys.Rev. B 26, 4571 (1982).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz and P. Herzig, Phys.Rev.Lett. 54, 1192 (1985).
- [32] S. H. Wei, H. Krakauer and M. Weinert, Phys.Rev. B 32, 7792 (1985).
- [33] L. F. Mattheis and D.R. Hamann, Phys.Rev. B 33, 823 (1986).
- [34] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys.Rev. B 30, 561 (1984).
- [35] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys.Rev. B 33, 8800 (1986).
- [36] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [37] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [38] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388(1991).
- [39] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [40] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858(1990).
- [41] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441(1991).
- [42] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849(1992).
- [43] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [44] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [45] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [46] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15(2000).
- [47] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134(2001).
- [48] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662(1979).
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [50] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, 767 (1974).
- [51] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974).
- [52] S. P .Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850 (1974).

[53] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).

[54] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972).

[55] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974).

[56] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).

[57] A.P. Becke, Phys.Rev. A 38, 3098 (1988).

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1.INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales propriétés des alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$. Dans la première partie, nous analysons et interprétons les résultats concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires CuI, CuBr, AgI et AgBr. La structure électronique et optique de leurs alliages ternaires et quaternaire sera présentée dans la deuxième partie et la 3^{ème} partie respectivement.

III-2.DETAILS DE CALCUL

Dans ce contexte, nous avons fait tous les calculs par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [1] Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [2] implémentée dans le code WIEN2K. [3].

Les potentiels d'échange et de corrélation sont traités dans le cadre de l'approximation du Gradient Généralisé (*WC-GGA*) paramétrées par *Wu-Cohen* (2006) [4]. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation GGA, nous avons utilisé l'approximation (*EV-GGA*) développée par *Engel et Vosko* (1993) [5]. L'approximation (mBJ) (modifiée par Becke-Johnson) [6,7] a été utilisée pour calculer l'énergie du gap.

La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

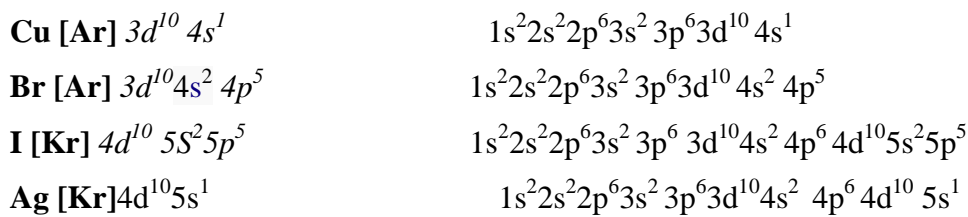
L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ. Celle-ci est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel ; ainsi grâce à la résolution de l'équation de Schrödinger, qui donne les valeurs propres et les fonctions propres, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{MT} ; et une région interstitielle située entre les sphères. Les valeurs des R_{MT} pour Cu, Ag, Br et I ont été choisies égales à

2.4, 2.5, 2.5 et 2.2 (u.a.), respectivement. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin tin pour une valeur maximale de $l_{\max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle; avec un rayon de coupure (cutoff). $R_{MT}K_{\max} = 8$, (où R_{MT} représente le plus petit rayon muffin tin et K_{\max} le cutt-off des ondes planes).

Le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd.

Dans nos calculs, nous distinguons la configuration électronique suivante :



III-3.RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-3-1.Composés binaires

III-3.1.1.Propriétés structurales.

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

Nous avons effectué un calcul self-consistent (« self consistent field », SCF) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prise au voisinage de la valeur expérimentale.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de *Murnaghan* [8] :

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

Avec:

- B_0 et V_0 étant le module de compressibilité et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

- La constante du réseau a correspondante à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe d'énergie totale.

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{III-2}$$

Dans les figures III-1 et III-2 ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr pour les phases suivantes:

- Pour la phase Zinc Blende :

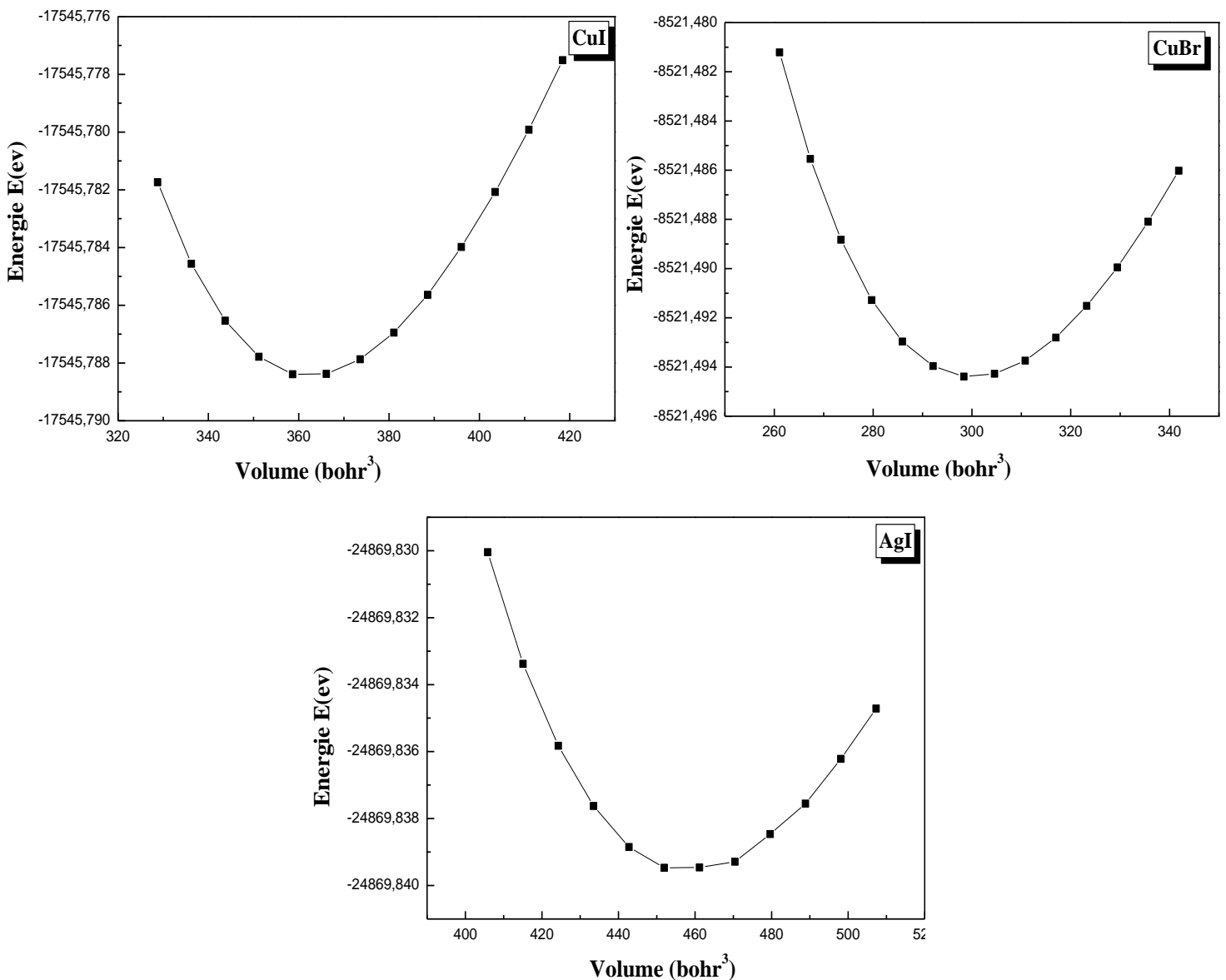


Figure III-1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires CuI , CuBr et AgI. dans la phase Zinc Blende calculée par WC-GGA.

- Pour la phase NaCl :

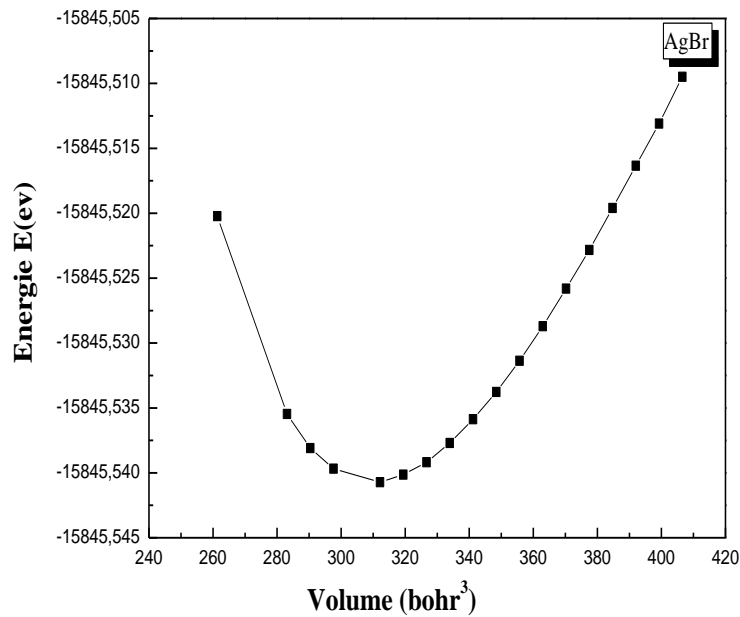


Figure.III-2 .La variation de l'énergie en fonction du volume de AgBr dans la phase NaCl calculée par WC-GGA

Les résultats numériques obtenus, pour les grandeurs à l'équilibre, telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont présentés dans le tableau (III-1). Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons ainsi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques ou par des calculs récemment publiés pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
	Nos Calculs	Exp	Autres calculs	Nos Calculs	Exp	Autres calculs
	GGA			GGA		
CuI	5.9888	6.05 ^a	6.082 ^b , 6.062 ^f , 6.313 ^a	50.4950	36.6 ^a	39.447 ^e , 39.7 ^d , 35.2 ^f
CuBr	5.624	5.69 ^c	5.732 ^b	55.4116	36.6 ^a	44 ^d , 34.8 ^h
AgI	6.48	6.49 ^g	6.61 ^l , 6.36 ^g , 6.872 ^m	34,54	24 ⁱ	40.4 ^g , 26.667 ⁱ
AgBr	5.682	5.77 ^j	5.64 ^g , 5.71 ^k	53.1466	45 ^j	42.56 ^k , 60.3 ^g

^a Ref [9], ^b Ref [10] , ^c Ref [11], ^d Ref [12], ^e Ref [13], ^f . Ref [14], ^g Ref [15], ^h Ref [16], ⁱ Ref. [17], ^j Ref [18], ^k Ref [19], ^l Ref. [20], ^m Ref. [21].

Tableau III.1. Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés CuI , CuBr , AgI et AgBr comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Nous remarquons que nos résultats concernant les paramètres de maille calculés par l'approximation (*WC-GGA*) sont proches des résultats expérimentaux, cependant on peut relever quelques constatations :

-les constantes du réseau sont sous estimés par rapport à celles trouvées expérimentalement. Cette sous estimation est de l'ordre de 1.157 %, 1.159 %, 0.15 % et 1.52 % pour CuI, CuBr, AgI et AgBr respectivement

-Contrairement au paramètre de réseau, le module de compressibilité B_0 est sur-estimé par rapport aux valeurs expérimentales pour les composés binaires CuI, CuBr, AgI et AgBr de l'ordre de 37.96% , 51.40% , 43.91% et 18.10% respectivement.

III-3-1-2. Propriétés électroniques

Maintenant nous allons aborder l'étude des propriétés électroniques des composés binaires.

En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k à partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs,

Grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence, les densités d'états

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, et conducteur.

Les calculs des structures de bandes pour nos composés binaires CuI, CuBr, AgI et AgBr ont été réalisés suivants les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Nous avons calculé le gap direct et indirect en utilisant les approximations mBJ, (EV-GGA) et (WC-GGA)

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé en utilisant les trois approximations ont presque la même allure, c'est pourquoi nous donnons seulement les courbes obtenues avec la nouvelle approximation (mBJ) illustrées dans les figures (III-3),

Les résultats obtenus et comparés à d'autres valeurs obtenues par d'autres méthodes théoriques et expérimentales sont regroupés dans le tableau (III-2)

On peut également remarquer à travers ces courbes que les composés CuI, CuBr et AgI (la structure ZB) présente un gap direct au point Γ , par contre le composé AgBr (la structure NaCl) possède un gap indirect suivant la direction $L \rightarrow \Gamma$. Le maximum de la bande de valence se situe au point L et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ .

