

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE de Technologie
DEPARTEMENT d'Electronique
N° :



FILIERE : Electronique
OPTION : Microélectronique

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

Abdelhafid Brahim et Talbi Ayman

THÈME

**La structure cristalline et les propriétés
optoélectroniques des halogénures à base de
cuivre : CuF, CuCl, CuBr, CuI**

Soutenu devant le jury composé de :

Pr. CHARIFI Zoulikha	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Président
Dr. GHELLAB Torkia	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Dr. BENNACER Hamza	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022



REMERCIEMENTS

On remercie ALLAH le tout-puissant qui nous a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, en nous permettant de mener à terme ce présent travail.

On remercie très sincèrement notre directrice de thèse **MCA. Ghellab Torkia** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires.

On adresse aussi nos vifs remerciements aux membres des jurys le **Professeur Charifi Zoulikha** et le **MCA Bennacer Hamza** pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

*On tient à remercier le professeur **Baaziz Hakim** pour la gestion des présentations scientifiques et pour ses conseils.*

On ne laissera pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel du département de l'électronique de l'université de M'sila au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à notre formation.

Enfin, nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux **LPCM**, Facultés des Sciences, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail aux plus chers : **ma mère** et **mon père** pour leurs dévouements, leurs amours leurs sacrifices et leurs encouragements. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*

Ma profonde affectation et tendresse :

À mes frères.

Et à mes sœurs.

*Et pour la famille **HADJI** et la famille **ABDELHAFID***

À toute ma famille. Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutenir qu'ils n'ont cessé de me porter.

À tous mes enseignants du primaire jusqu'à l'université.

À tous mes collègues de promotion 2021-2022 sans aucune exception.

Brahim Abdelhafid.

DÉDICACES

- À mes parents.
- À mon frère : Brahim
- À mes frères : Brahim, Salah, Lamouri, Hamoudi.
- À toute la famille **Talbi**.
- À tous ceux qui me sont chers.

TALBI AYMAN.

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
I.1.	Introduction	4
I.2.	Equation de Schrödinger d'un cristal	4
I.3.	L'approximation de Born-Oppenheimer	5
I.4.	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	6
I.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.5.1.	L'approche de Thomas-Fermi	8
I.5.2.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
I.5.3.	Les équations de Kohn-Sham	10
I.5.4.	Solution des équations de Kohn-Sham	11
I.6.1.	L'approximation de la densité locale (LDA)	12
I.6.1.1.	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	13
I.6.2.	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	13
I.6.3.	L'approximation mBJ	14
I.7.	L'auto-cohérence dans les calculs	14
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)		
II.1.	Introduction	18
II.2.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	18
II.3.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	18
II.3.1.	Principe de la méthode FP-LAPW	21
II.4.	Les rôles des énergies de linéarisation	22
II.5.1.	Développement en orbitales locales	22

II.5.2.	La méthode LAPW+lo	23
II.5.3.	La méthode APW+lo	24
II.6.	Le code Wien2k	25
Chapitre III : Présentation des résultats et discussions		
III.1.	Introduction	29
III.2.	Détails de calcul	29
III.3.	Résultats et discussions	30
III.3.1.	Les propriétés structurales des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$)	30
III.3.2.	Propriétés électroniques	37
III.3.2.1.	La structure de bandes	37
III.3.2.2.	La densité d'états (<i>DOS</i>)	41
III.3.3.	Propriétés optiques	46
III.3.3.1.	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	48
III.3.3.2.	Coefficient d'extinction	49
III.3.3.3.	Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	49
III.3.3.4.	Le spectre de réflectivité	53
III.3.3.5.	Le coefficient d'absorption	53
III.3.3.6.	La conductivité optique	54
III.3.3.7.	La fonction de perte d'énergie	56
III.3.4.	Propriétés élastiques	59
III.3.4.1.	Les constants élastiques	59
III.3.4.2.	Module de compressibilité, module de cisaillement et coefficient de Poisson	59
IV.3.4.3.	Anisotropie élastique	63
III.3.4.5.	Calcul de la température de Debye	64
Conclusion générale		68

Liste des Figures

<i>N°</i>	Titre	Page
Figure (I.1)	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	16
Figure (II.1)	Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon $R_{M.T}$ et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	19
Figure (II.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	23
Figure (II.3)	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	27
Figure (III.1)	Structure cristalline des composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$): (a) cubique à faces centrées (avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$) selon le plan (111), et (b) configuration tétraédrique des groupes dans CuX_4 .	32
Figure (III.2)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec l'approximation LDA.	34
Figure (III.3)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec l'approximation GGA.	35
Figure (III.4)	Représentation graphique de la première zone de Brillouin de CFC.	37
Figure (III.5)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) à l'aide des approximations LDA et mBJ-LDA. La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.	39
Figure (III.6)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) à l'aide des approximations GGA et mBJ-GGA. La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.	40
Figure (III.7)	Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI à l'aide de l'approximation LDA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).	42
Figure (III.8)	Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI à l'aide de l'approximation GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).	43
Figure (III.9)	Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI à l'aide de l'approximation mBJ-LDA.	44

	Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de <i>Fermi</i> (E_F).	
Figure (III.10)	Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés <i>CuF</i> , <i>CuCl</i> , <i>CuBr</i> et <i>CuI</i> à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de <i>Fermi</i> (E_F).	45
Figure (III.11)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés <i>CuX</i> ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA.	51
Figure (III.12)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés <i>CuX</i> ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA.	52
Figure (III.13)	Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés <i>CuX</i> ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA	55
Figure (III.14)	Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés <i>CuX</i> ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA.	58

Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (III.1)	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de CuX ($X = F, Cl, Br, I$).	31
Tableau (III.2)	Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux en utilisant la <i>LDA</i> et la <i>GGA</i> des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$).	36
Tableau (III.3)	Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA, et mBJ-LDA des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$).	41
Tableau (III.4)	$\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	53
Tableau (III.5)	Les constants élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), les modules de cisaillement ($G_V,$ G_R, G_H), le module de compressibilité (B), et le facteur d'anisotropie (A_I), la température de fusion T_{melt} , les modules de Young (E_V, E_R, E_H), les coefficients de Poisson ($\sigma_V, \sigma_R, \sigma_H$), et le rapport B_H/G_H pour les composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$).	62
Tableau (III.6)	Les vitesses de propagation longitudinale et transversale (v_l, v_t), la vitesse moyenne du son (v_m), et la température de Debye θ_D des composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$).	65

Introduction générale

Introduction générale

L'étude des propriétés structurales et électroniques de la modification à haute pression des halogénures de cuivre I-VII CuI , $CuCl$ et $CuBr$ suscite un intérêt constant, en raison de leurs propriétés inhabituelles par rapport aux composés binaires IV-IV, III-V et II-VI [1-8]. En particulier, la forte hybridation pédestre sépare les halogénures de cuivre des autres composés. Ces matériaux sont connus pour être des semi-conducteurs avec un gap important et direct dans leur phase d'état fondamental zinc-blende (B3) et forment la fin de la classe des semi-conducteurs à coordination tétraédrique.

Les conducteurs super-ioniques des composés d'halogénure de cuivre CuX ($X = Cl, Br$ et I) ont suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs au cours des dernières années. Ils présentent de nombreux comportements remarquables par rapport aux autres composés III-V et II-VI, tels que de grandes bandes interdites et de petites valeurs de pression de transition de phase. Le chlorure de cuivre, dont la formule chimique est $CuCl$, est le chlorure inférieur du cuivre. La substance est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Le $CuCl$ est utilisé comme précurseur du fongicide oxychlorure de cuivre et comme catalyseur dans la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes. Le bromure de cuivre, dont la formule chimique est $CuBr$, est un solide diamagnétique qui adopte une structure polymérique semblable à celle du sulfure de zinc. Il est insoluble dans la plupart des solvants et est largement utilisé dans la synthèse de composés organiques.

De plus, les premières études expérimentales suggèrent que sous pression, $CuCl$, $CuBr$ et CuI subissent un certain nombre de transitions de phase structurales pour lesquelles on sait qu'une pression élevée peut les transformer de la phase de zinc-blende (B3) à la phase de rocksalt (B1) [6,9,10,11]. Dans des travaux antérieurs, ils ont confirmé la possibilité d'une transition de phase à basse pression entre la structure zinc-blende (B3) et la structure cubique du CsCl (B2) [12]. Cependant, seules les phases ZB, NaCl, CsCl et wurtzite ont été prises en compte avec la méthode FPLMTO, en utilisant l'approximation (LDA). De plus, cette investigation théorique a été faite pour étudier les propriétés de super-réseau (SL) de ces matériaux.

D'autres travaux ont appliqué la méthode FP-LAPW dans deux structures principales B1 et B3 pour étudier l'effet de la pression sur les propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques de ces composés. Les auteurs montrent que les calculs avec l'approximation GGA sont plus appropriés que l'approximation LDA et donnent une bonne description des propriétés structurales des halogénures de cuivre [9]. D'autre part, les expériences ont montré

la présence d'une structure tétragonale pour *CuI*, *CuCl* et *CuBr* à basse température pour des pressions supérieures à 5 GPa. A. Blacha *et al* [11] ont supposé que cette phase avait une structure PbO. Cependant, cela semble être bien établi seulement pour les composés *CuI* et *CuCl*. Le diagramme de phase de *CuBr* n'était que partiellement connu [11]. L'un des objectifs des travaux antérieurs est d'étudier ce problème indépendamment de la température et de calculer la pression qui induit la transition de phase de B3 à B10 et à des structures intermédiaires de symétrie plus faible. Il apparaît dans la littérature que la plupart des travaux qui ont abordé le problème de la phase de l'état fondamental se sont concentrés uniquement sur les structures B3 et B1.

Les travaux théoriques [13] prédisent la possibilité d'un deuxième minimum local dans la phase PbO (B10) pour *CuBr* et *CuI* à 0,7 GPa et 1,53 GPa. Les calculs indiquent clairement qu'il existe une transition structurale de B3 à B10 à 5,333 GPa pour *CuCl*, ce qui confirme les suggestions expérimentales. Ils constatent que la phase B3 est légèrement plus faible en énergie que la phase B4, et qu'elle se transforme en nouvelle phase B8 au-dessus de (3.43, 04.11 et 06.23) GPa et également en nouvelle phase B2 à (22.96, 22.66 et 24.83) GPa pour *CuBr*, *CuI* et *CuCl*, respectivement. Le calcul de la structure électronique de la phase B10 à basse pression a montré que les halogénures de cuivre présentent des bandes interdites importantes et directes de 0,678 eV, 1,265 eV et 0,697 eV pour *CuBr*, *CuI* et *CuCl*, respectivement.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des composés binaires de *CuX* ($X=F, Cl, Br, I$). Nous avons effectué des calculs dans le cadre des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les approximations du gradient généralisé (GGA) et celle de la densité local (LDA) et aussi nous avons adopté dans les calculs la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentés dans le code de calcul Wien2K.

Références :

- [1] M. Ferhat, B. Bouhafs, H. Aourag, A. Zaoui, M. Certier, *Comput. Mater. Sci.* 20 (2001) 267.
- [2] A. Zunger, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 1189.
- [3] H.-C. Hsueh, J.R. Maclean, G.Y. Guo, M.-H. Lee, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 12216.
- [4] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier, H. Aourag, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 6173.
- [5] S. Ves, D. Glötzl, M. Cardona, H. Overhof, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 3073.
- [6] R. Chelikousky, J.K. Burdett, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 961.
- [7] R. Chelikousky, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 1174.
- [8] A. Mujica, R.J. Needs, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17010.
- [9] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chihoub, S. Hiadsi, F. Hamdache, *Phys. B* 381 (2006) 179.
- [10] S. Hull, D.A. Keen, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5868.
- [11] A. Blacha, N.E. Christensen, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 2413.
- [12] F. Badi, S. Louhibi, M.R. Aced, N. Mehnane, N. Sekkal, *Phys. E* 41 (2008) 45.
- [13] H. Rekab Djabri, R. Khatir, S. Louhibi-Fasla, I. Messaoudi, H. Achour, *Computational Condensed Matter* 10 (2017) 15-21

Chapitre I :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

I.2. Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-1})$$

Tel que :

- E est l'énergie de l'état fondamental du cristal.

- $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction propre, elle contient toute l'information du système.

Avec : $(\vec{r}_i = 1 \dots Ne)$ représente les coordonnées des électrons, Ne est le nombre d'électrons et $(\vec{R}_{N\alpha} = 1 \dots N\alpha)$ sont les coordonnées des noyaux, $N\alpha$ est le nombre des atomes dans le système. Alors la fonction propre peut être écrite sous la forme suivante :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \quad (\text{I-2})$$

- H est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_N + U_{e-e} + U_{N-N} + U_{e-N} \quad (\text{I-3})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_N, U_{e-e}, U_{N-N}, U_{e-N}$ correspondent respectivement à :

- $T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right)$: est l'énergie cinétique des électrons (m : la masse de l'électron). (I-4)

- $T_N = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right)$: est l'énergie cinétique totale des noyaux (M_{α} la masse du noyau). (I-5)

- $U_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}$: est l'énergie d'interaction des électrons deux par deux. (I-6)

- $U_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta}$: est l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux (z_{α} et z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β). (I-7)

- $U_{e-N} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha}$: est l'énergie d'interaction noyaux-électrons. (I-8)

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_N + U_{e-e} + U_{N-N} + U_{e-N})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}}) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\alpha}}) \quad (I-9)$$

L'équation de Schrödinger (I-1) contient $3*(Z+1)*N_{\alpha}$ variables, N_{α} étant le nombre d'atomes du cristal. Puisqu'on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [1] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [2].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [3]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [4].

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + U_{e-e} + U_{e-N} \quad (\text{I-10})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

U_{e-e} : L'énergie de répulsion entre les électrons.

U_{e-N} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-11})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=0}^{N_e} \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{I-12})$$

Où \vec{R}_α^0 décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

L'équation (I.12) obtenue décrit un problème à N corps dont la résolution ne peut être qu'approximative. Une approche qui a eu du succès a été la réduction de l'équation (I.12) à un problème à un seul corps, comme le montre l'approximation de **Hartree-Fock** [5,6].

I.4. L'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum H_i \quad (\text{I-13})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-14})$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I-15})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: est le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-16})$$

$V_i(\vec{r}_i)$: est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \prod \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I-17})$$

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne})$: est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire des fonctions mono-électroniques.

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I-18})$$

Avec

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

Le système d'équation (I.17) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [7], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_j) & \Psi_2(\vec{r}_j) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_j) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_i) & \Psi_2(\vec{r}_i) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_{Ne}) & \Psi_2(\vec{r}_{Ne}) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{I-20})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N}}$ est la constante de normalisation

Cette approximation à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électron comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le principe fondamental de cette théorie (la *DFT*) c'est que toutes les propriétés physico-chimiques d'un système physique à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. Du point de vue historique, l'origine de la *DFT* revient au modèle théorique développé par *Thomas* et *Fermi* [8, 9] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de *Hohenberg* et *Kohn* [10] d'une part et *Kohn* et *Sham* [11] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la *DFT* moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de *Thomas-Fermi* est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, *Hohenberg et Kohn* [10] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la *DFT* telle qu'elle est admise aujourd'hui.

I.5.1. L'approche de *Thomas-Fermi*

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de la densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de *Thomas-Fermi*. La théorie de *Thomas-Fermi* considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ crée par l'ensemble des noyaux fixes [12]. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- L'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [9] :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5}}{10m} \quad (\text{I-21})$$

C'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [13] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [14].

➤ Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-22})$$

$$F = \langle \varphi | T + U | \varphi \rangle \quad (\text{I-23})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur, et φ est la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré.

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F(\rho)$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. On fait appel à l'approximation de **Hartree**, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{I-24})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree.

À travers ces théorèmes, **Hohenberg** et **Kohn** déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

➤ **Théorème 02 :**

Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I-25})$$

Hohenberg et **Kohn** ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho_0)$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [11] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-26})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: est la fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de **Hartree** donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (\text{I-27})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-28})$$

Alors les équations de **Kohn-Sham (K-S)** s'écrivent sous la forme :

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-29})$$

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I-30})$$

I.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{I-31})$$

$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : sont les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites. L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{I-32})$$

$$H_{ij} = \int dv \Phi_j H \Phi_i \quad (\text{I-33})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{I-34})$$

H : Représente la matrice hamiltonienne.

S_{ij} : La matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ n'est connu qu'approximativement [15].

I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ **kohn** et **Sham** proposaient dès 1965, l'approximation de la densité locale (LDA) [16], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I-35})$$

Dans laquelle $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I-36})$$

La fonction $\varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho]$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho] = \varepsilon_x^{LDA} [\rho] + \varepsilon_c^{LDA} [\rho] \quad (\text{I-37})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [17] :

$$\varepsilon_x^{LDA} [\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{I-38})$$

I.6.1.1. La généralisation de l'approximation LDA (LSDA)

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

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [18,19] :

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA} (\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I-39)$$

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

I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient [20] :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I-40)$$

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

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. À titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [21,22]. Les volumes d'équilibre et les modules de compressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [23].

I.6.3. L'approximation mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [24] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [25], sous la forme suivante

$$V_{X\sigma}^{mbj}(r) = CV_{X\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{I.41})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{est la densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{est la densité d'énergie cinétique.}$$

$V_{X\sigma}^{mbj}(r)$: est le potentiel de Becke-Roussel.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $C = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [31]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour C est la suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.42})$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système.

I.7. L'auto-cohérence dans les calculs

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la Figure (I.1). En introduisant une densité de départ ρ_{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ (H représente la matrice Hamiltonienne et S est la matrice de recouvrements) est diagonalisée en assurant que les orbitales sont ortho-normales. Une nouvelle densité ρ_{out} est calculée en utilisant l'équation (I.25), si l'on n'obtient pas la

convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-43})$$

i : Représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : est un paramètre de mélange (mixage).

La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

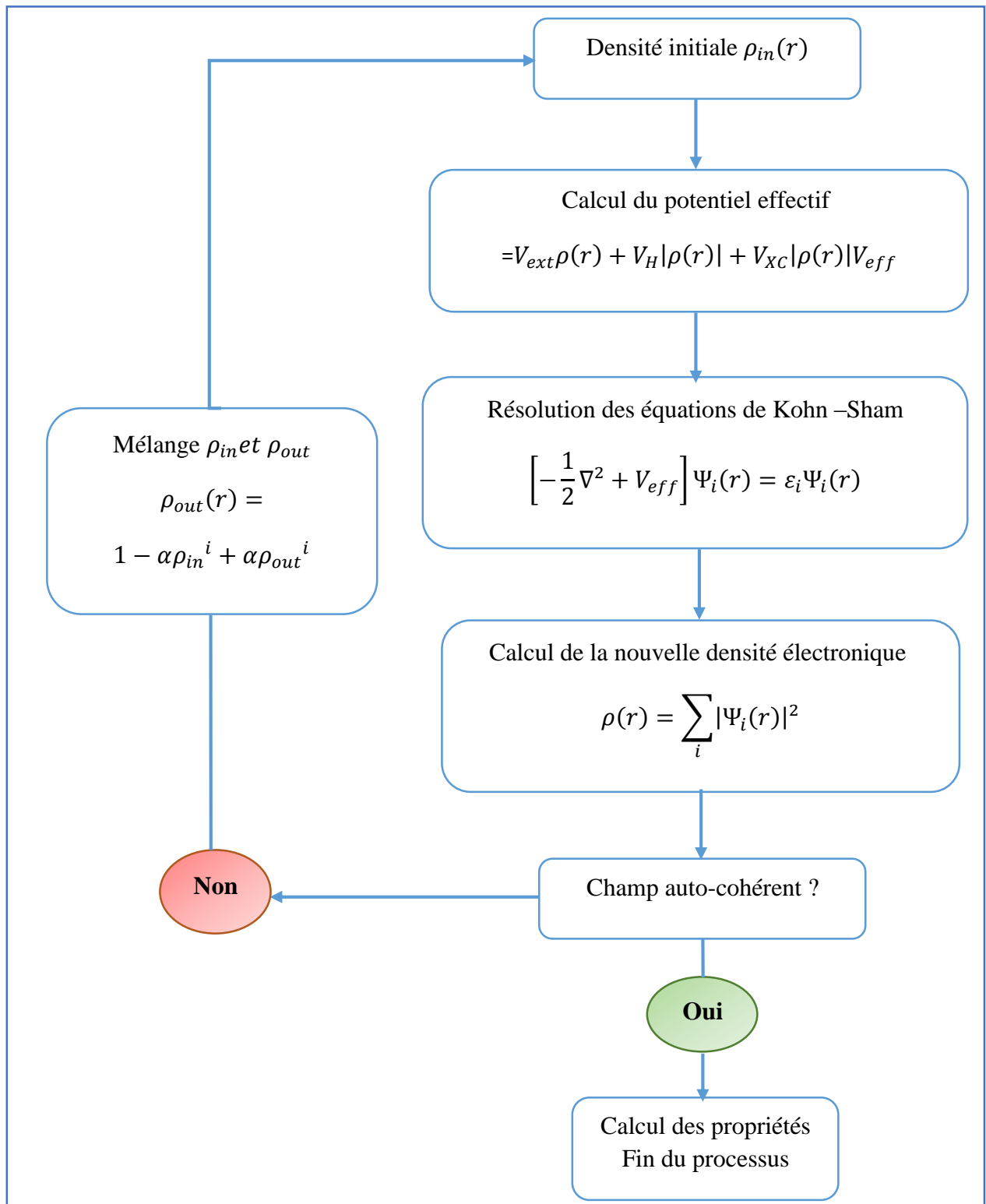


Figure (I.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

Références :

- [1] R. G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press, Oxford*, (1989)
- [2] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253-1266.
- [3] Frank Jensen, 2nd ed, *Wiley* (2007).
- [4] J.M. Thijssen, *Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [5] D. R. Hartree. *Proc Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [6] V. Fock. *Z. Phys* 62 (1930) 795.
- [7] I. Hernández calderon, *New York*. (2002) 113-170.
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [9] E. Fermi. *Z. Phys.* 48 (1928) 3.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [12] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc* 23 (1927) 542.
- [13] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [15] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium)* (2002).
- [16] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [17] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [18] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1 (1967) 567.
- [19] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [20] A. Boumaza, *Thèse de Doctorat, Université de Badji mokhtar* (2014).
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [22] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [23] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1997.
- [24] F. Tran et P. Blaha, *Phys Rev.Lett* 102 (2009) 226401.
- [25] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

Chapitre II :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

(FP-LAPW)

II.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des propriétés des solides et leurs points communs est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul. Elle serait présentée dans les paragraphes suivantes :

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2-3] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [4]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [5] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} V(r) Y_{lm}(r) & r \langle R_{M.T} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r \rangle R_{M.T} \end{array} \right\} \quad (\text{II-1})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential-LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Dans l'article de Slater 2, l'idée qui est l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à la proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, à séparer l'espace en deux régions :

1. Une région interne des sphères atomiques S de rayon $R_{M.T}$ qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée Muffin-Tin sphère (nid d'abeille).
2. La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle.