D'après le tableau (III-2), on constate que les valeurs des gaps d'énergies obtenues par les deux approximations (WC-GGA) et (EV-GGA) sont en bon accord avec les valeurs théoriques, néanmoins, les gaps demeurent sous-estimées comparés aux valeurs expérimentales disponibles. Ce désaccord avec l'expérience peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous estimation du gap. C'est essentiellement du au fait que cette approximations a des formes

simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. Les valeurs des gaps calculées en utilisant l'approximation mBJ se rapprochent mieux avec celles de l'expérience comparativement à celles obtenues par la (WC-GGA) et (EV-GGA)

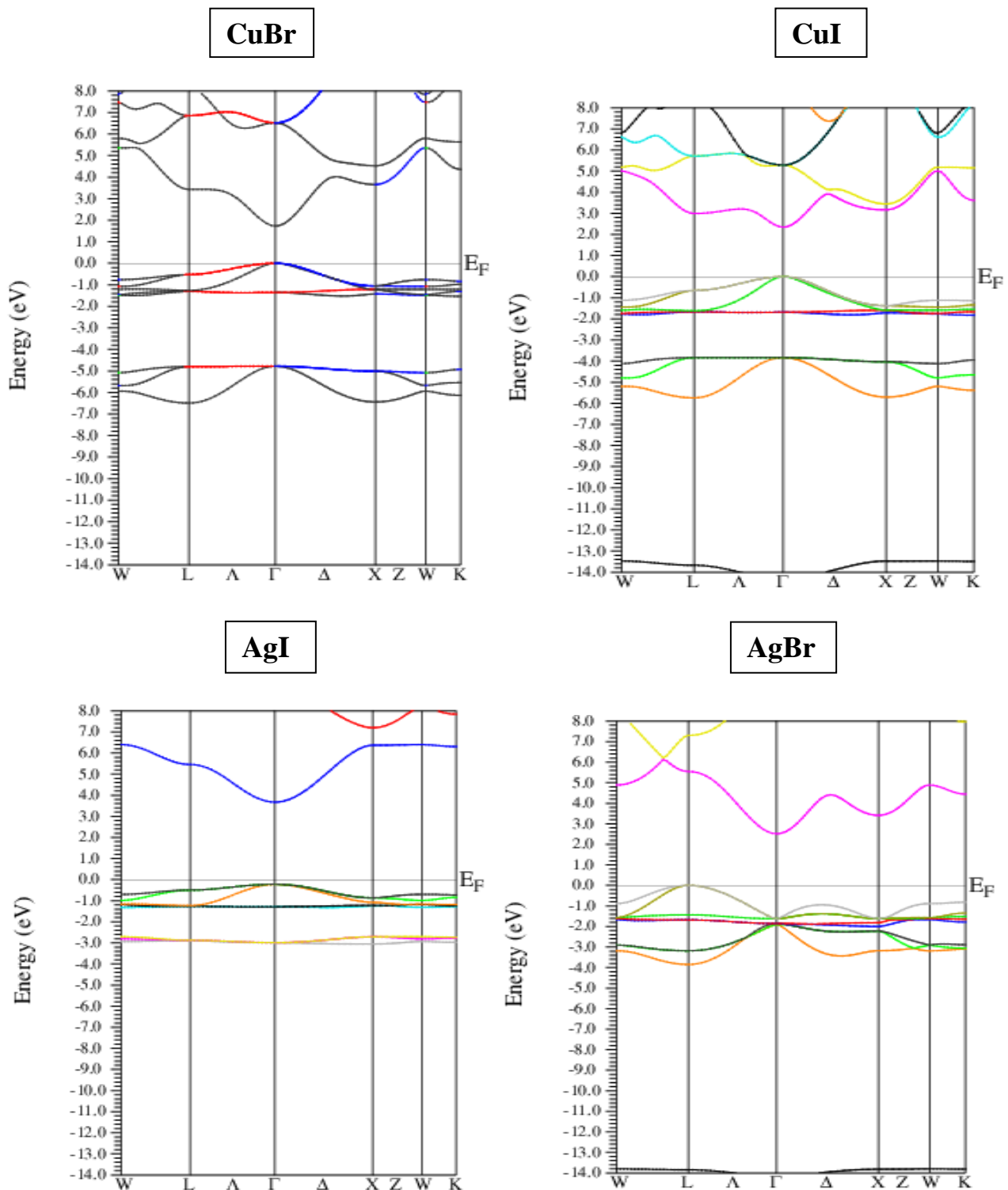


Figure III-3: structure de bande des composé CuI, CuBr, AgI et AgBr en utilisant l'mBJ

	E_g (eV)					
	Nos Calculs		Expérience	Autres calculs		
	mBJ	EVAGGA		GGA	mBJ	EVAGGA
CuI ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	2.345	1.975	1.091	3.3 ⁿ , 2.95 ^o	1.118 ^p	1.068 ^q
CuBr ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	1.731	1.346	0.383	3.05 ⁿ , 2.91 ^o	0.445 ^p	0.418 ^e
AgI ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	3.896	2.137	1.46	2.82 ^o	2.077 ^q	1.340 ^q
AgBr ($L \rightarrow \Gamma$)	2.516	1.721	0.46	2.7 ^r ,	1.698 ^s	0.681 ^s

^e Ref [13], ⁿ Ref [22], ^o Ref [23], ^p Ref [24], ^q Ref [25], ^r Ref [26], ^s Ref [27].

Tableau III.2 : Les valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques (Gap direct et indirect) des composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.

III-3-1-3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'état solide résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés optiques des composés CuI, CuBr, AgI et AgBr. La connaissance des grandeurs optiques (l'indice de réfraction, la constante diélectrique, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption ainsi que la réflectivité) permet de choisir ces binaires dans des applications diverses en particulier dans les dispositifs optoélectroniques.

III-3-1-3-1. Rappel théorique

La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ qui relie le vecteur de champ électrique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} [5].

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \tilde{\varepsilon}(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III-3})$$

$\tilde{\varepsilon}$ peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω , car dans le domaine optique \vec{k} est petit.

Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe [28-31]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-4})$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes. C'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils se cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 à la fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions permises entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [32-34] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III-5})$$

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

De manière générale, les parties réelle et imaginaire ε_1 et ε_2 d'une fonction réponse sont reliées par des relations dites de Kramers- Kronig [35,36] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-6})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-7})$$

où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Une autre grandeur complexe liée à la fonction diélectrique et qui est très importante dans la description des propriétés optiques d'un milieu est l'indice de réfraction complexe $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$. Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$.

Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles comme suit:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III-8})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III-9})$$

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet le calcul des constantes optiques,

L'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'atténuation $k(\omega)$ (d'extinction) sont définies par les deux relations suivantes [37,38] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-10})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-11})$$

Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie. Le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface de ce corps. Il est donné par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-12})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III-13})$$

$\alpha(\omega)$ est relié à ε_2 par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{cn} \quad (\text{III-14})$$

Où c , λ est la vitesse de la lumière dans le vide et la longueur d'onde respectivement.

A basse fréquence ($\omega=0$) et à partir de la relation (III-10), nous obtenons la relation suivante :

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{III-15})$$

Dans les calculs des propriétés optiques des composés binaires CuI, CuBr, AgI et AgBr nous avons utilisé le paramètre de maille d'équilibre et un nombre de 6000 de points k dans la zone de Brillouin (3fois la valeur de k points dans les calculs des propriétés structurales car ces calculs exigent une grande précision). Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous nous sommes contentés uniquement de l'utilisation de la (WC-GGA) du fait que le choix de l'approximation n'influe pas beaucoup sur les résultats.

III-3-1-3-2. Résultats et discussions

a-Partie imaginaire de la fonction diélectrique

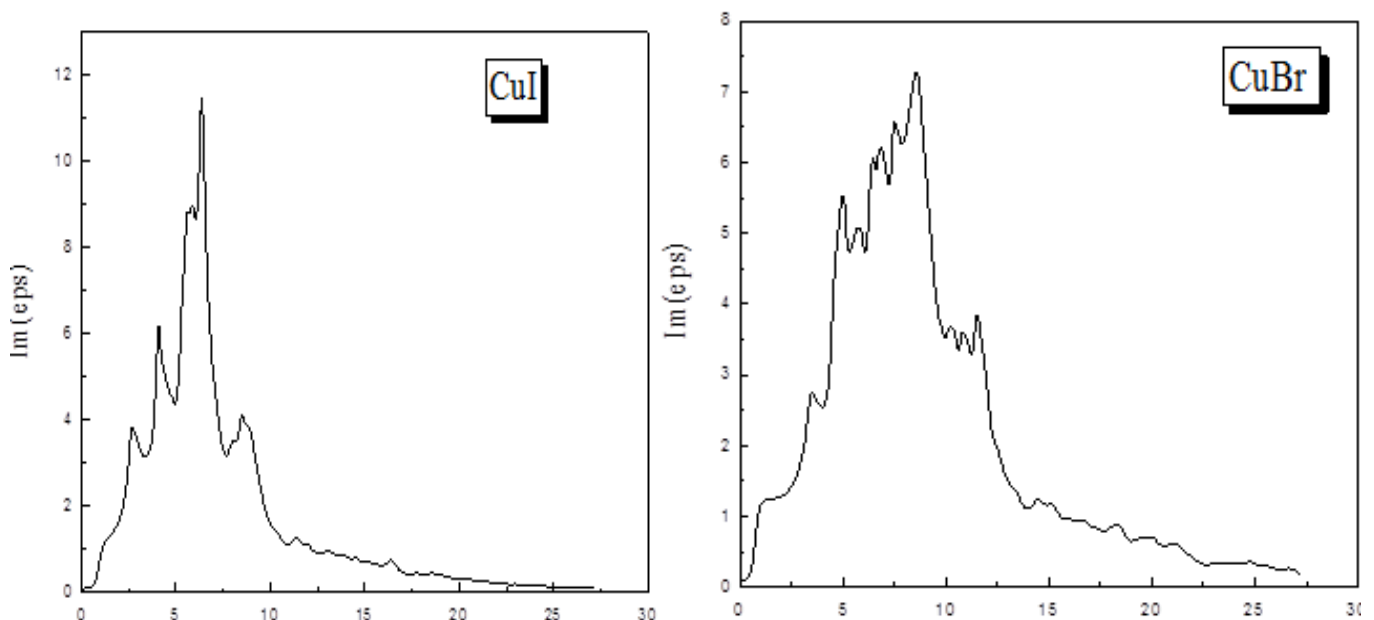
La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée sur la figure III-4 pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr respectivement, pour une radiation allant jusqu'à 30 eV.

Nous pouvons tout d'abord noter que les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspondent aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 1.02, 0.45, 1.40 et 2.19 eV pour CuI, CuBr, AgI et AgBr, respectivement.

Les valeurs des points critiques correspondent à la transition (gaps optiques directs)(Γ_v - Γ_c) pour CuI, CuBr, AgI ,et AgBr.

Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé à 6.36 ,8.61 ,6.96 et 4.57 eV pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr respectivement.

On remarque aussi dans ces spectres, la présence de pics secondaires autour du pic principal. Par exemple, dans le spectre du composé CuI, on observe quatre pics d'absorption distincts. Le premier est le pic principal, il est centré autour de la valeur **6.44eV**. Le deuxième pic est situé à 5.87eV, le troisième pic est positionné à 4.08eV ; quant au quatrième, il est centré autour de la valeur 2.69eV. Ces quatre pics sont associés aux transitions WW, XW, Γ W et Γ X respectivement.



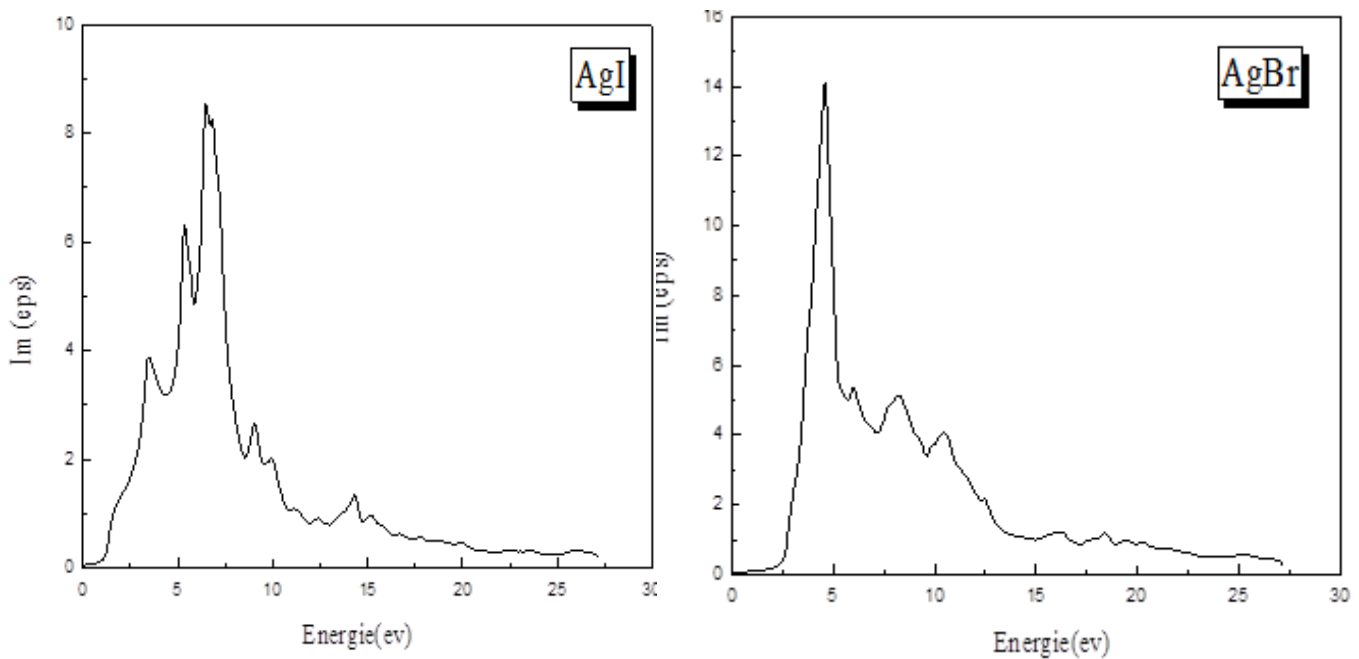


Figure III-4. Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.

b-Partie réelle de la fonction diélectrique :

La Figure (III-5) illustre la variation de ϵ_1 en fonction de l'énergie pour les binaires CuI, CuBr, AgI et AgBr entre 0 et 30 eV.

D'une manière générale, on voit que les spectres ont presque la même allure, avec de petites différences.

Le passage à zéro des quatre spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\epsilon_1(0)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes : 6.37(CuI), 8.66(CuBr), 6.81(AgI) et 4.74eV (AgBr). Il faut noter qu'à ces valeurs énergétiques la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

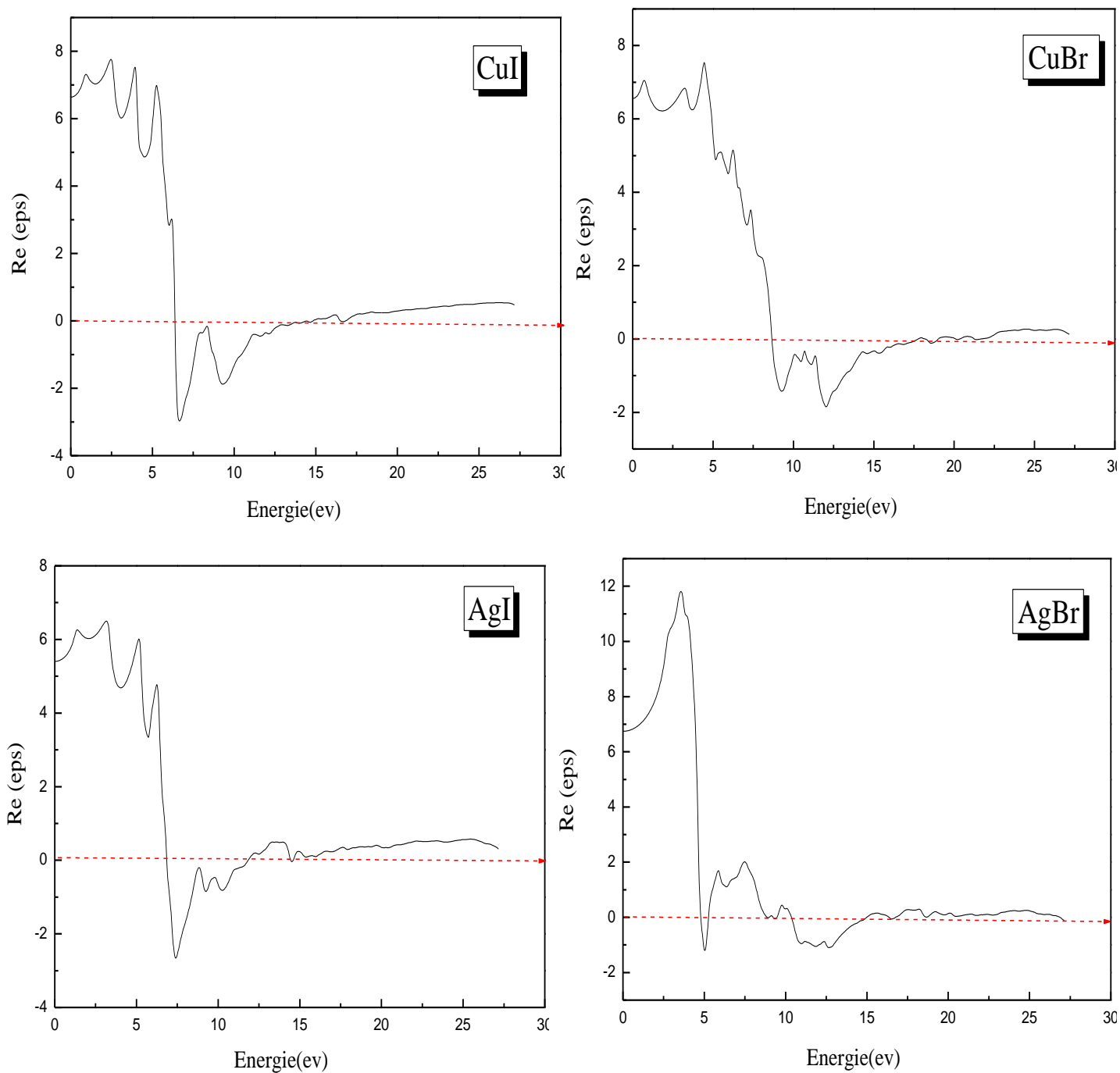


Figure III-5. Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.

c-Indice de réfraction :

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les quatre composés est représentée sur la figure (III-6). Les courbes présentent un maximum aux énergies 3.95, 4.47, 5.21 et 3.64 eV pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr respectivement. On remarque aussi que ces spectres montrent la présence d'une résonance dans l'ultra-violet, qui correspond à des transitions inter-bandes

D'autre part les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction statique $n(0)$ sont reportés dans le Tableau III-3 qui contient également les données expérimentales et théoriques.

On constate que les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ se concordent bien avec les données théoriques si on tient compte de l'énergie d'échange et de corrélation utilisées dans les différentes approximations.

	Nos calculs GGA $\epsilon_1(0)$	Autres calculs	Nos calculs GGA $n(0)$	Autres calculs
CuI	6.65	4.195 ^s	2.57	2.048 ^s
CuBr	6.56	4.249 ^s	2.56	2.061 ^s
AgI	5.41	5.2 ⁱ	2.32	2.28 ⁱ
AgBr	6.75	5.647 ^e	2.59	2.376 ^e

^e Ref [13], ^s Ref [27], ⁱ Ref. [17],

Tableau III .3.La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.

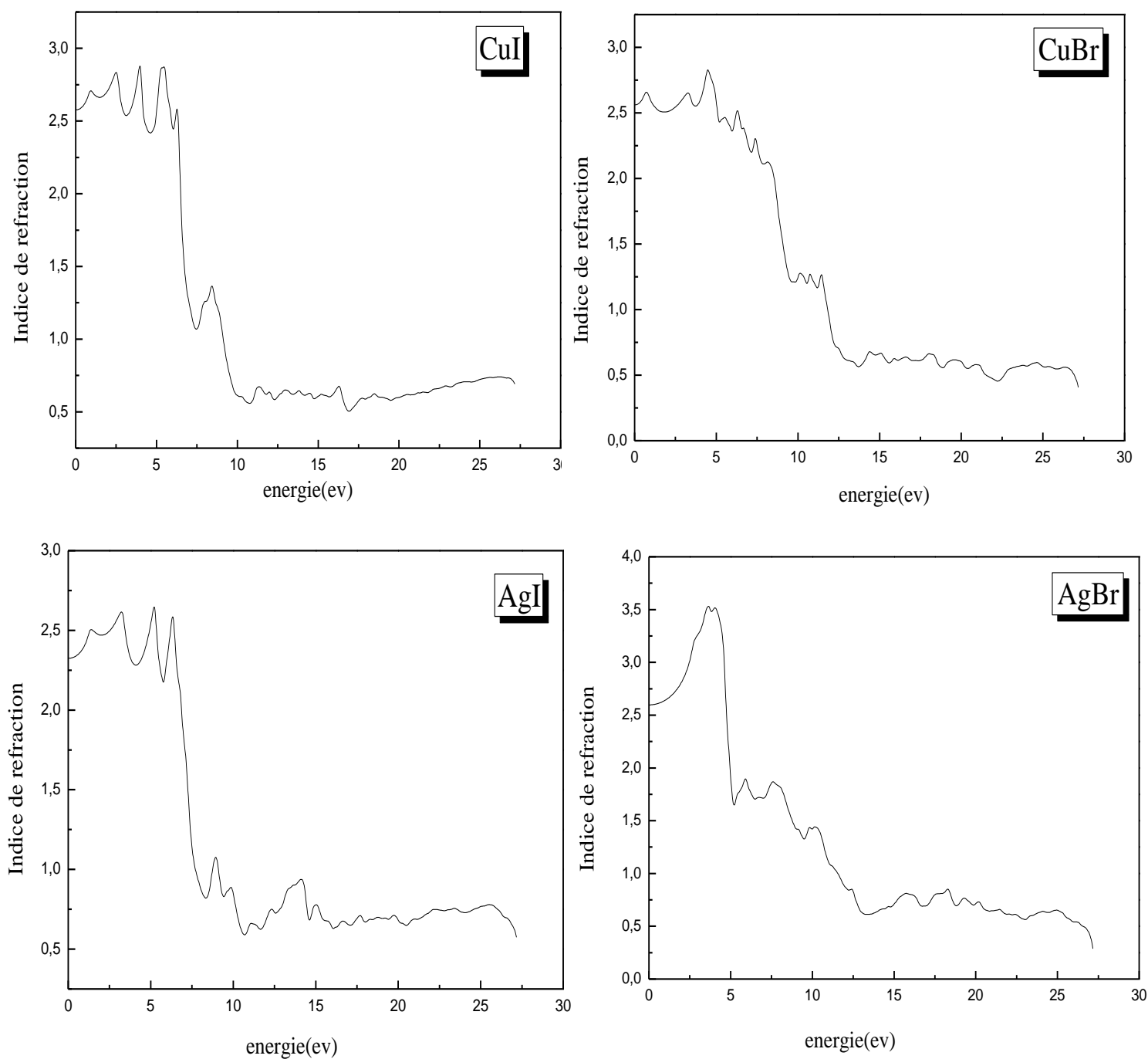


Figure III-6. Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.

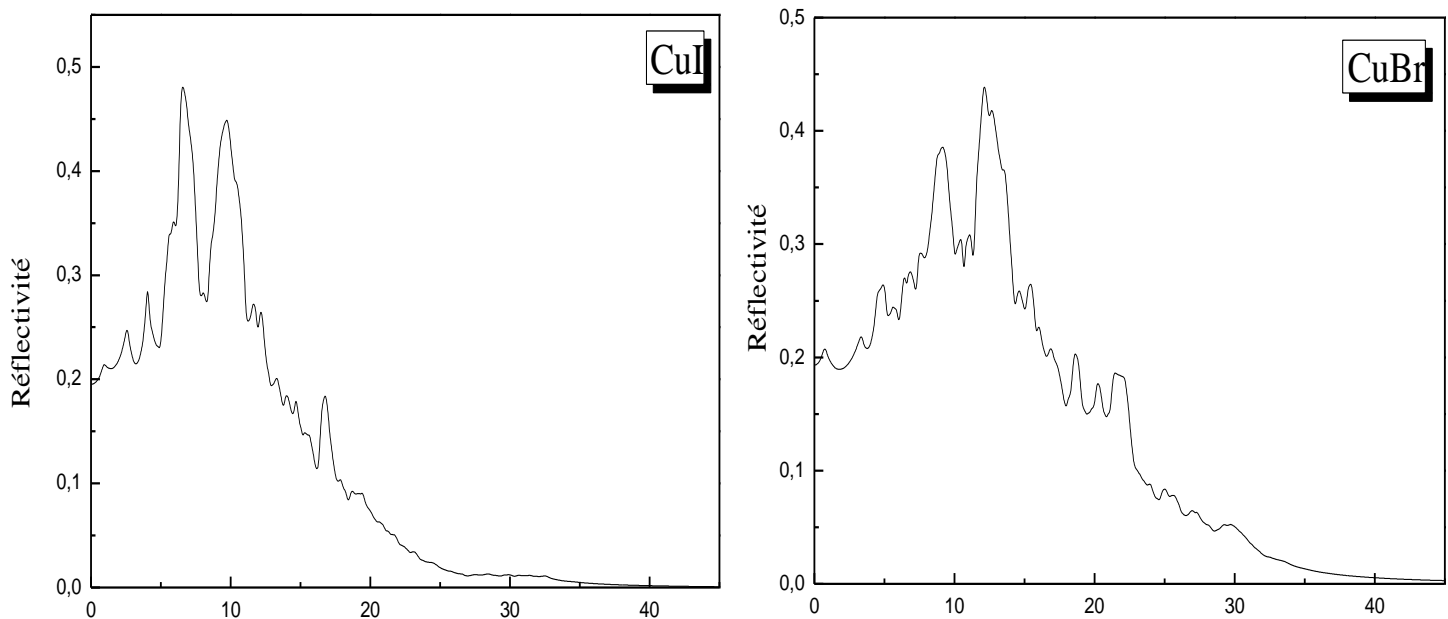
d- Le spectre de réflectivité

L'évolution de la réflectivité des composés étudiés est représentée sur la figure III-7.