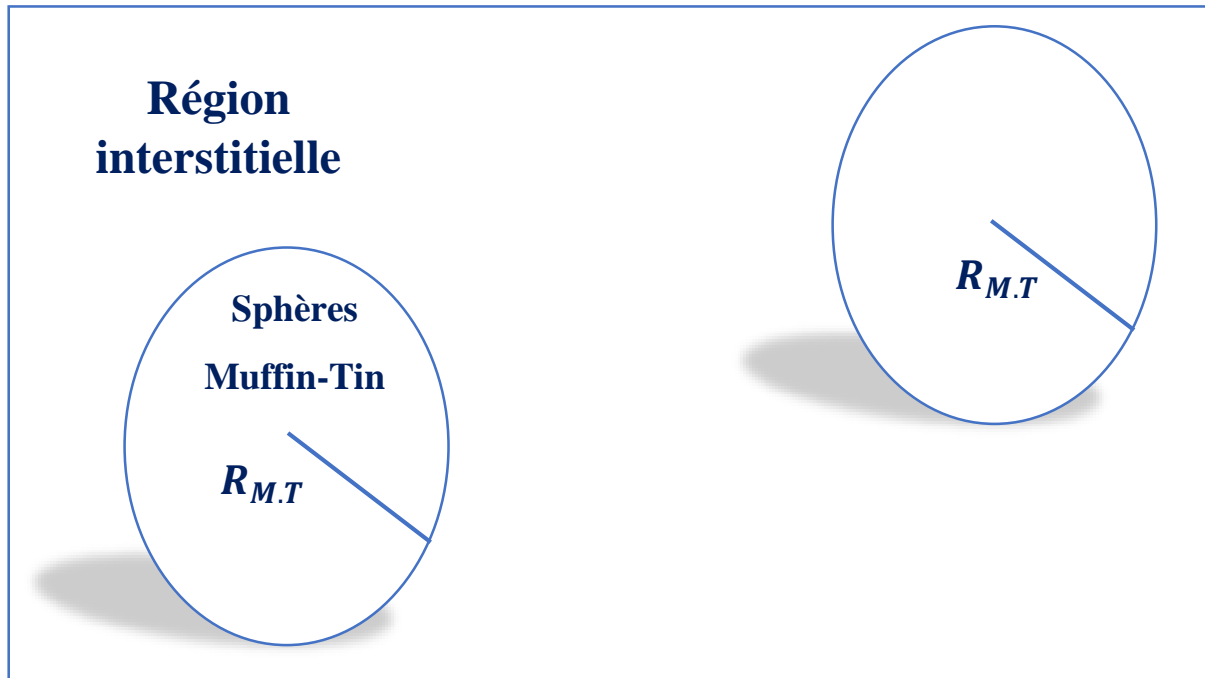


Figure (II. 1) : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) de rayon $R_{M.T}$ et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{M.T} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > R_{M.T} \end{array} \right\} \quad (II-2)$$

Avec :

$R_{M.T}$: Rayon de la sphère MT.

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G, A_{lm} : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (II-3)$$

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{II-4})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K + g| R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les 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 alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, 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, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-4). En effet, suivant le paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère M.T, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions des ondes planes. Afin de surmonter ce

problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [6] et par Andersen [1].

II.3.1. Principe de la méthode FP-LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où :

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction $U_l(r)$ en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{II.8})$$

Où : $O\left((E - E_l)^2\right)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $O(E - E_l)^2$, $O(E - E_l)^4$ respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela 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 $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère M.T ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $(E - E_0)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $(E - E_0)^4$ ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales pour chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FPLAPW) sont sensibles aux choix de l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état du cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.5.1. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. 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, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [7,8] et les métaux

de transition [9,10]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur.

Pour pouvoir remédier cette situation on a recours :

- ❖ Soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples (voir Figure (II.2)).
- ❖ Soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

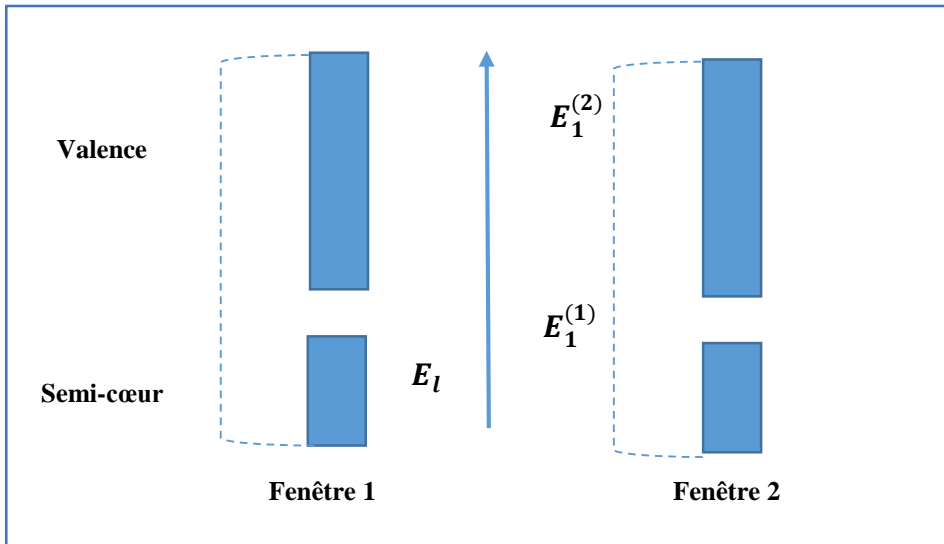


Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

II.5.2. La méthode LAPW+lo

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. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [11] a donné des orbitales, notées « LO » sous forme d'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.

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r)(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} r \rangle R_{M,T} \\ r \langle R_{M,T} \end{array} \right\} \quad (\text{II-9})$$

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

Une orbitale locale est définie pour un ' l ' et un ' m ' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [12] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

II.5.3. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquière toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [13] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de

manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (*LAPW+LO*) :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (*APW+lo*) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (*APW*). C'est moins que dans la méthode (*LAPW+LO*). On utilise (*APW+lo*) pour les états qui convergent difficilement (états *f* ou *d*, des atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (*APW*), et le calcul converge rapidement

II.6. Le code *Wien2k*

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *APW+lo*, implémentée dans le code *Wien2k* [14]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il 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.

KGEM : Il génère une maille *k* dans la zone de Brillouin.

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

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Alors en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme **LAPW0**), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (**LAPW1**). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de *Fermi* (**LAPW2**), ainsi que la densité de charge des états du cœur (**LCORE**). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme **MIXER** qui va réunir les densités de charge pour les électrons du cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, **LAPW1**, **LAPW2** et **LCORE** sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Fig. II.3 résume le fonctionnement et la structure de *Wien2k*.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états du cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de -6 à -8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (*I*) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de *Brillouin* avec un nombre de vecteurs de *Bloch* assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à *Wien2k* d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States (*DOS*)), la structure de bandes, . . .

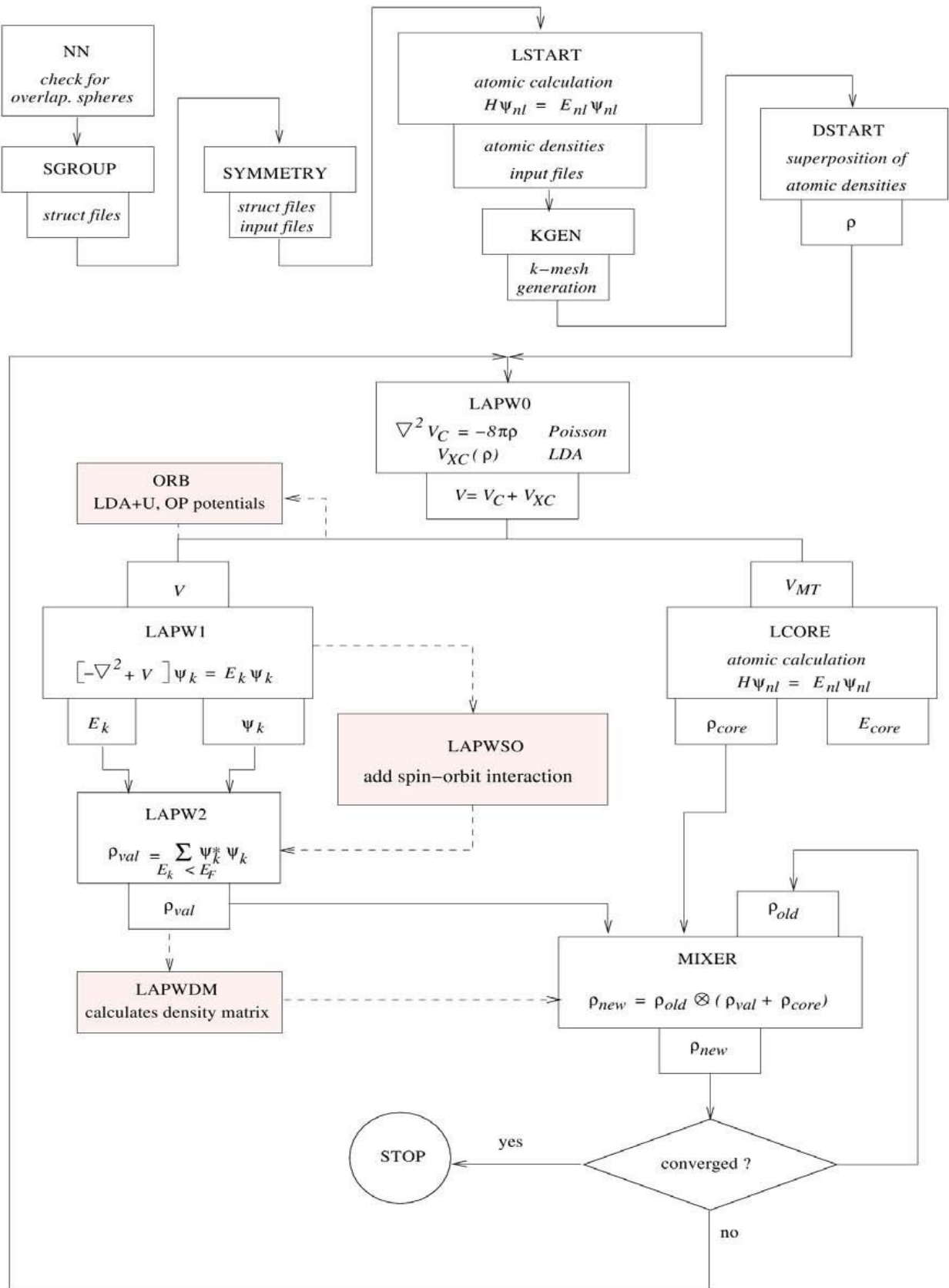


Figure (II.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références :

- [1] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [3] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1 (1964) 35.
- [4] T.L. Loucks, *New York* (1967).
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24 (1981) 864.
- [6] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [7] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.
- [8] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5849.
- [9] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [10] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [11] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [12] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [13] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun* **15** (2000) 114.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria) (2001).