D'après les spectres on remarque que la réflectivité n'est appréciable que dans un très faible domaine de l'ultra violet. En effet, la valeur de la réflectivité dans l'intervalle d'énergie [0-45] eV est suffisante pour une bonne exploration.

Les courbes indiquent un maximum de 48% à 6.54eV pour le composés CuI, de 43% à 12.12 eV pour CuBr, de 45% à 7.35 eV pour AgI et de 44% à 4.68 eV pour AgBr.

Ces résultats montrent que nos composés binaires sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultra violet.



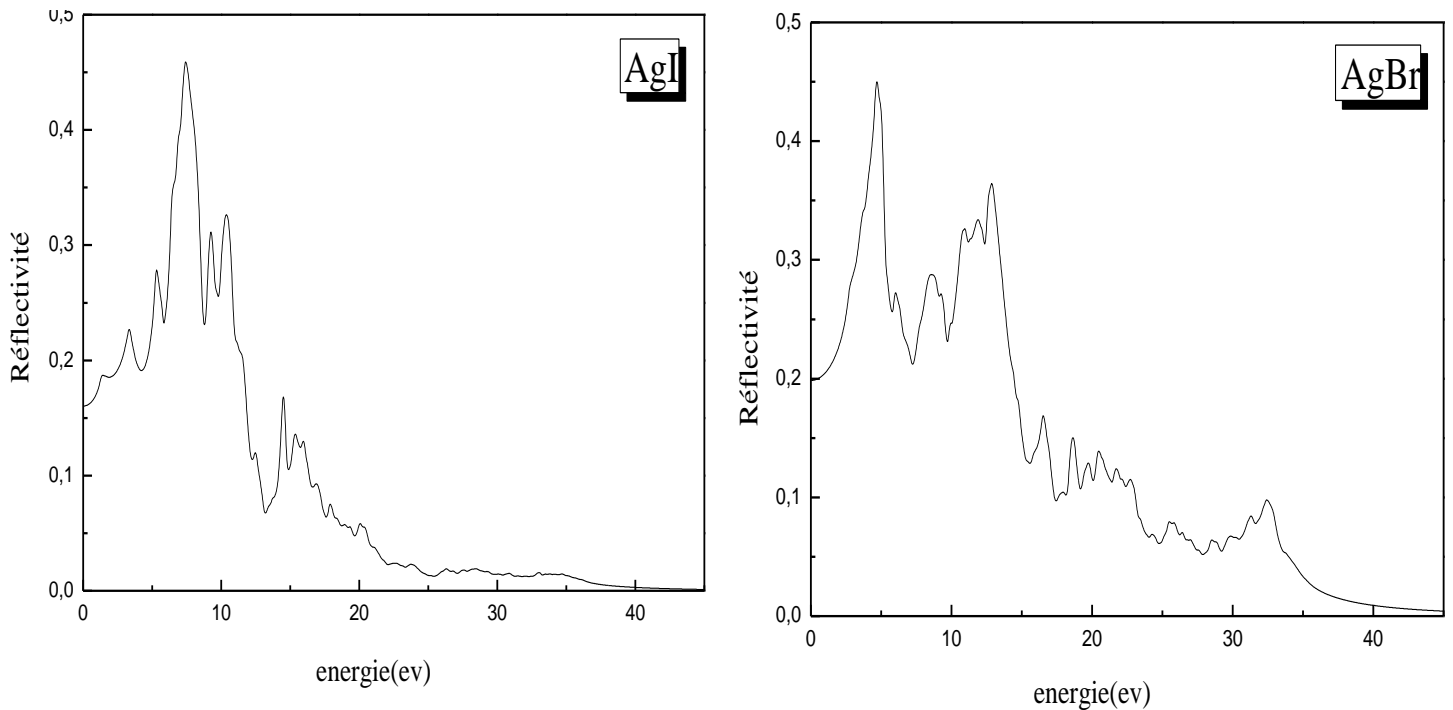


Figure III-7. La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr.

e-Absorption

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est représentée sur la figure (III-8) pour les quatre composés binaires. Nous pouvons noter que les seuils d'absorption fondamentaux commencent à environ 1.02, 0.45, 1.40 et 2.19 eV pour CuI, CuBr, AgI et AgBr, respectivement.

Les courbes présentent un maximum aux énergies 6.36, 11.92, 6.96 et 10.77 eV pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr respectivement.

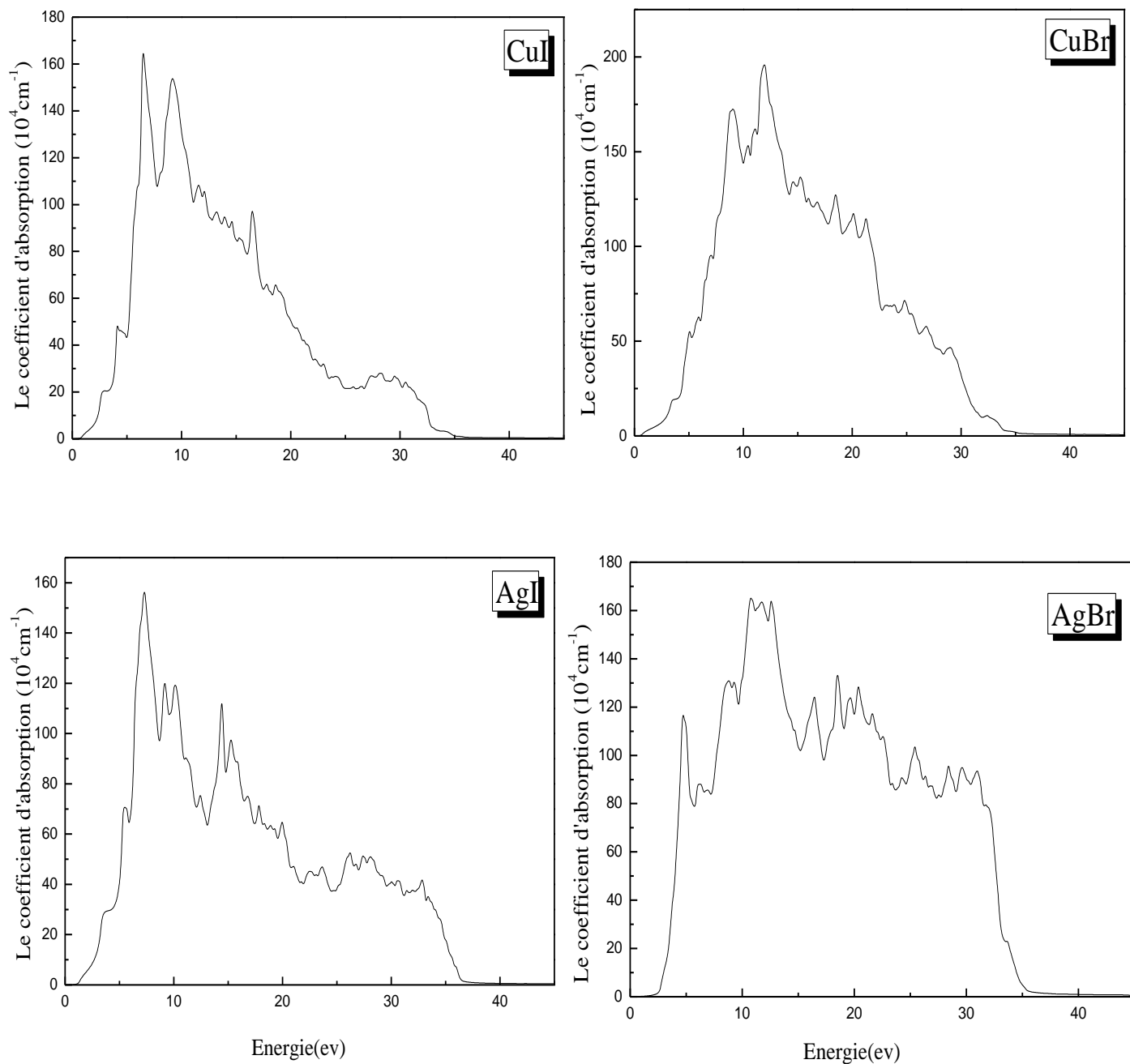


Figure III-8. La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés CuI, CuBr, AgI et AgBr

III-3-2. Alliages ternaires

L'objectif de cette partie est l'étude des propriétés structurales des alliages ternaires $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérive...) et les propriétés électroniques telles que la structure de bandes. Nous avons réalisé les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires (*RMTKmax*, *lmax*, *RMT*). Par contre, le nombre de points spéciaux a été diminué à 125 dans la zone irréductible de Brillouin.

Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation (*WC-GGA*). Cependant, pour les propriétés électroniques, les approximations *WC-GGA*, l'*EVGGA* développée par Engel et Vosko et l'*mBJ* ont été également utilisées. Ces alliages ternaires ont été étudiés dans la structure la plus stable par des super cellules cubiques contenant huit atomes et modélisés pour des compositions choisies.

III-3-2-1. Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales des alliages ternaires **$\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$** , **$\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$** , **$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$** et **$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$** est le premier pas important dans cette partie .

Les figures (III-9.a, b, c) et (III-10.a, b, c) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 calculée par (*WC-GGA*) pour les alliages $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ dans les deux structures Zinc blende et NaCl car ces deux ternaires possèdent des binaires dans les deux structures citées ci-dessus. Cette étude nous renseigne sur la nature de la structure la plus stable des alliages ternaires ; sachant que les composés binaires AgBr et XI ($\text{X}=\text{Cu},\text{Ag}$) cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure NaCl et ZB respectivement.

Toutes les courbes sont ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [8]

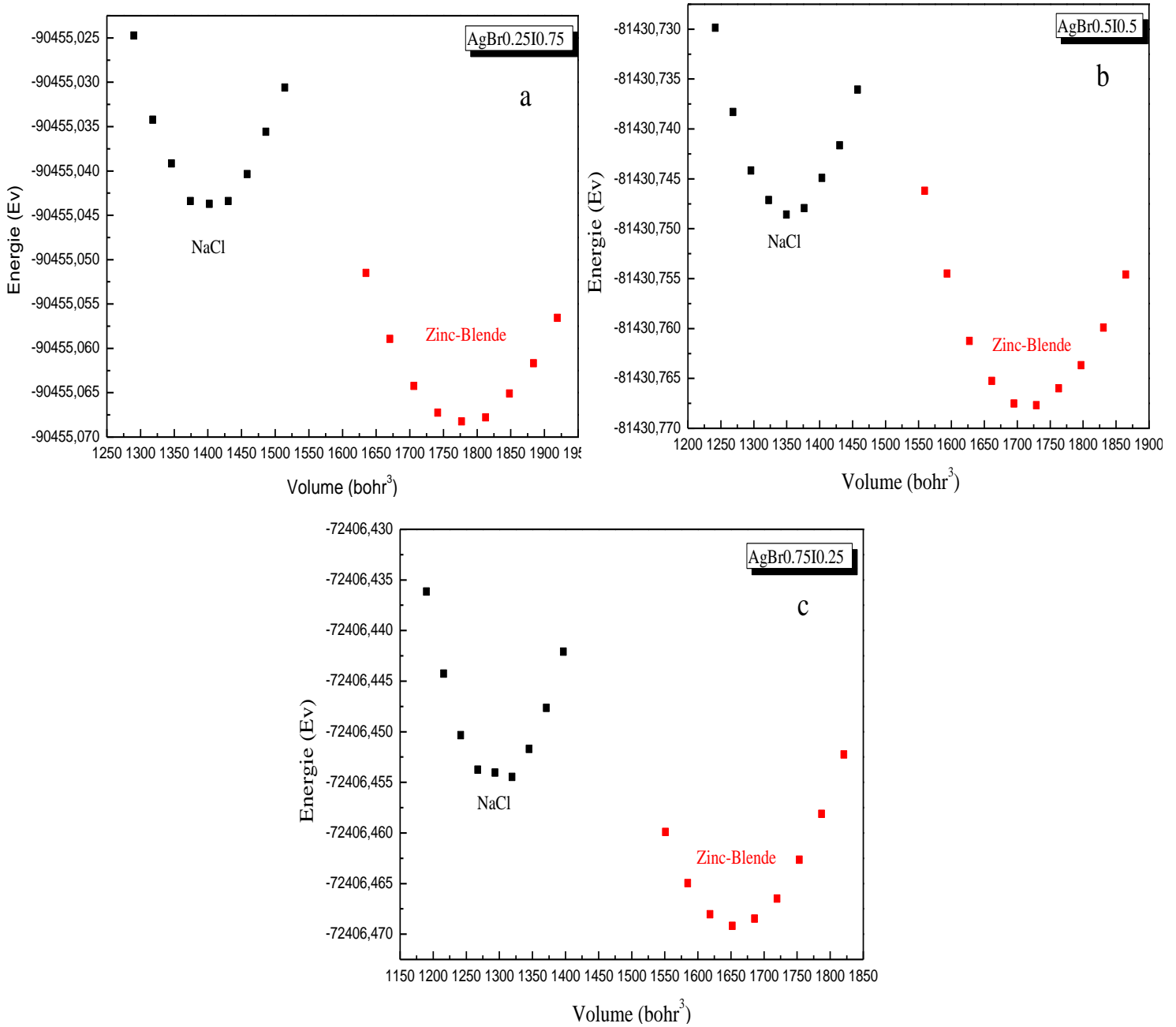


Figure III-9. la variation de l'énergie totale en fonction du volume du AgBr_xI_{1-x} pour les concentrations x= 0.25, 0.5 et 0.75 dans les structures Zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA)

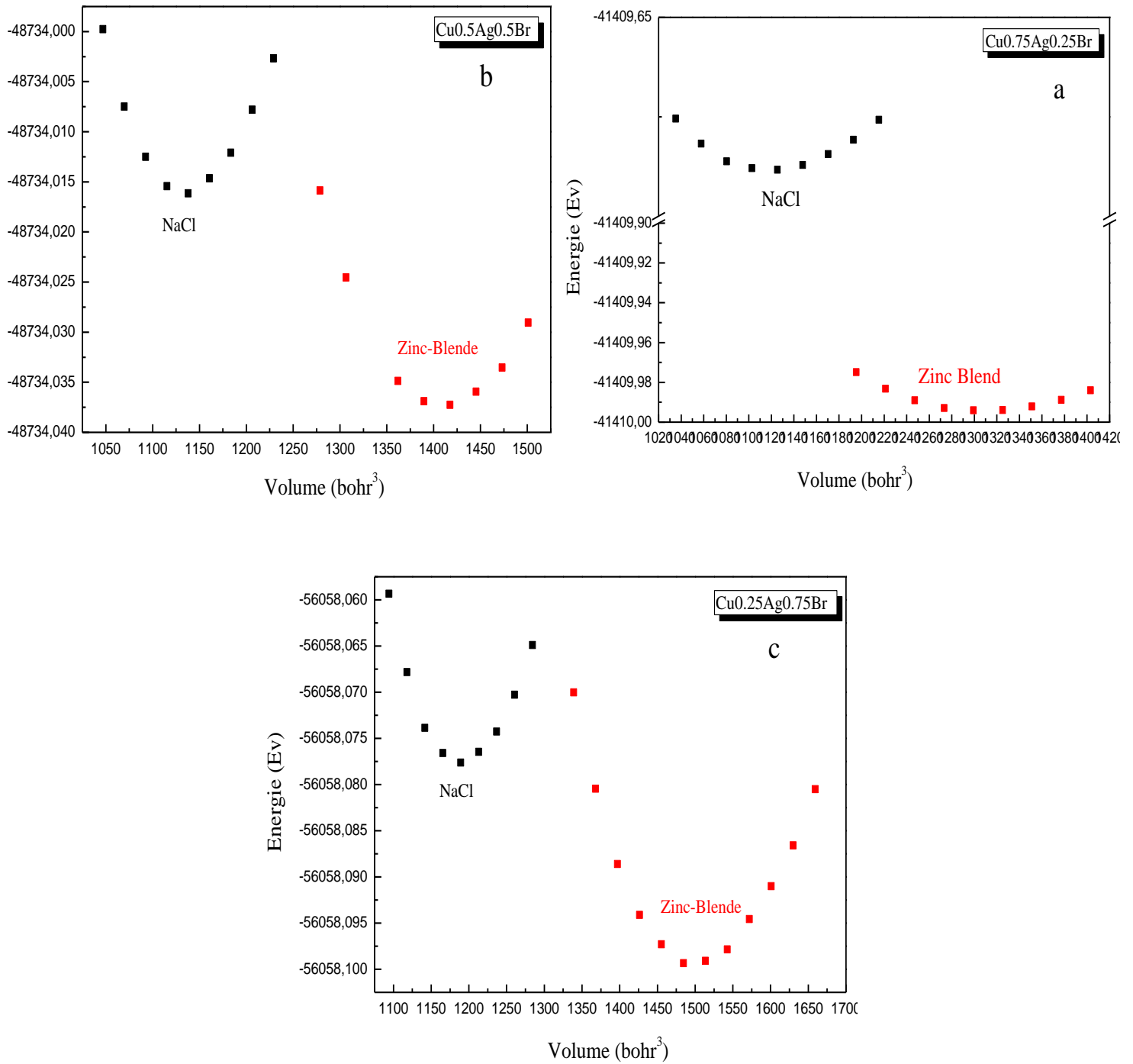


Figure III-10. la variation de l'énergie totale en fonction du volume du Cu_{1-x}Ag_xBr pour les concentrations x= 0.25, 0.5 et 0.75. dans les structures Zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA)

À partir de ces figures, on constate que la structure zinc blende est la plus stable pour les deux ternaires

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau à l'équilibre a et le module de compressibilité B sont illustrés dans le tableau III-4 et comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

A $x = 0.5$, les résultats concordent bien avec les données expérimentales pour le composé ternaire $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$.

Pour le ternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$, une parfaite concordance a été observée avec les autres données théoriques concernant le paramètre du réseau.

A notre connaissance les résultats expérimentaux et théoriques pour les alliages $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ sont indisponibles dans la littérature.

Alliages	x	Paramètre du réseau $a(\text{Å})$			Module de compressibilité B (GPa)		
		Nos calculs GGA	Exp	Autres calculs GGA	Nos calculs GGA	Exp	Autres calculs GGA
$\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$	0.25	5.915			50.979		
	0.5	5.829	5.865 ⁿ	5.871 ⁿ	51.953		40.2 ⁿ
	0.75	5.732			53.774		
$\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ ZB	0.25	6.413			36.079		
	0.5	6.338			35.923		
	0.75	6.261			36.122		
NaCl	0.25	5.922			52.363		
	0.5	5.851			51.074		
	0.75	5.771			54.180		
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$	0.25	6.143		6.19 ^u , 6.185 ^t	45.763		37.765 ^q , 28 ^t
	0.5	6.266		6.31 ^u , 6.30 ^t	41.164		30.104 ^q , 27 ^t
	0.75	6.378		6.39 ^u , 6.38 ^t	37.370		20.3 ^u , 26.0 ^t
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ ZB	0.25	5.787			49.586		
	0.5	5.933			44.693		
	0.75	6.056			39.534		
NaCl	0.25	5.491			52.425		
	0.5	5.519			59.271		
	0.75	5.605			57.993		

ⁿ Ref [10], ^q Ref [25], ^t Ref. [39], ^u Ref. [40]. ,

Tableau III.4 : Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les alliages ternaires à différentes concentrations comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

On dit que la variation obéit à la loi de Végard [41] si elle est linéaire avec le taux de la substitution x . Cependant cette loi n'est pas toujours respectée et on assiste à des variations positives ou négatives par rapport à la droite A-B.

D'après cette loi, pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau $a(x)$ pour une concentration x s'écrit :

$$a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (\text{III-16})$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés AB et BC respectivement.

Habituellement dans le traitement des alliages, il est supposé que les atomes sont situés aux sites idéals du réseau, et la constante du réseau varie linéairement en fonction de la composition x d'après la loi de Végard.

La variation des paramètres de réseau, des modules de compressibilité en fonction de la concentration pour $AgBr_xI_{1-x}$, $CuBr_xI_{1-x}$, $Cu_{1-x}Ag_xI$ et $Cu_{1-x}Ag_xBr$ (la structure zinc-blende) sont indiqués dans les figures (III-11a) et (III-11b) respectivement.

A partir de ces figures on peut noter que la variation des paramètres de réseau d'équilibres en fonction de la concentration pour les alliages $CuBr_xI_{1-x}$ et $Cu_{1-x}Ag_xI$ est presque linéaire, avec des facteurs de désordre marginaux (bowing) égaux respectivement à, -0.092 et -0.132 Å°. Ces valeurs ont été déterminées par un ajustement des courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume, par une fonction polynomiale du deuxième degré.

Mais pour les alliages $Cu_{1-x}Ag_xBr$ $AgBr_xI_{1-x}$ on observe une déviation significative avec un facteur de désordre négatif égal à -2.078, -1.173. L'origine physique de ces marginaux paramètres de bowing devrait être principalement due à l'écart existant entre les paramètres du réseau des composés parents binaires CuI, CuBr, AgI et AgBr (5.98 Å pour CuI, 5.62 Å pour CuBr, 6.48 Å pour AgI et 5,68 pour AgBr).

La figure IV.5 montre la variation du module de compressibilité en fonction de la composition x pour nos alliages ternaires. Cette variation est décrite également par une dépendance linéaire de la concentration LCD, (Linear Concentration Dependence).

Un grand écart par rapport à la LCD a été observé pour l'alliage $AgBr_xI_{1-x}$ et $Cu_{1-x}Ag_xBr$, avec une valeur du paramètre de désordre égale à 35.801 GPa, 74.022 GPa.

Par contre pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ la déviation est petite et égale à 5.267 GPa, 3.605 GPa respectivement

L'origine physique de cet écart est due à la différence entre les valeurs du module de compressibilité des composés binaire parents.

On remarque aussi que, pour les alliages $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ la variation du module de compressibilité augmente avec l'augmentation de concentration (x) de l'atome Br. Et par conséquent, quand x varie de 0 à 1, ces alliages deviennent moins compressibles.

Le contraire pour les deux alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ on voit que le module de compressibilité diminue avec la concentration (x) de l'atome Ag. Nous avons constaté que ces alliages deviennent durs plus compressibles).

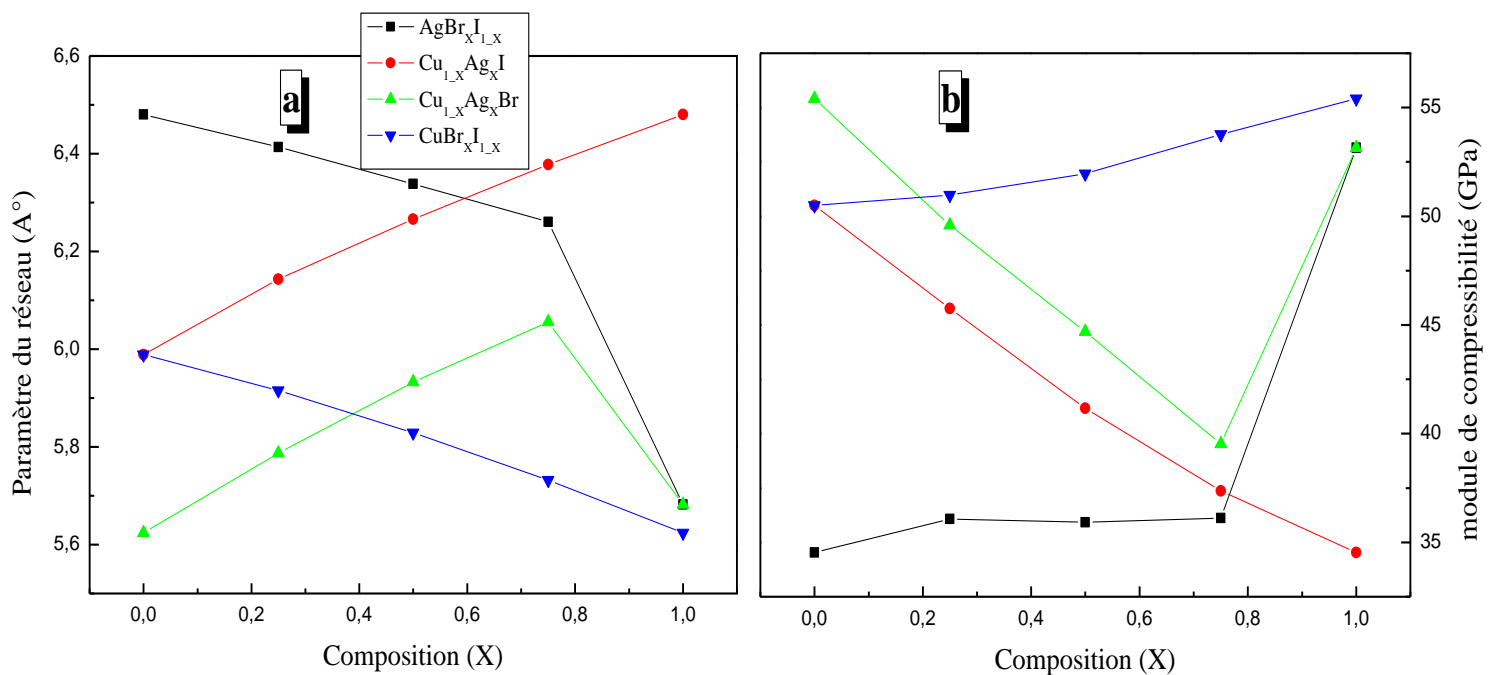


Figure III-11. variation du paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour les alliages $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$

III-3-2-2. Propriétés électroniques

Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres les plus importants parce qu'il est fortement relié à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques. Il prend aussi une importance particulière avec la composition de l'alliage.