Chapitre III :

Présentation des résultats et discussions

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité ...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), les propriétés optiques (la constante diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction...) et les propriétés élastiques (le module de cisaillement, le module de Young, le rapport de Poisson ...) des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) dans la structure cubique à faces centrées (cfc). Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code *Wien2k*, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW avec un potentiel total dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir les approximations LDA, et GGA. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

III. 2. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW avec un potentiel total. Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité [1-2] implémentée dans le code *Wien2k* [3]. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke, Ernzerhof (1996) [4] et l'approximation de la densité locale (LDA) [5]. Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques et dans le but d'améliorer les gaps énergétiques nous avons employé l'approche modifiée de Becke-Johnson mBJ (modified Becke-Johnson) [6].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : une région constituée des 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 fonctions d'ondes 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 dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (*cutoff*) $R_{MT} * K_{max} = 9$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères Muffin-Tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). On considère que les calculs auto-cohérents (*self-consistent*) sont convergés lorsque l'énergie totale est

stable. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie soit stable à moins de 10^{-4} Ryd.

Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k . Le nombre de points k choisi pour la suite des calculs est le plus petit nombre pour lequel la convergence est atteinte. Pour l'intégration on utilise une maille de 1000 k -points dans la première zone de Brillouin. Les valeurs de $RM.T$ sont prises dans la plage de 1.97-2.33 unité atomique ($a.u$) pour les atomes (Cu, F, Cl, Br, I).

Les configurations électroniques pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) à l'état fondamental sont :

Cu : [Ar] $3d^1 4s^1$

F : $1s^2 2s^2 2p^5$

Cl : [Ne] $3s^2 3p^5$

Br : [Ar] $3d^1 4s^2 4p^5$

I : [Kr] $4d^1 5s^2 5p^5$

III .3. Résultats et discussions

III.3.1. Les propriétés structurales des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$)

La recherche à haute pression sur les transformations de phases structurales et le comportement des matériaux sous compression, basée sur des calculs ou des mesures, est devenue très intéressante ces dernières années car elle permet de mieux comprendre la nature des théories de l'état solide. Un exemple peut être trouvé dans les composés semi-conducteurs I-VII dont les propriétés structurales à haute pression ont été largement étudiées.

Dans des travaux antérieurs, ils rapportent des calculs d'énergie totale de premier principe pour étudier les propriétés structurales et les transitions de phase des halogénures de cuivre CuX ($X = Cl, Br, I$) sous haute pression. Plusieurs phases structurales sont possibles, notamment les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B8) et PbO (B10), ont été prises en compte dans les calculs. Les structures NaCl, CsCl, ZB ont une symétrie cubique, ainsi, le volume unitaire des cellules ne dépend que d'un seul paramètre, la constante du réseau. Pour les phases wurtzite, NiAs à symétrie hexagonale, PbO (B10) à symétrie tétragonale, ils ont dû optimiser les constantes du réseau (c'est-à-dire a , les rapports : c/a et b/a) et les paramètres internes (u). Ils voient clairement que les calculs GGA prédisent

correctement la structure B3 comme structure d'état fondamental pour ces composés binaires, et ils s'attendent à ce que la pression puisse les transformer en structure B10, B8, B1 et B2.

Alors les halogénures de cuivre (CuX : $X = Cl, Br, I$) cristallisent dans des conditions normales dans la structure zinc-blende ZB (B3) (avec un groupe spatial $F\bar{4}3m$) et forment la fin de la classe des semi-conducteurs à coordination coordonnés tétraédriquement. Leur ionicité approche 0,7 selon l'échelle de Philips. L'application d'une pression aux halogénures de cuivre entraîne souvent une transformation de la structure de zinc-blende (B3) à celle du rocksalt (B1) avec l'augmentation correspondante de la coordination cation-anion du tétraédrique à l'octaédrique. La forte hybridation $p-d$ sépare les halogénures de cuivre des autres composés. Les propriétés structurales et optoélectroniques à haute pression des halogénures de cuivre ont fait l'objet d'une étude théorique approfondie afin de prédire le comportement à haute pression des composés à coordination tétraédrique. En outre, des études expérimentales suggèrent que $CuCl$, $CuBr$ et CuI adoptent la structure de rocksalt (B1) à une pression de l'ordre de ~ 10 GPa, bien que la transition zinc-blende \rightarrow rocksalt se produise via plusieurs structures intermédiaires de symétrie inférieure.

Les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) sont structurés en Zinc-blende, ils cristallisent dans le groupe spatial cubique à faces centrées $F\bar{4}3m$. La structure est tridimensionnelle. Chaque atome de Cu (1) est lié à quatre atomes X (1) équivalents pour former des tétraèdres CuX_4 à coins partagés (voir Figure (III.1)). Chaque atome de X (1) est lié à quatre atomes équivalents de Cu (1) pour former des tétraèdres XCu_4 à coins partagés. Les positions atomiques des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) sont présentées dans le Tableau (III.1).

Tableau (III.1) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de

CuX ($X = F, Cl, Br, I$).

Les composés	Positions atomiques
CuF	$Cu: (0,0,0)$ $F: (0.25, 0.25, 0.25)$
$CuCl$	$Cu: (0,0,0)$ $Cl: (0.25, 0.25, 0.25)$
$CuBr$	$Cu: (0,0,0)$ $Br: (0.75, 0.25, 0.25)$
CuI	$Cu: (0,0,0)$ $I: (0.75, 0.25, 0.25)$

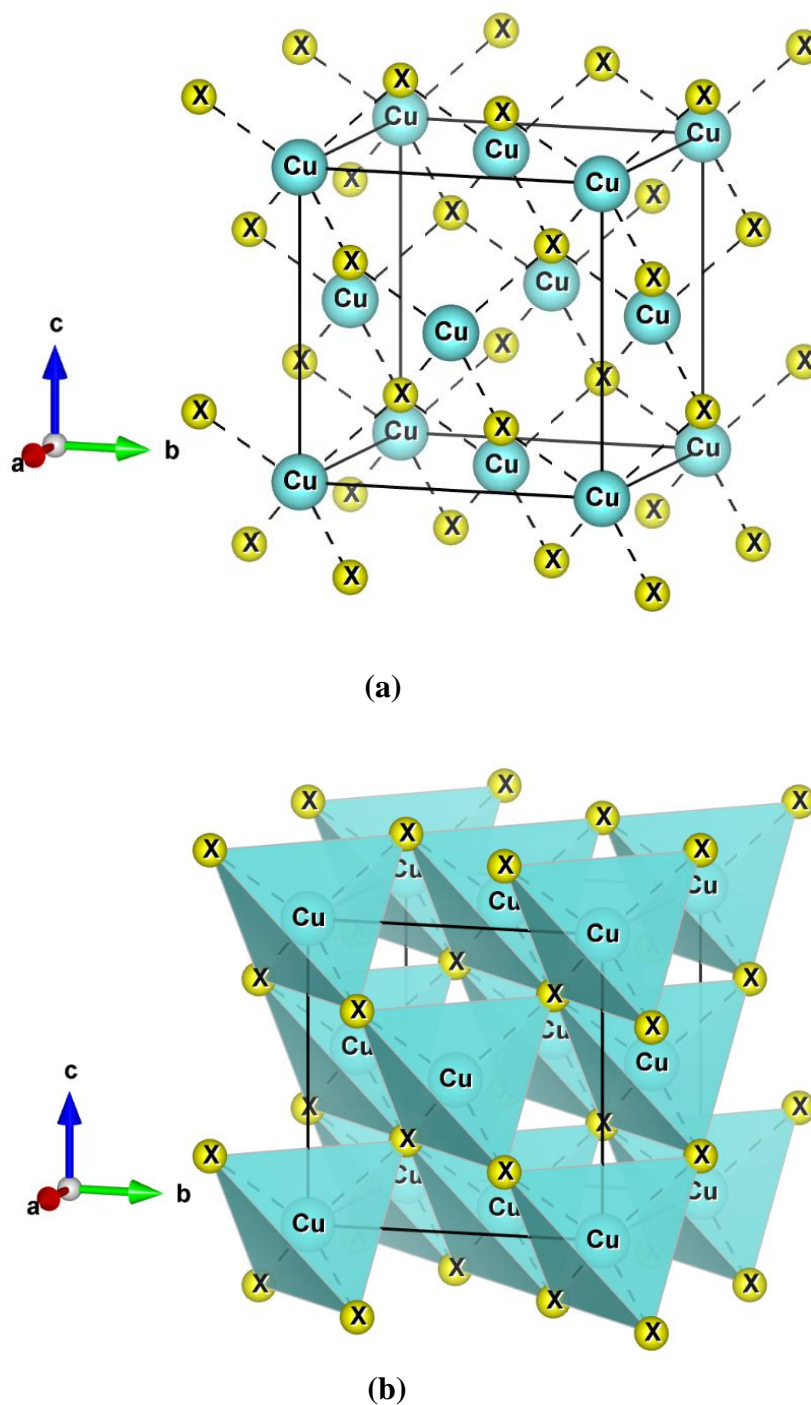


Figure (III.1): Structure cristalline des composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$): **(a)** cubique à faces centrées (avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$) selon le plan (111), et **(b)** configuration tétraédrique des groupes dans CuX_4 .

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales des matériaux étudiés. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques...).

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles du gradient généralisée GGA et de la densité local LDA. Nous avons effectué à l'aide du code *Wien2K* un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par :

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement ; l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Dans les figures (III-2) et (III-3) ci-dessous, nous représentons les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires CuF , $CuCl$, CuB et CuI , en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nous avons comparé nos résultats obtenus pour le paramètre du réseau a , le module de compressibilité et sa dérivée avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature, nous les avons reportés dans le Tableau (III. 2).

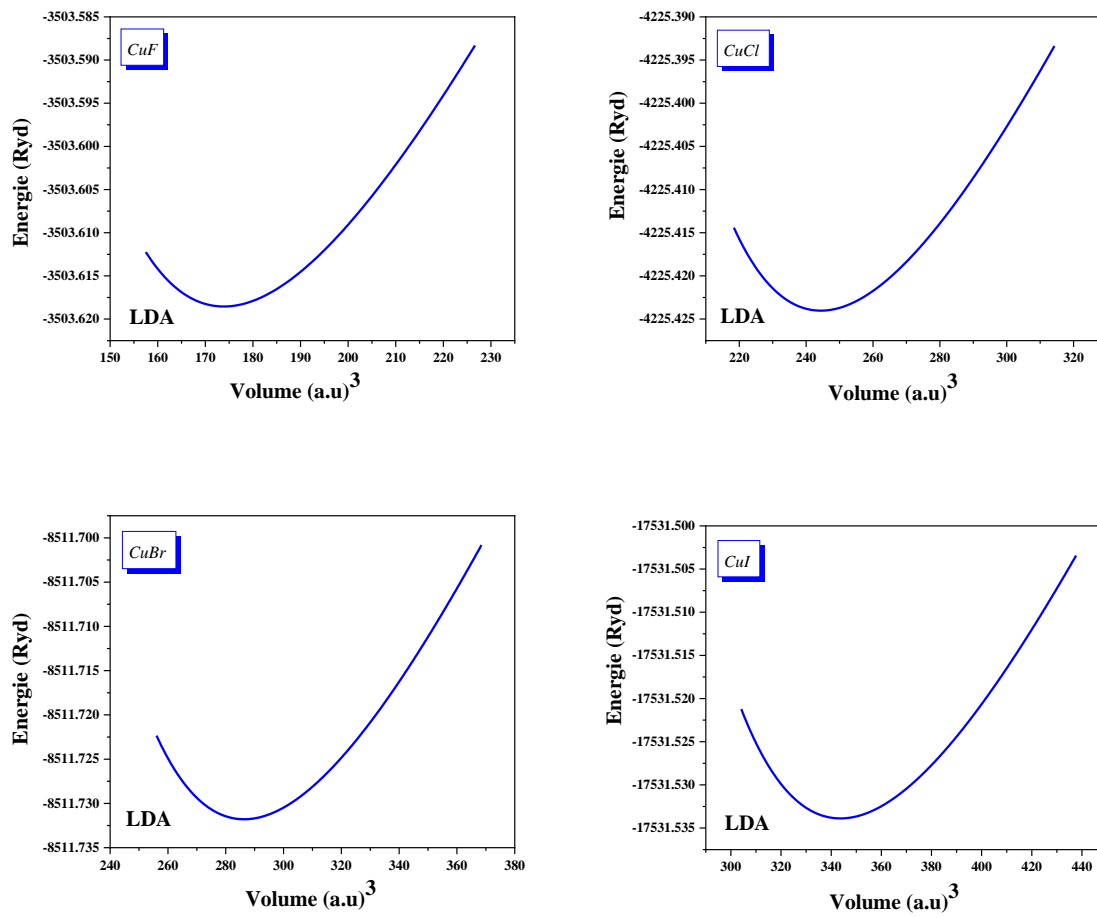


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume pour les composés binaires CuX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) avec l'approximation LDA.