Maintenant on passe à l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$; les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin sont associées à la structure zinc blende. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres de maille optimisés dans nos précédents calculs.

On peut également noter que les gaps calculés avec les trois approximations sont directs et dans la direction $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$

Les valeurs des gaps énergétiques obtenus pour les concentrations x ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont regroupés dans le tableau (III.5). Malheureusement il n'y a pas de résultats expérimentaux concernant les alliages $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$.

La confrontation de nos résultats pour le composé ternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ avec les autres travaux publiés montrent que les valeurs des gaps calculés par la méthode (WC-GGA, EV-GGA) concordent bien avec les autres travaux publiés.

		E_g (eV)						
Alliages	x	Nos Calculs			Exp	Autres calculs		
		mBJ	EV-GGA	WC-GGA		mBJ	EV-GGA	WC- GGA
$\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$	0.25	2.134	1.804	0.898				
	0.5	2.002	1.635	0.726				
	0.75	1.889	1.151	0.573				
$\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$	0.25	2.772	2.071	1.128				
	0.5	2.792	2.002	1.049				
	0.75	2.854	1.966	0.997				
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$	0.25	2.184	1.816	0.954		1.614 ^q	0.965 ^q	
	0.5	2.169	1.79	0.933		1.596 ^q	0.958 ^q	
	0.75	2.247	1.865	0.997		1.682 ^q	1.046 ^q	
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$	0.25	1,667	1.243	0.321				
	0.5	1,683	1.241	0.357				
	0.75	1,785	1.645	0.494				

^q Ref [25]

Tableau III.5. Gaps énergétiques des alliages $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ calculés par la l'mBJ , L' EVGGA et WC-GGA, et comparés à d'autres valeurs théoriques.

Sur la figure **III-12**, nous avons représenté la variation du gap énergétique en fonction de la composition x variant de 0 à 1 pour les alliages $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$, et en utilisant les trois approximations (mBJ), (EV-GGA) et (WC-GGA).

A partir de ces courbes, on observe une variation non linéaire non accentuée ; cet écart indique le désordre dans l'alliage (bowing). Nous avons calculé ce paramètre en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique :

$$E_i = E_0 + ax + bx^2 \quad (b \text{ est le paramètre de désordre}).$$

Nos résultats concernant le paramètre de désordre en utilisant *L'mBJ* pour les alliages $AgBr_xI_{1-x}$, $CuBr_xI_{1-x}$, $Cu_{1-x}Ag_xI$ et $Cu_{1-x}Ag_xBr$ égales à 1.846, 0.149, 4.243([25] 1.06 eV (GGA), 1.363 eV (EVGGA) (2.256)), 2.86 eV respectivement.

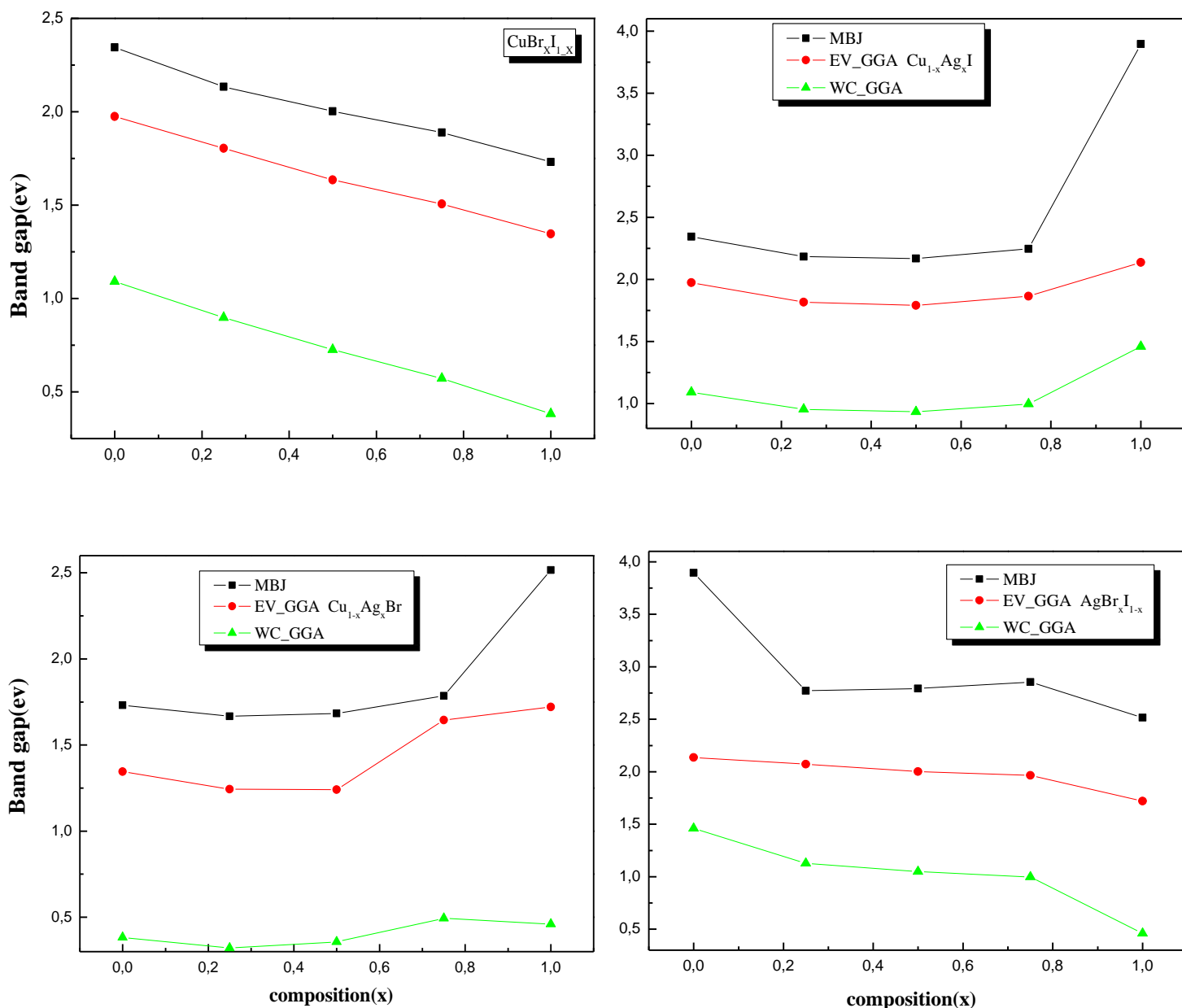


Figure III-12. Variation des gaps énergétiques des alliages ternaires $AgBr_xI_{1-x}$, $CuBr_xI_{1-x}$, $Cu_{1-x}Ag_xI$ et $Cu_{1-x}Ag_xBr$ en fonction de la concentration x en utilisant l'*mBJ*, l'*EVGGA*. et la *WCGGA*

III-3-3. Alliages quaternaires

Maintenant on passe à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$, et ce, pour obtenir une meilleure compréhension de ces matériaux qui sont prometteurs technologiquement. Actuellement, Les alliages quaternaires ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs utilisations dans le domaine optoélectronique puisque ce type de semi-conducteur nécessite l'ajout et d'un substrat convenable qui élargit le gap d'énergie et de ce fait rend l'alliage possédant des gaps d'énergie qui couvrent la bande spectrale pour agrandir les domaines d'application technologique et découvrir des nouveaux dispositifs optoélectronique.

Nous avons étudié les variations du paramètre de maille, module de compressibilité, gap d'énergie et l'indice de réfraction, la fonction diélectrique, le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption en fonction des compositions cationique et anionique (x, y) pour des alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$.

III-3-3-1. Propriétés structurales

Les calculs du paramètre du réseau à l'équilibre a (Å) et le module de compressibilité B (GPa) et le gap énergétique sont rassemblés dans le tableau III.6.

Jusqu'à présent il n'y a pas de résultats expérimentaux et théoriques pour faire une comparaison. Par conséquent nos résultats devraient représenter une référence pour de futurs travaux sur cet alliage.

		a (Å)		B (GPa)		E _g (eV)	
		Nos		Nos		Nos	
		Calculs		Calculs		Calculs	
x	y	Alliage	WC-GGa	mBJ	EVGGA	WCGGA	
0.25	0.25	Cu _{0.75} Ag _{0.25} Br _{0.25} I _{0.75}	6,063	45,6582	2.065	1,688	0.808
0.25	0.5	Cu _{0.75} Ag _{0.25} Br _{0.5} I _{0.5}	5,980	46,3000	1.940	1,542	0.645
0.25	0.75	Cu _{0.75} Ag _{0.25} Br _{0.75} I _{0.25}	5,890	47,091	1.828	1,412	0.504
0.5	0.25	Cu _{0.5} Ag _{0.5} Br _{0.25} I _{0.75}	6,195	40,896	2.069	1,671	0.806
0.5	0.5	Cu _{0.5} Ag _{0.5} Br _{0.5} I _{0.5}	6,117	42,0176	1.937	1,527	0.659
0.5	0.75	Cu _{0.5} Ag _{0.5} Br _{0.75} I _{0.25}	6,030	42,398	1.834	1,409	0.531
0.75	0.25	Cu _{0.25} Ag _{0.75} Br _{0.25} I _{0.75}	6,307	37,538	2.158	1,758	0.893
0.75	0.5	Cu _{0.25} Ag _{0.75} Br _{0.5} I _{0.5}	6,236	38,013	2.067	1,623	0.758
0.75	0.75	Cu _{0.25} Ag _{0.75} Br _{0.75} I _{0.25}	6,152	39,345	1.924	1,502	0.646

Tableau III.6. Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B , et gap d'énergie E_g en (GPa) pour le quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$

Nous avons présenté dans les figures (III-13a) (III-13b) le contour des paramètres du réseau et modules de compressibilité de l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ respectivement. La représentation des contours fournit une manière commode de lire les valeurs numériques sur la courbe.

D'après ces contours, on remarque qu'elle varie d'une manière presque linéaire. Le faible écart des constantes du réseau peut être observé par rapport à la loi de Végard, et de même pour les modules de compressibilité par rapport à la LCD.

Les contours (III-13a) (III-13b) montrent que le paramètre de maille augmente par contre le module de compressibilité diminue presque linéairement avec l'augmentation d'argent pour une concentration connue de Brome.

Quand la concentration de Brome augmente, avec une concentration constante d'Argent, le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de module de compressibilité.

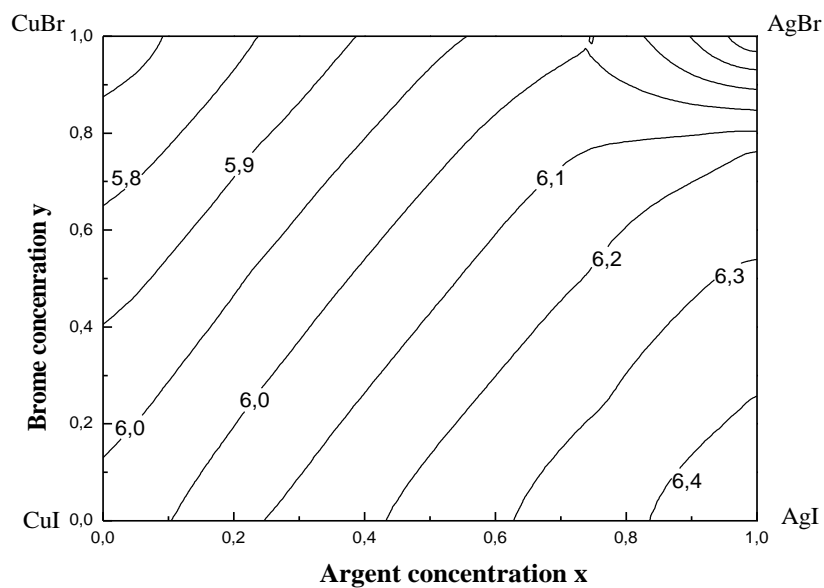


Figure III-13a. Contour des paramètres de réseau en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$.

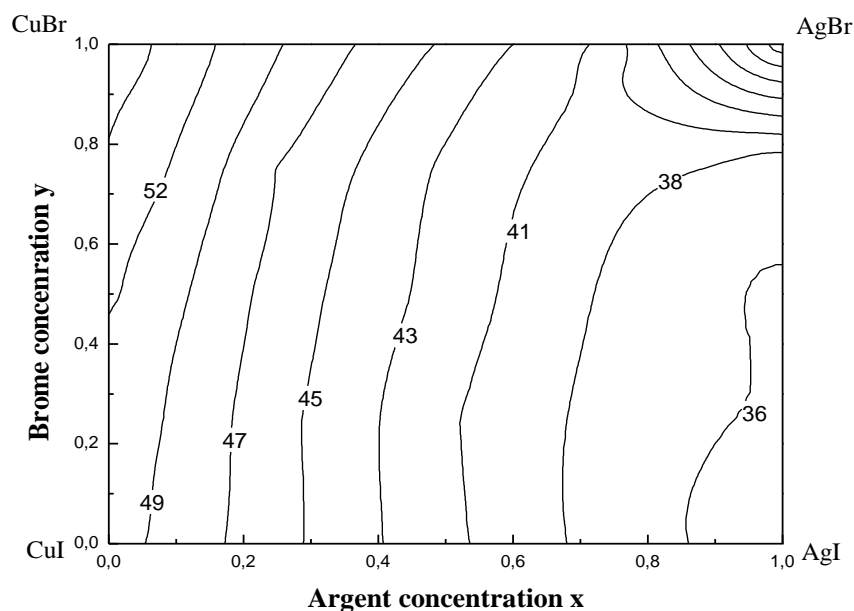


Figure III-13b. Contour des modules de compressibilité en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$.