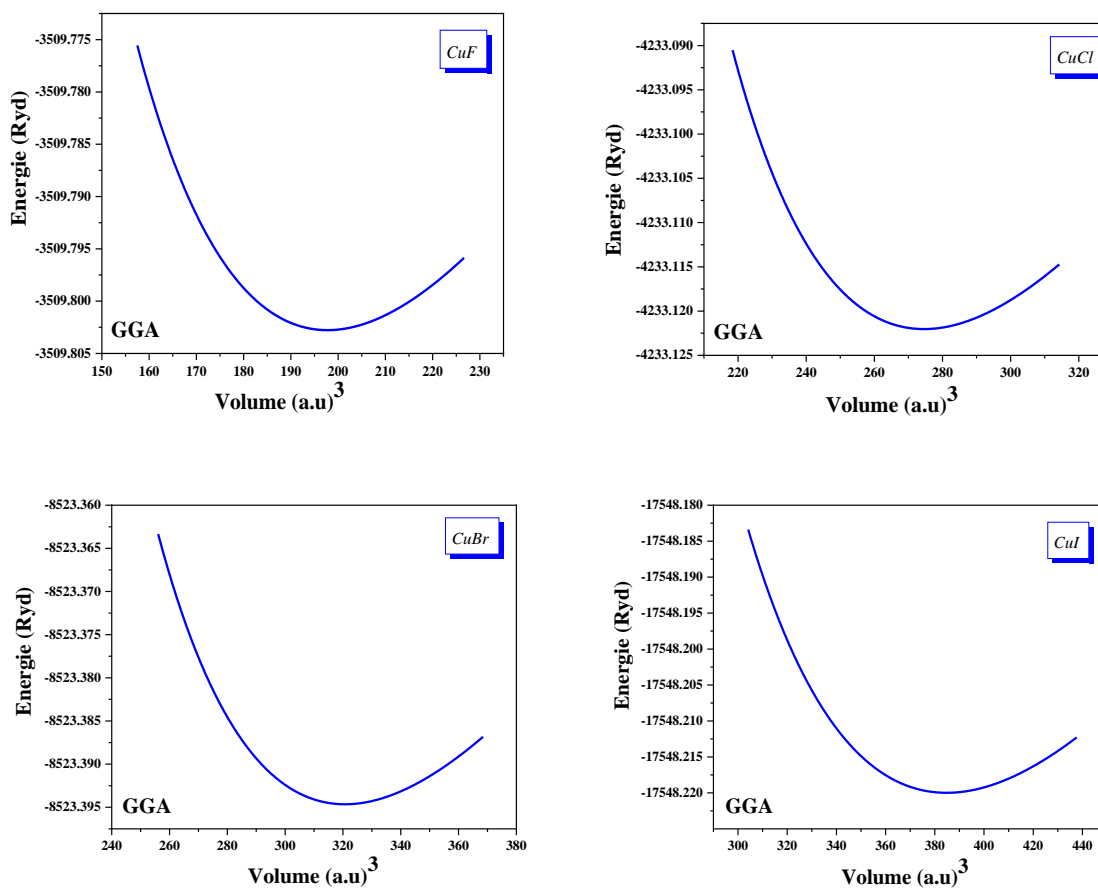


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume pour les composés binaires CuX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) avec l'approximation GGA.

Tableau (III.2) : Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux en utilisant la LDA et la GGA des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$).

Approximations	Les composés			
	CuF	CuCl	CuBr	CuI
GGA	$a = 4.8939 \text{ \AA}$ $B_0 = 61.9052 \text{ GPa}$ $B' = 4.7068$ $V_0 = 197.7490 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -3509.802771 \text{ Ryd}$	$a = 5.4599 \text{ \AA}$ $a = (5.455) [8], (5.424) [9]$ $B_0 = 48.9302 \text{ GPa}$ $B_0 = (48.38) [8], (38.1) [9]$ $B' = 5.1511$ $B' = (5.196) [8], (4) [9]$ $V_0 = 274.5911 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -3509.802771 \text{ Ryd}$ $\Delta a/a_{EXP} = +0.65\%$	$a = 5.7499 \text{ \AA}$ $a = (5.744) [8], (5.695) [9]$ $B_0 = 42.7715 \text{ GPa}$ $B_0 = (43.528) [8], (36.6) [9]$ $B' = 5.2829$ $B' = (5.1) [8], (4) [9]$ $V_0 = 320.4845 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -8523.394651 \text{ Ryd}$ $\Delta a/a_{EXP} = +0.95\%$	$a = 6.1100 \text{ \AA}$ $a = (6.097) [8], (6.054) [9]$ $B_0 = 39.6044 \text{ GPa}$ $B_0 = (39.447) [8], (36.6) [9]$ $B' = 4.7259$ $B' = (4.704) [8], (4) [9]$ $V_0 = 384.8224 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -17548.219985 \text{ Ryd}$ $\Delta a/a_{EXP} = +0.91\%$
LDA	$a = 4.6885 \text{ \AA}$ $B_0 = 95.6950 \text{ GPa}$ $B' = 5.6638$ $V_0 = 173.8793 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -3503.618545 \text{ Ryd}$	$a = 5.2532 \text{ \AA}$ $a = (5.246) [8], (5.424) [9]$ $B_0 = 77.2851 \text{ GPa}$ $B_0 = (76.787) [8], (38.1) [9]$ $B' = 5.4189$ $B' = (5.142) [8], (4) [9]$ $V_0 = 244.5738 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -4225.424013 \text{ Ryd}$ $\Delta a/a_{EXP} = -3.25\%$	$a = 5.5368 \text{ \AA}$ $a = (5.530) [8], (5.695) [9]$ $B_0 = 66.2272 \text{ GPa}$ $B_0 = (66.822) [8], (36.6) [9]$ $B' = 5.9342$ $B' = (4.567) [8], (4) [9]$ $V_0 = 286.3659 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -8511.731787 \text{ Ryd}$ $\Delta a/a_{EXP} = -2.85\%$	$a = 5.8841 \text{ \AA}$ $a = (5.885) [8], (6.054) [9]$ $B_0 = 59.9258 \text{ GPa}$ $B_0 = (58.483) [8], (36.6) [9]$ $B' = 6.3261$ $B' = (4.737) [8], (4) [9]$ $V_0 = 343.6925 \text{ Boh}^3$ $E_0 = -17531.533882 \text{ Ryd}$ $\Delta a/a_{EXP} = -2.80\%$

Les paramètres du réseau optimisés sont donnés dans le Tableau (III.2), qui sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentales [8, 9]. On voit clairement que pour tous les composés, que la GGA surestime les paramètres du réseau tandis que la LDA les sous-estime. Les valeurs du module de compressibilité dans la phase B3 suggèrent que le CuI est plus compressible que les trois autres composés.

On peut noter que la calculer ($\Delta a/a$) montre que la déviation du paramètre de maille de l'expérience calculée par GGA est inférieure à celle calculée en utilisant LDA. Donc, nous concluons que la GGA est une bonne approximation pour les propriétés de liaison pour ce type des composés.

III.3.2. Propriétés électroniques

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

III.3.2.1. La structure de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites sauf pour les métaux. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un semi-conducteur binaire est obtenue par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de *Brillouin* des semi-conducteurs binaires (Figure (III.4)).

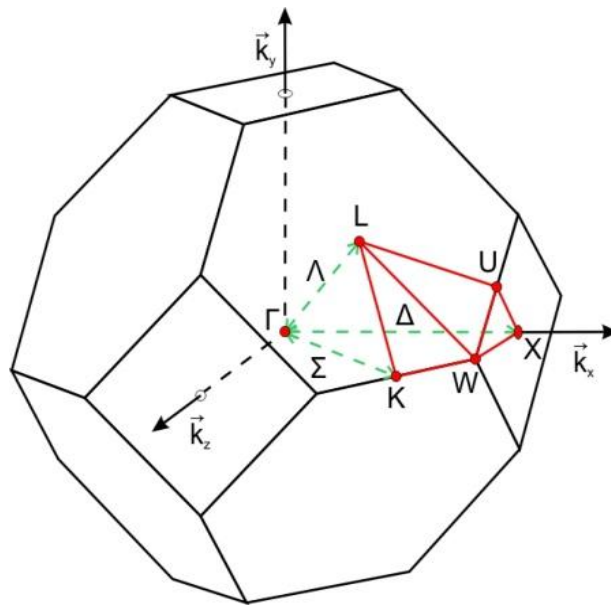


Figure (III.4) : Représentation graphique de la première zone de *Brillouin* de CFC.

Les structures de bandes relativistes scalaires auto consistantes pour la phase B3 le long des différentes lignes de symétrie à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA sont données dans les figures (III.5), et (III.6), pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI*.

Les bandes du composé *CuF* traversent le niveau d'énergie de *Fermi* et possèdent donc un comportement métallique, tandis que la structure de bandes des composés *CuCl*, *CuBr* et *CuI* présente une nature semi-conductrice comme le montre les Figure (III. 5) et (III. 6).

Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point de symétrie élevé Γ , et l'énergie de *Fermi* est proche du VBM. Il est très clair que la phase B3 est un écart de bande directe au point Γ pour les trois composés *CuCl*, *CuBr* et *CuI* à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA. Tandis que pour le composé *CuF* on a une nature métallique quel que soit l'approximation utilisée. Les résultats des écarts sont résumés dans le Tableau (III. 3).

Pour la phase B3, nous remarquons un gap fondamental important et direct E_g à l'aide de l'approximation GGA d'environ 0.516 eV, 0.425 eV et 1.049 eV pour les trois composés *CuCl*, *CuBr*, et *CuI*, respectivement avec le sommet de VB et le bas de CB situés à Γ . Nos résultats pour les composés sont cohérents avec les rapports théoriques et les calculs de Ref. [8].