III-3-3-2. Propriétés électroniques

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés des alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ en utilisant les trois approximations (mBJ), (WC-GGA) et (EV-GGA). Ces alliages possèdent un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ .

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie en fonction des compositions x et y sont données dans le Tableau (III.6).

À partir de ce tableau, la plus grande valeur du gap calculé en utilisant l'approximation (mBJ) pour les alliages quaternaires est égale 2.158 eV, qui correspond à $x=0.75$, $y=0.25$.

La représentation du contour énergétique, en fonction de la composition x et la composition y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ est illustrée sur la figure (III-14). On observe une variation non linéaire avec les compositions, et ces gaps augmentent avec l'augmentation de x mais diminuent avec l'augmentation de y ; Les gaps de bandes d'énergie s'approchent aux gaps des constituants binaires.

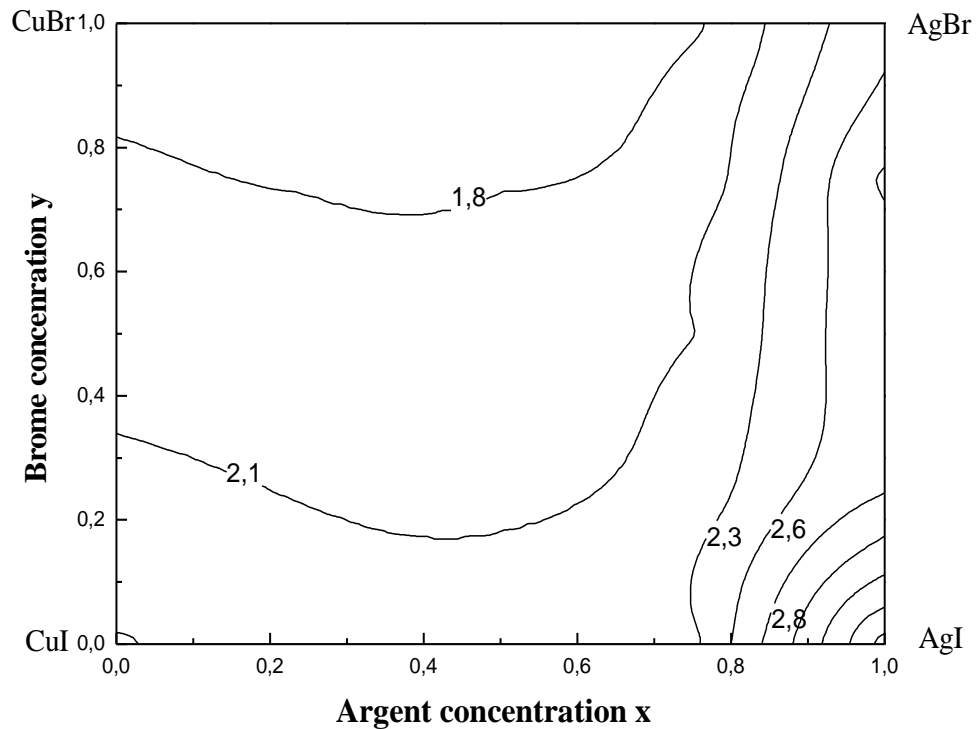


Figure III-14. Variation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ en utilisant l'mBJ.

III-3-3-3. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des solides (des semi-conducteurs) s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

Les résultats de calcul de l'indice de réfraction d'alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ par rapport aux compositions x et y sont illustrés sur la figure (III-15). A partir de ce contour on peut remarquer que l'indice de réfraction diminue d'une façon non linéaire avec l'augmentation des concentrations de Ag et Br dans la gamme [2.5-2.1]

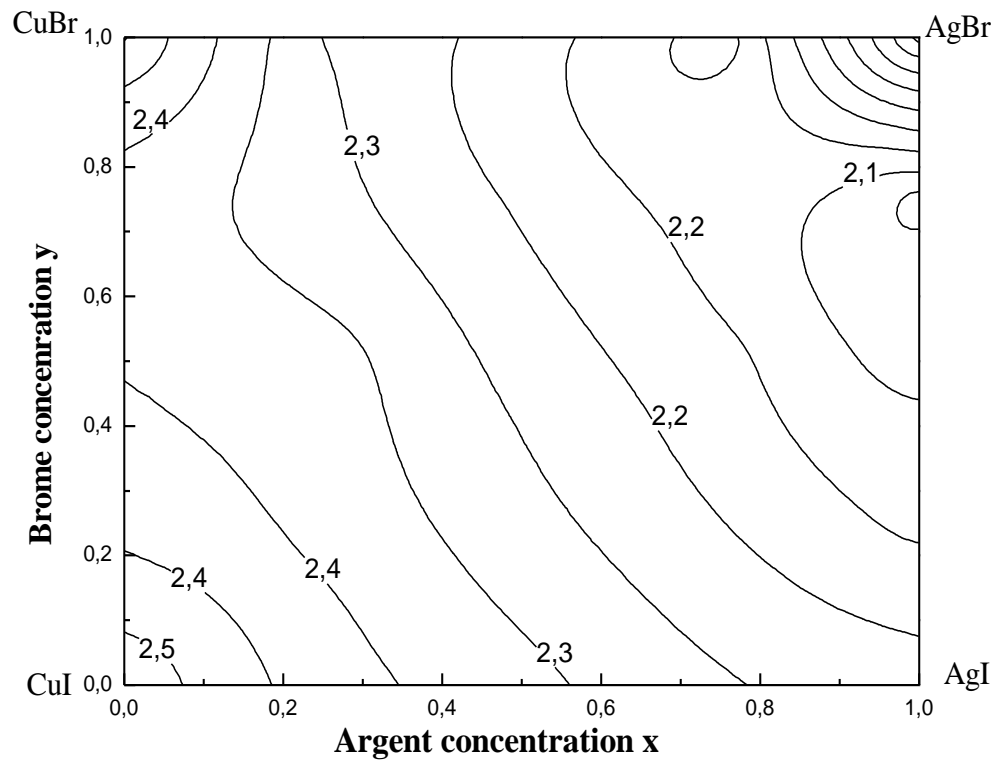


Figure III-15. Contour de l'indice de réfraction en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$

Nous avons présenté dans la figure (III-16) les résultats de la fonction diélectrique calculée pour les alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$; on observe une variation de même tendance que celle de l'indice de réfraction puisque la fonction diélectrique et l'indice de réfraction ont été estimées selon la relation (III-15).

On peut noter que la fonction diélectrique diminue entre les valeurs 6.2 et 4.8 .

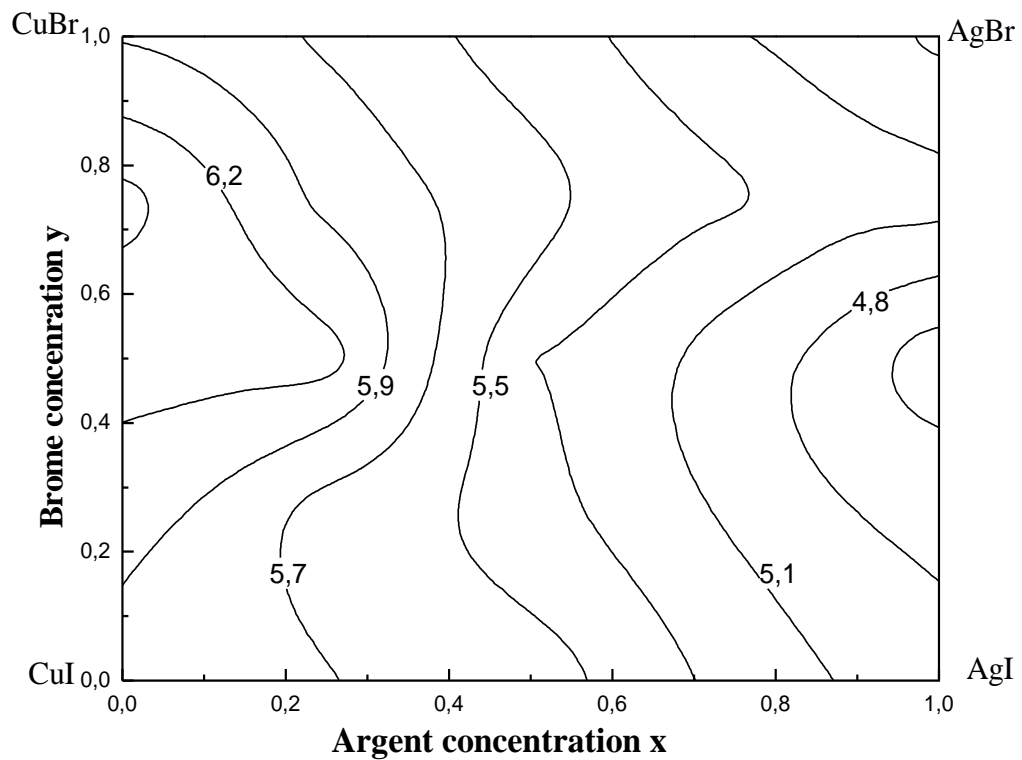


Figure III-16 : Contour de la fonction diélectrique en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$

Les résultats du coefficient d'absorption calculée pour les alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ en fonction des compositions x et y sont représentés sur la figure (III-17).

On note que le coefficient d'absorption diminue avec l'augmentation des concentrations Ag et Br et varie non linéairement de 0.0019 jusqu'à 0.0013 eV. On peut conclure que l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ a la capacité d'absorber la lumière infrarouge

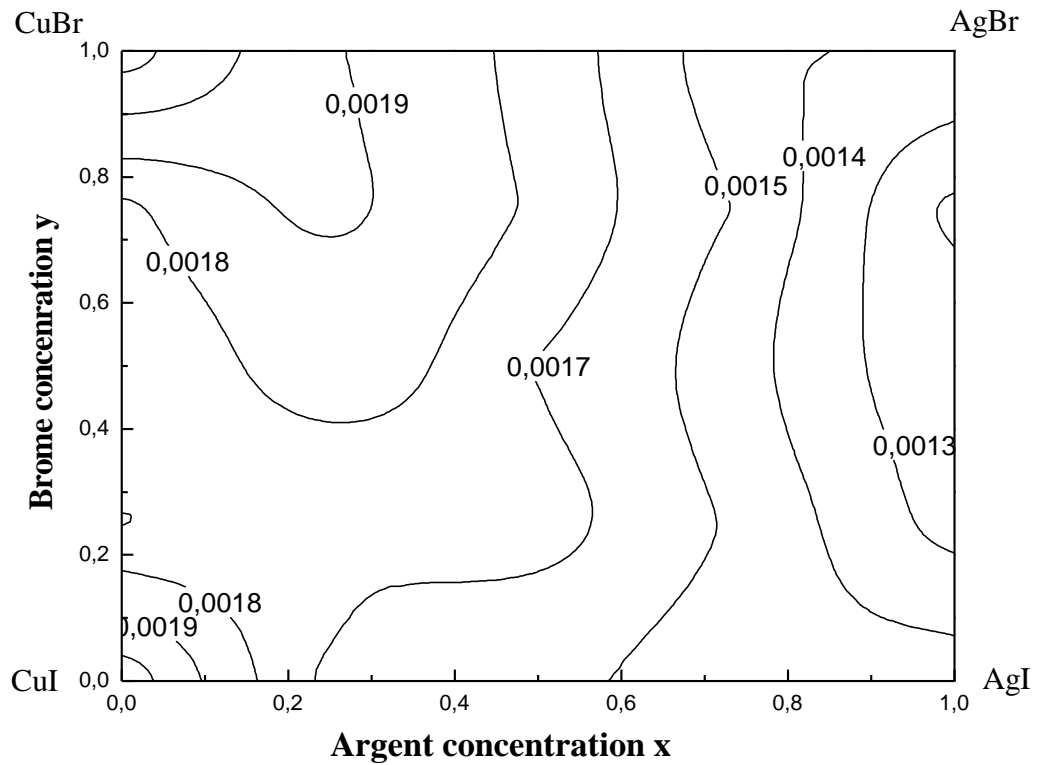


Figure III-17. Contour du coefficient d'absorption en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$

La figure (III-18) illustre le contour de la réflectivité en fonction des concentrations x et y pour les alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$. On voit que la réflectivité diminue d'une manière non linéaire avec l'augmentation des concentrations d'Ag et Br dans la gamme [0.18- 0.13 eV]

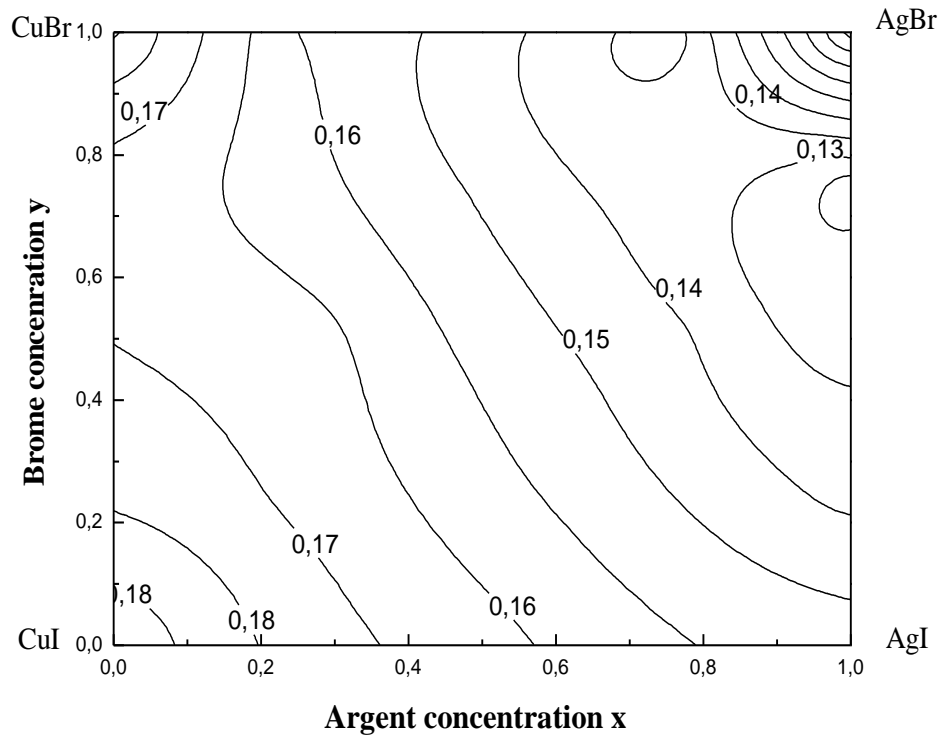


Figure III-18. Contour de la réflectivité en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$

III-3-4. Etude de l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ adapté aux substrats binaires CuI et InP

Notre travail consiste à étudier l'effet du substrat semi-conducteur sur les propriétés électroniques des alliages quaternaires $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$. Pour cela, nous représentons le système par une super cellule cubique de 64 atomes. Pour déterminer la structure d'équilibre à une concentration donnée et pour une configuration choisie, on minimise l'énergie totale du système, d'une manière similaire à un ternaire.

Dans le cas de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$, en utilisant la loi de Vegard,

$$a(x, y) = xy a_{\text{AgBr}} + (1-x)y a_{\text{CuBr}} + x(1-y) a_{\text{AgI}} + (1-x)(1-y) a_{\text{CuI}} \quad (\text{III-17})$$

Où a_{AgBr} , a_{CuBr} , a_{AgI} et a_{CuI} sont les paramètres du réseau des composés binaires

En mettant un égal entre le paramètre de réseau $a(x, y)$ de l'alliage quaternaire et celui des substrats CuI et InP .

Les relations d'ajustement entre les compositions x et y du quaternaire adapté aux substrats CuI et InP sont:

Pour un substrat CuI :

$$y = \frac{-0,4912x}{-0,3648-0,4332x} \quad (0 \leq x \leq 1) \quad \text{(III-18)}$$

nous avons considéré trois concentrations différentes de le long de la ligne de maille :

CuI: $(x, y) = (1/4, 8/32); (1/2, 13/32); (3/4, 17/32)$.

Pour un substrat InP :

$$y = \frac{-0,3388-0,4912x}{-0,3648-0,4332x} \quad (0 \leq x \leq 1) \quad \text{(III-19)}$$

A partir de cette relation, nous avons considéré quatre couples de concentrations différentes :

InP: $(x, y) = (0/32, 11/32); (1/4, 16/32); (1/2, 20/32); (3/32, 23/32)$.

La constante de maille pour InP égale à 5.86 Å.

La figure **III-19** montre la variation des gaps énergétiques de l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ en fonction de la concentration d'Argent en utilisant l'approximation (WC-GGA) pour les deux substrats CuI et InP.

Le gap varie non linéairement en fonction de la concentration x , On constate que les gaps d'énergie du substrat CuI sont les plus élevés énergétiquement par rapport aux gaps du substrat InP

Nous avons calculé le facteur de « bowing » en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obtenus obéissent aux variations suivantes :

$$E_g^{wc} (\text{CuI}) = 1.077 - 1.068x + 0.88x^2 \quad \text{(III-20)}$$

$$E_g^{wc} (\text{InP}) = 0.8545 - 0.798x + 0.76x^2 \quad \text{(III-21)}$$

Le facteur de bowing est relativement faible et égale à 0.88 et 0.76 eV pour le substrat CuI et InP respectivement.

Les gaps d'énergies dérivant de cette nouvelle structure varient dans l'intervalle (0.771- 0.865) eV pour le substrat CuI et (0.679 - 0.859 eV) pour le substrat InP. On constate que les deux intervalles couvrent le domaine IR .

A partir de nos résultats, on peut utiliser le quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ pour la fabrication de diodes luminescentes, de détecteurs infrarouges d'hétérojonction, de détecteurs photoélectriques d'avalanche pour des systèmes de communication de fibre optique, de lasers semi-conducteurs dont la surface ou le bord émettent de grandes longueurs d'onde.

Au meilleur de notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental pour le $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ ajusté sur les substrats de CuI ou InP n'a été reporté jusqu'à ce jour.

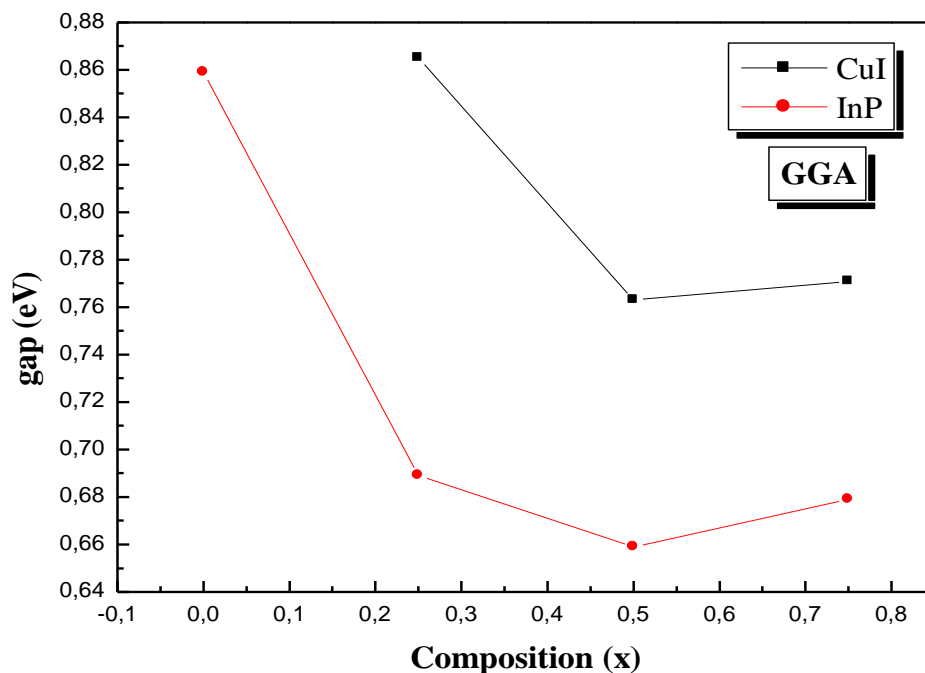


Figure III-19. Variation des gaps énergétiques de l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ en fonction de la composition x en utilisant WC-GGA pour les deux substrats CuI et InP.

Références

- [1] O.K. Anderson, *Phys. Rev B* 42,3060(1975).
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks),(2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [4] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 235116(2006).
- [5] E Engel and S H Vosko *Phys. Rev. B* 47, 13164(1993).
- [6] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [7] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101(2006).
- [8] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl.Acad. Sci. USA* 30, 5390(1944)
- [9] S. Hule and D. A. Keen, *Phys. Rev. B*50, 5868 (1994).
- [10] F. El haj hassan† , A. Zaoui, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 30, No.2,(2001)
- [11] B. Bouhaf, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *Phys. Lett. A*240, 257 (1998).
- [12] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, *Mater. Sci. Eng. B* 87,40(2001)
- [13] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadi, F. Hamdache *Phys. B*381, 179 (2006).
- [14] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier, H. Aourag, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 6173 (2000).
- [15] G.S. Nunes, P.B. Allen, *Phys. Rev.* 57 , 5098 (1997).
- [16] W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (8) ,1293 (1998).
- [17] R.C. Hanson, T.A. Fjeldly, H.D. Hochheimer, *Phys. Status Solidi a* 70 ,567 (1975).
- [18] K.F. Loje, D.E. Schuele, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 2051 (1970).
- [19] P.T. Jochym, K. Parlinski, *Phys. Rev. B* 65, 24106 (2001).
- [20] L.A. Palomino-Rojas, M. Lo'pez-Fuentes, G.H. Cocolletzi, G. Murrieta, R. de Coss, N. Takeuchi, *Solid State Sci.* 10 ,1228 (2008).

- [21] T. Soñnel, H. Hermann, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. B* 109, 526 (2005).
- [22] J.G. Gross, S. Lewonczuk, M.A. Khan, J. Rengeissen, *Solid State Commun.* 36,907 (1980).
- [23] S. Ves, D. Gloñtzel, M. Cardona, H. Overhof, H. Muñller, S. Ves, *H.D.Phys. Rev. B* 24; 3073 (1981).
- [24] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, *Philos. Mag. B* 7 ,791 (2002).
- [25] B. Amrani, , F.ElHajHassan, R.Khenata, H.Akbarzadeh, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, 1055-1061 (2009).
- [26] K.H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), *Semiconductor Physics of II–VI and I–VII Compounds. Semimagnetic Semiconductors*, Landolt– Bornstein, New York Series Group III, vol. 17, Springer, Berlin, Pt. b. (1987)
- [27] T. Benmessabih et al. / *Physica B* 392,309–317 (2007).
- [28] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104, 1760 (1956).
- [29] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [30] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, 333 (1956).
- [31] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547 (1926).
- [32] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [33] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* 66, 165105 (2002).
- [34] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, *The Calculation of Optical Properties Within WIEN97*, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60, 8610 (1999).
- [35] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes*, unpublished, (1998).
- [36] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, 233 (1999).
- [37] F. Koostra, P.L.deBoeij, J.G Snijders, *Phys. Rev. B* 62, 7071 (2000).

[38] W.Y. Ching, F. Gan and M.Z. Huang, Phys. Rev. B 52, 1596 (1995).

[39] [a] T. Ida, M. Mizuno, K. Endo, M. Suhara, K. Nishidate, K. Nishikawa, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 249; [b] K. Endo, T. Fujito, Bull. Chem. Soc. Japan 63, 1860(1990).

[40] W. Sekkal, A. Laref, H. Aourag, Superlattice Microstruct. 28, 55 (2000).

[41] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17 (1921).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La première partie représente une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires CuI , CuBr , AgI et AgBr .

Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression ont montré une bonne concordance avec les valeurs théoriques et les données expérimentales.

La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature indirecte de la bande interdite pour le binaire AgBr et la nature directe pour les autres binaires.

Parmi les grandeurs optiques, nous avons calculé la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité pour ces composés. Nos résultats sont en bon accord avec les prédictions théoriques et expérimentales.

La deuxième partie a été consacrée pour l'étude des alliages ternaires $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$.

Nous avons trouvé que le paramètre du réseau varie presque linéairement en fonction de la concentration montrant ainsi une concordance entre les prédictions DFT et la loi de Vegard.

Concernant les modules de compressibilité, des déviations par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) ont été observées.

La variation du gap énergétique en fonction de la concentration présente une forme non linéaire, cet écart indiquant le désordre dans l'alliage (bowing).

Une étude sur l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ a été présentée dans la troisième partie. Nous avons calculé le paramètre de réseau, le module de compressibilité, les gaps énergétiques et les grandeurs optique pour différentes concentrations x et y

A la fin, nous avons déterminés les calculs par l'étude de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$ adapté aux substrats CuI et InP. Nous avons trouvé que les valeurs des gaps varient de 0.771 eV à 0.865 eV pour le substrat CuI et de 0.679 eV à 0.859 eV pour le substrat InP et ce, en utilisant l'*WC-GGA* et les deux intervalles Couvrant le domaine IR.