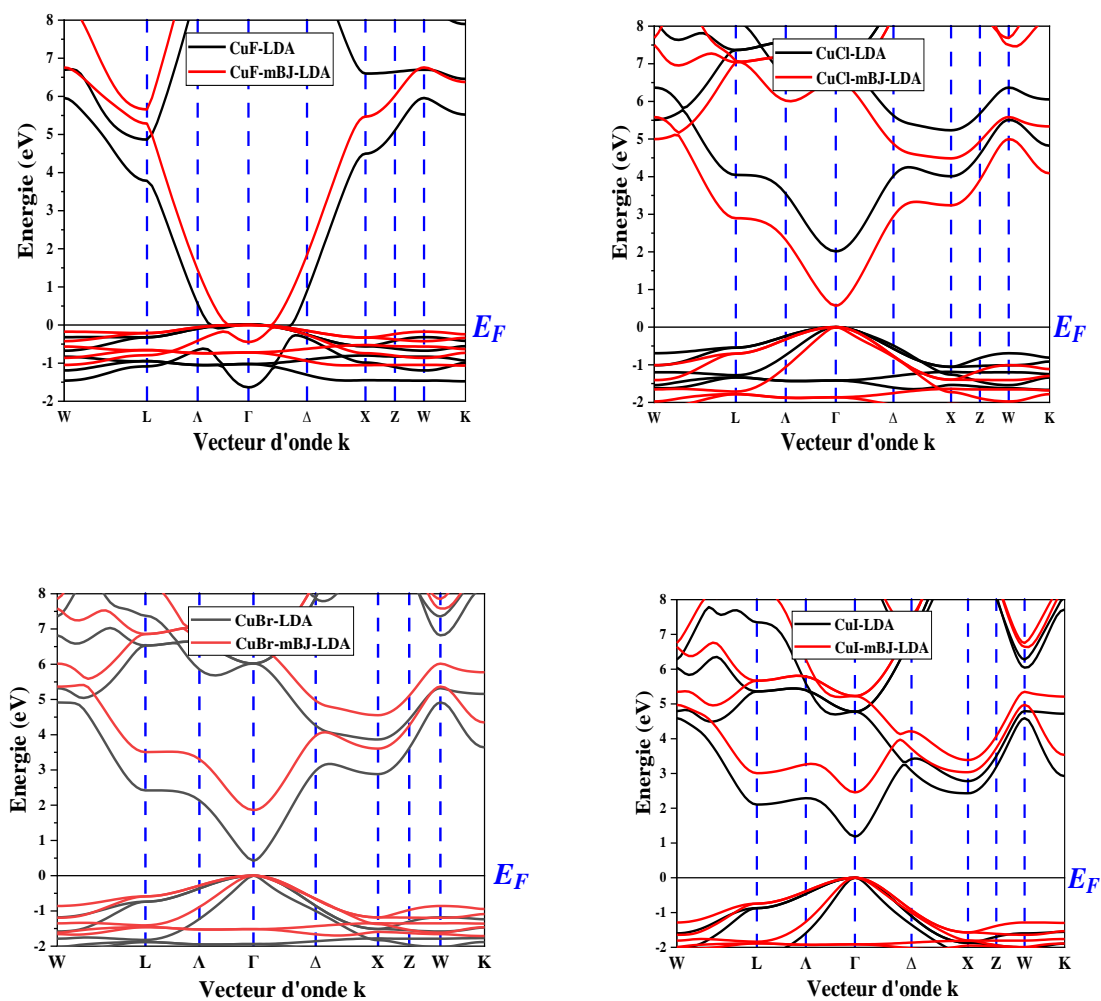


Figure (III.5) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) à l'aide des approximations LDA et mBJ-LDA. La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.

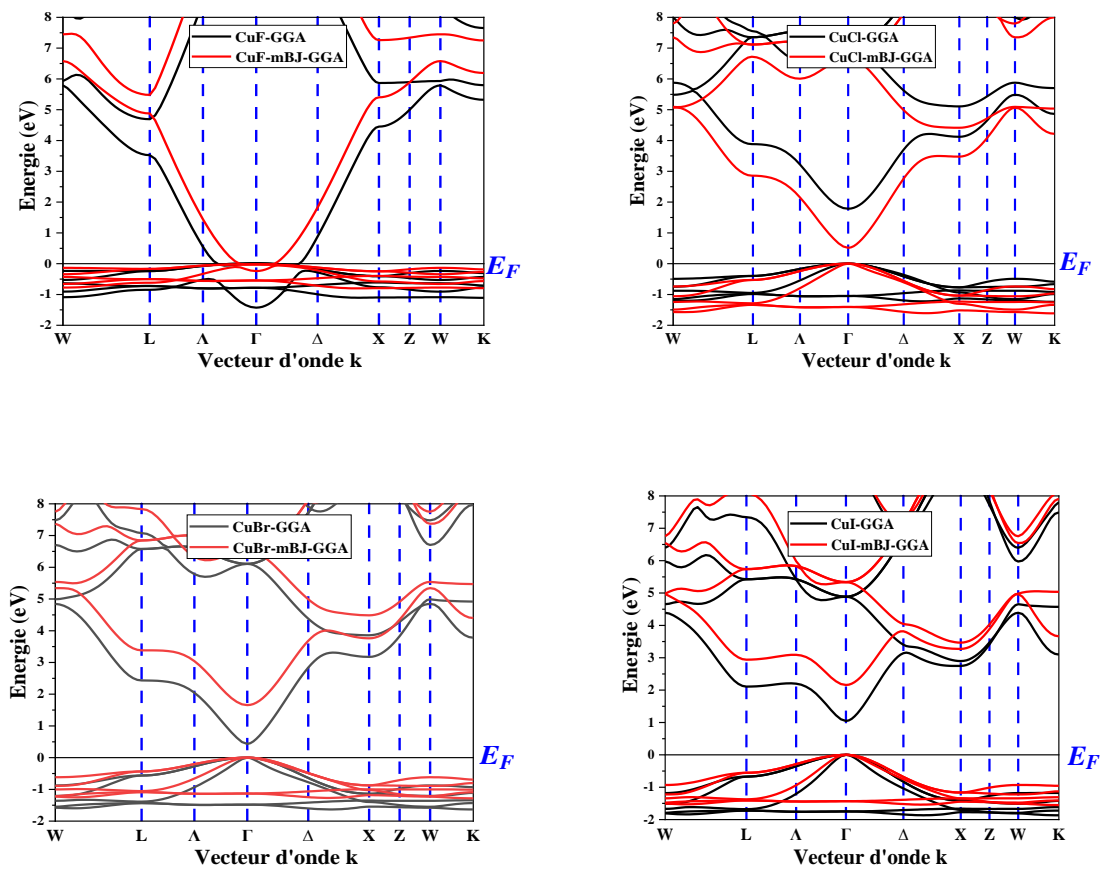


Figure (III.6) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de *Brillouin* pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) à l'aide des approximations GGA et mBJ-GGA. La position du niveau de *Fermi* est indiquée par la ligne horizontale.

Tableau (III.3) : Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA, et mBJ-LDA des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$).

<i>Les composés</i>	<i>E_g</i>			
	GGA	LDA	mBJ-LDA	mBJ-GGA
<i>CuF</i>	/	/	/	/
<i>CuCl</i>	0.516, 0.503 [8]	0.569	2.016	1.785
<i>CuBr</i>	0.425, 0.422 [8]	0.425	1.862	1.655
<i>CuI</i>	1.049, 1.075 [8]	1.185	2.456	2.159

III.3.2.2. La densité d'états (*DOS*)

La densité d'états (*DOS*) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur les quelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

La densité d'états pour la phase B3 à l'aide des approximations LDA, GGA, mBJ-LDA, et mBJ-GGA est présentée dans les figures (III.7), (III. 8), (III. 9), et (III.10), pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI*. Nous pouvons distinguer quatre régions importantes de la bande de valence, que nous appelons pour simplifier VB1, VB2, VB3 et VB4 du haut des bandes de valence. La contribution des électrons *d* concerne principalement les bandes les plus élevées VB1 et VB2, tandis que les électrons *p* constituent les bandes les plus basses VB3. La bande de valence la plus basse, VB4, provient presque entièrement de l'orbitale *s* d'halogène.

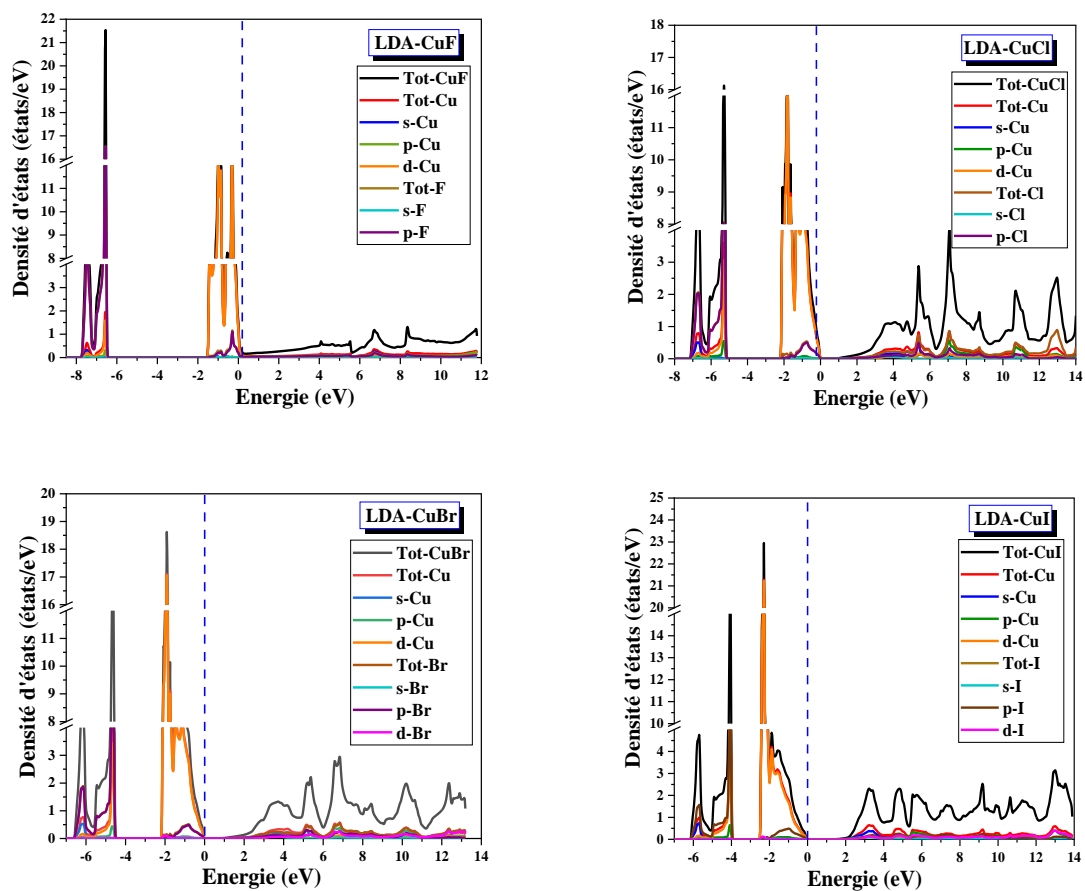


Figure (III.7) : Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI à l'aide de l'approximation LDA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de *Fermi* (E_F).

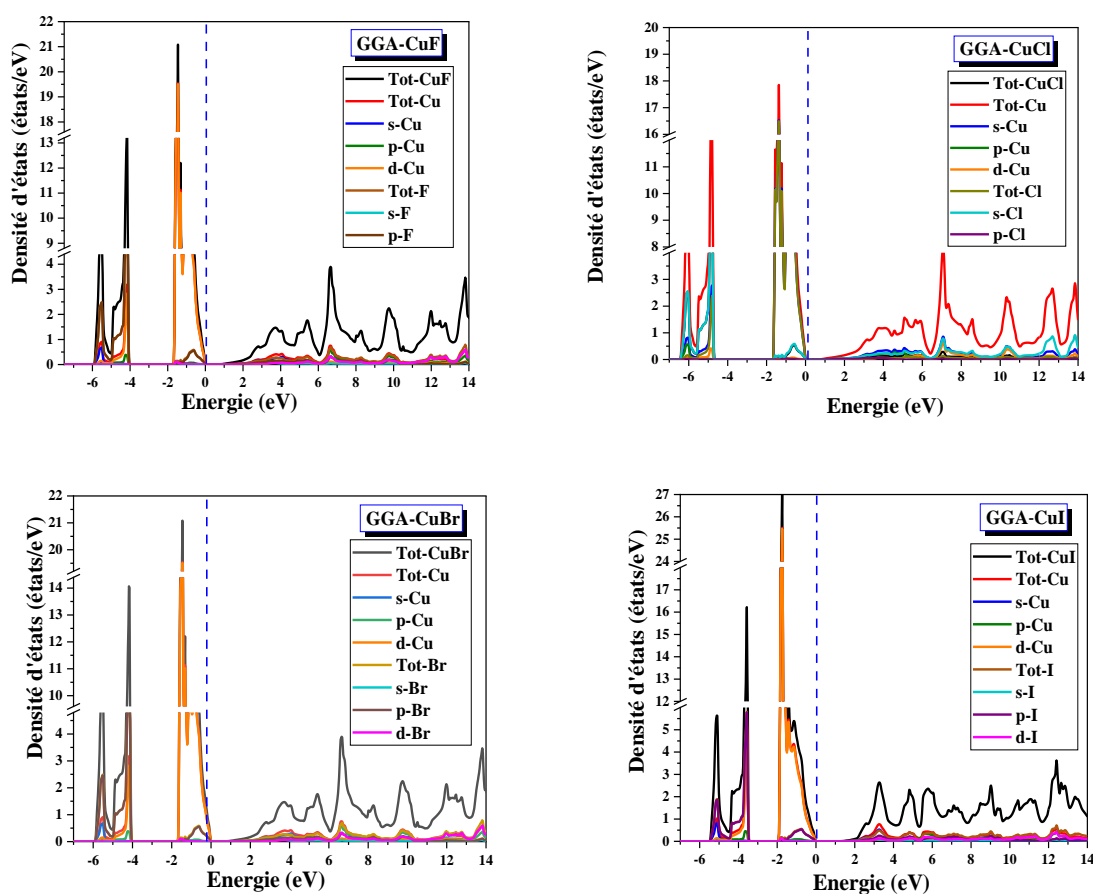


Figure (III.8) : Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI à l'aide de l'approximation GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi$ (E_F).

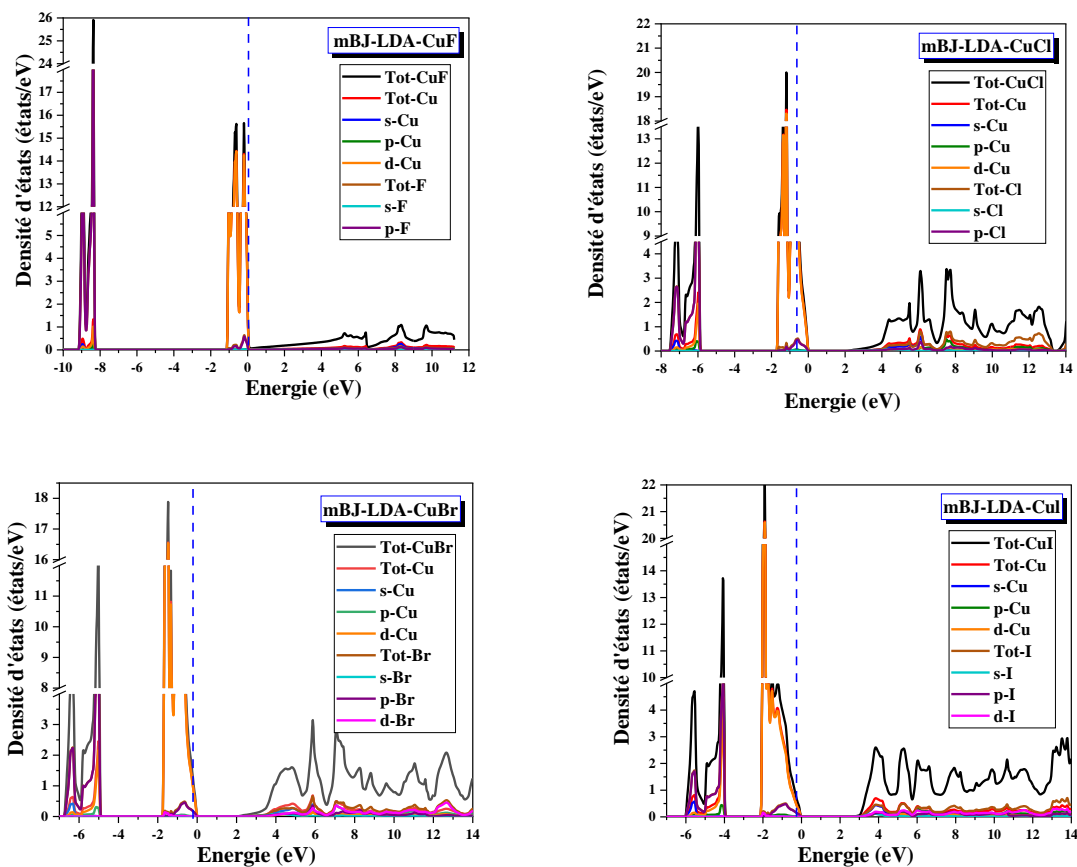


Figure (III.9) : Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés CuF , CuCl , CuBr et CuI à l'aide de l'approximation mBJ-LDA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de *Fermi* (E_F).

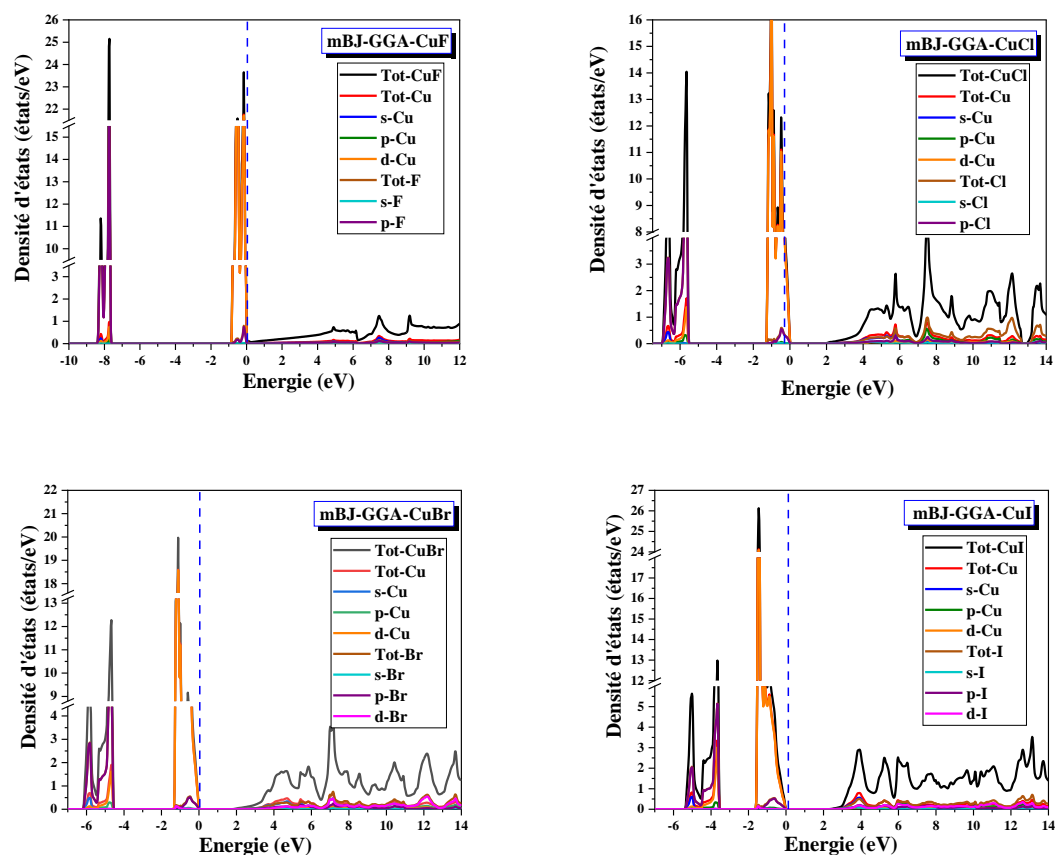


Figure (III.10) : Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de *Fermi* (E_F).

III.3.3. Propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux [10].

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [11] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{III-4})$$

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe [12] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-5})$$

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 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [13-14] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int | \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III-6})$$

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 $| \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_i) = P_{vc}$ 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 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation de Kramers-Kronig [15-16] :

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

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-8})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III-9})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence du champ magnétique.

Puisque l'onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III-10})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-11})$$

Pour $k = 0$, n est réel et le coefficient de réflexion devient :

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

Elles sont définies par les relations suivantes [17-18] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-13})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-14})$$

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est obtenu directement à partir de la relation [19-20] :

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{III-15})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [21] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{III-16})$$

III.3.3.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons est illustrée dans la Figure (III. 11). Cette courbe, qui reflète l'absorption du matériau, permet d'obtenir les différentes transitions entre les bandes. Les résultats de calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans un intervalle d'énergie de 0 à 30 eV pour les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) à l'aide de l'approximation mBJ-GGA sont illustrés dans la Figure (III. 11).

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les composés sauf pour le composé CuF et que les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale qui commencent à environ 1.73 eV, 1.61 eV, et 2.10 eV pour $CuCl$, $CuBr$ et CuI respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse. Les valeurs des points critiques correspondent alors à la transition ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour $CuCl$, $CuBr$ et CuI respectivement. Ainsi, on remarque à côté du pic fondamental que les pics principaux qui reflètent l'absorption maximale sont situés à 10.68 eV, 9.53 eV et 7.93 eV pour $CuCl$, $CuBr$ et CuI respectivement. Pour le composé CuF le pic principal se produit à une énergie correspondante à 0.04 eV. Ainsi, la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans la région ultra-violet pour tous les composés sauf pour le composé CuF le pic appartient à la région infrarouge. Après ce pic, la partie imaginaire de la fonction diélectrique diminue rapidement avec l'augmentations des énergies des photons pour tous les composés.

III.3.3.2. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est illustrée dans la figure (III. 11). Les spectres sont similaires avec de petites différences de détail. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et correspondant aux énergies 0.23 eV, 13.75 eV, 9.94 eV et 8.09 eV pour les composés *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI* respectivement, qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle. Après ce pic, le coefficient d'extinction diminue rapidement avec l'augmentations des énergies des photons pour tous les composés.

III.3.3.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig [22], présentée dans la Fig. (III. 12). Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculées et résumées dans le Tableau (III. 4). Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics) :

La figure (III.12) montre les résultats calculés de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique des composés *CuX* ($X = F, Cl, Br, I$). Le passage à zéro des spectres signifie la non-existence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés, la fonction $\epsilon_1(\omega)$ devient nulle, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et, par conséquent, l'absorption est maximale.

À partir des valeurs $\epsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint des pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie $\epsilon_1(\omega)$ dispersive atteint à nouveau le zéro.

Les principaux pics de $\epsilon_1(\omega)$ obtenus à partir des calculs mBJ-GGA sont situés à 0.04 eV, 5.04 eV, 4.83 eV et 4.61 eV, pour les composés *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI* respectivement. Ceux-ci sont situés dans le spectre ultra-violet pour les composés *CuCl*, *CuBr* et *CuI* tandis que pour le composé *CuF* le pic principal appartient à la région infrarouge. La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies 0.28 eV, 12.58 eV, 9.97 eV et 8.01 eV pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI* respectivement. Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, un minimum suivi d'une lente progression vers zéro autour de 23.60 eV, 22.73 eV, 22.35 eV et 21.12 eV pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI*

respectivement. Le pic d'intensité la plus élevée est observé pour *CuF* puis *CuI* ensuite *CuBr* et enfin *CuCl*.

La partie réelle de la fonction diélectrique dans la région de basse énergie est négative, ce qui est principalement dû à une valeur de coefficient d'extinction $k(\omega)$ supérieure à l'indice de réfraction $n(\omega)$ $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 < 0$ [23] et ces valeurs correspondent à la réflexion maximale des photons incidents dans ces régions. La grande valeur négative de ε_1 des basses énergies est due au mécanisme à électrons libres et la valeur positive de ε_1 est généralement liée aux transitions entre bandes d'électrons de liaison [24].

- ✓ De plus, *CuF* présente une constante diélectrique supérieure à celle des autres composés après vient *CuBr* ensuite *CuI* et enfin *CuCl*. Penn a expliqué cet effet par l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$ [25], où E_g et ω_p sont respectivement la bande interdite énergétique et la fréquence du plasma. Cela signifie qu'un petit écart énergétique E_g donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchiée après avoir atteint l'interface. Dans les dispositifs optiques, pour la réflexion interne totale, il détermine également l'angle critique. Ces propriétés optiques renforcent son importance dans de nombreuses applications. Les spectres sont représentés sur la figure (III. 12) où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par la relation suivante : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent des pics nets au bord de la bande interdite d'énergie. Les indices de réfraction à fréquence zéro des composés sont respectivement ($n=7.395, 1.965, 2.082, 2.316$), pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI* respectivement à l'aide de l'approximation mBJ-LDA. La valeur de l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 5 eV et après cela, elle commence à diminuer jusqu'à 24 eV et elle a également présenté un comportement non linéaire. Sauf pour le composé *CuF* la valeur de l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la fréquence. L'indice de réfraction $n(0)$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la comparaison.

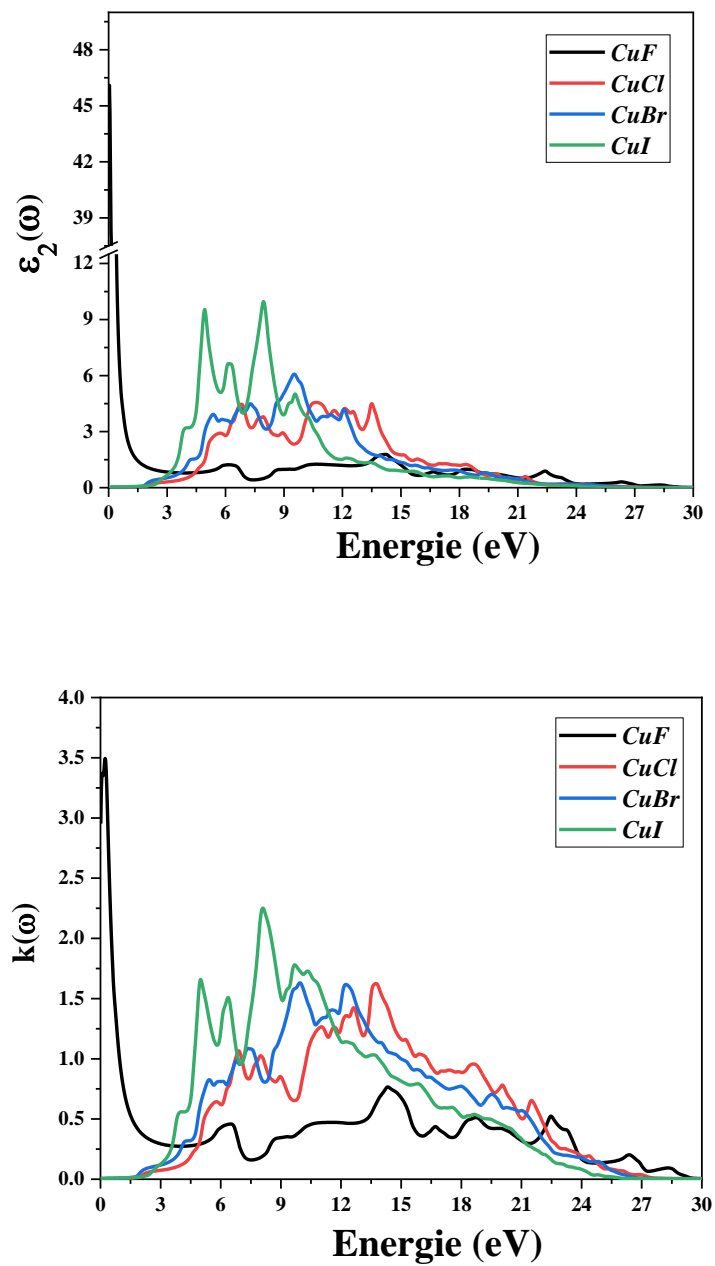


Figure (III. 11) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés

CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA.

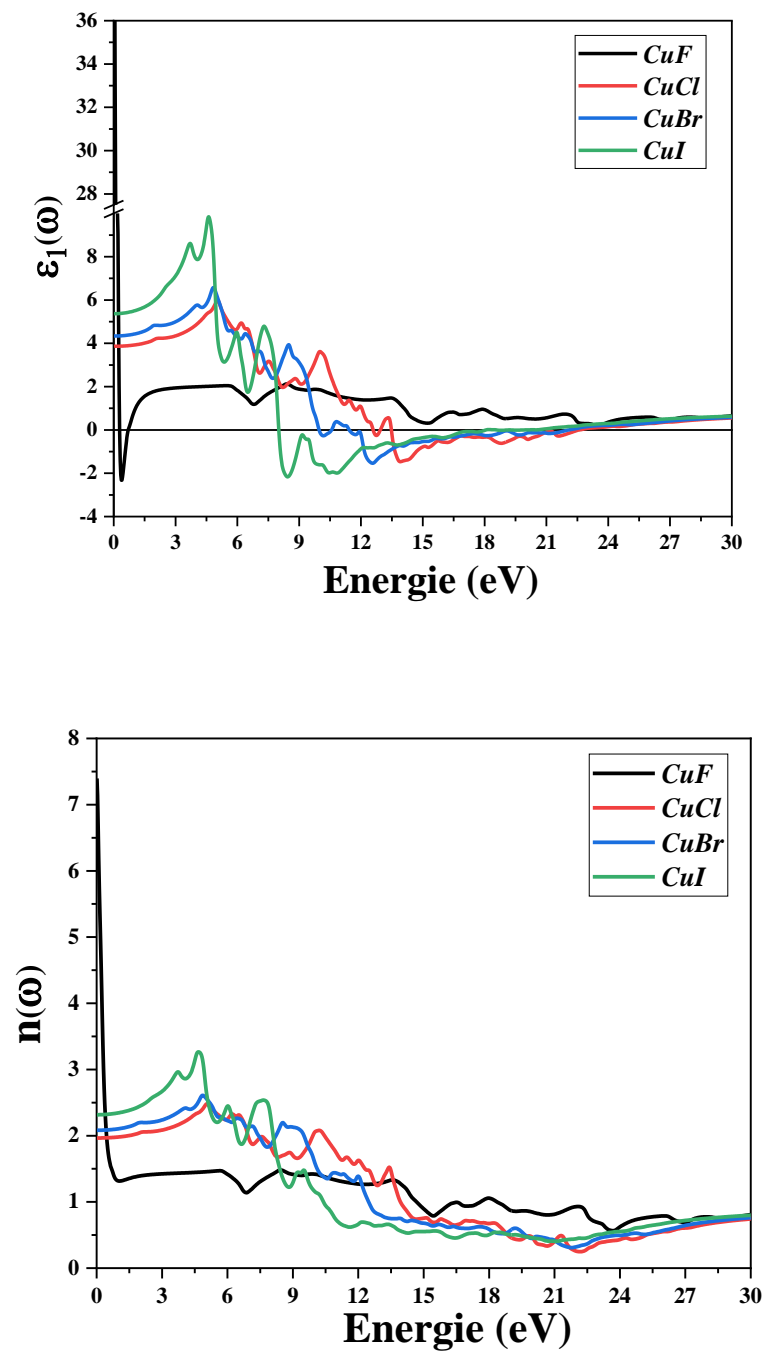


Figure (III. 12) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA.

Tableau (III.4) : $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Les composés	$\varepsilon_1(0)$					$n(0)$				
		GGA	mBJ-GGA	LDA	mBJ-LDA		GGA	mBJ-GGA	LDA	mBJ-LDA
<i>CuF</i>	ε_I	90.24	26.746	89.416	45.974	n	10.90	5.738	10.461	7.395
<i>CuCl</i>	ε_I	5.307 3.358 [8]	3.522	5.801	3.862	n	2.303 1.832 [8]	1.876	2.408	1.965
<i>CuBr</i>	ε_I	6.25 3.249 [8]	3.991	6.886	4.336	n	1.997 2.061 [8]	3.22778	2.79601	2.082
<i>CuI</i>	ε_I	6.570 4.195 [8]	4.934	7.088	5.366	n	2.563 2.048 [8]	2.222	2.662	2.316

Les propriétés optiques telles que les spectres de réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $I(\omega)$ peuvent être estimées à partir des parties réelle et imaginaire obtenues à partir de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence des photons.

III.3.3.4. Le spectre de réflectivité

La variation de la réflectivité est représentée dans la Figure (III. 13) en fonction de l'énergie pour les composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA. Selon cette figure, il est observé qu'à basse énergie, ces composés binaires ont une faible réflectivité, elle commence à 10.59% pour *CuCl*, 12.33% pour *CuBr*, 15.75% pour *CuI*. Tandis que pour le composé *CuF* on a une grande réflectivité qui commence à 62.65%. Aux énergies des photons intermédiaires et élevées, la réflectivité augmente rapidement, cette réflectivité atteint son maximum autour de 22.08 eV pour *CuCl*, 12.55 eV pour *CuBr*, 10.89 eV pour *CuI*. Tandis que pour le composé *CuF* la réflectivité diminue rapidement après avoir atteint un maximum situé à 0.06 eV. Ces maximums de réflectivité résultent des transitions interbandes.

III.3.3.5. Le coefficient d'absorption

Une autre constante optique importante est le coefficient d'absorption, qui est la mesure de la quantité de lumière absorbée par un milieu donné. Les coefficients d'absorption des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec l'approximation mBJ-GGA sont illustrés dans la Figure (III. 13). À partir de cette figure, il y a une augmentation considérable du coefficient d'absorption qui est présent dans les basses énergies, il est à noter qu'aux énergies les plus élevées cette augmentation atteint sa valeur maximale. Le coefficient d'absorption est

supérieur (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour *CuCl*, le pic fort est observé à 13.80 eV. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 10.57-21.80 eV. Pour *CuBr*, le pic fort est observé à 12.28 eV. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 9.29-19.85 eV. Pour *CuI*, le pic fort d'absorption apparaît à 8.23 eV avec des spectres d'absorption indiquant des maximums dans un intervalle d'énergie de 7.79 eV à 11.79 eV. Pour *CuF*, le pic fort est observé à 22.49 eV. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 13.59-23.52 eV. Ainsi, dans la région ultraviolette de tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Les transitions interbande dans le spectre de bande électronique entre diverses symétries élevées sont responsables de la production de ces pics. Alors dans la région ultraviolette, il a été noté que pour tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Ensuite, ces composés peuvent bien absorber le spectre ultra-violet faible et moyen, comme le montre la figure (III. 13). Aux basses énergies ($\sim 5 \text{ eV}$), les transitions entre des niveaux d'énergie très proches entraînent la dégradation du spectre d'absorption. Cependant, pour *CuCl*, un pic net à 13.80 eV est observé et peut être lié aux transitions nettes qui se produisent entre les bandes de conduction et de valence bien séparées.

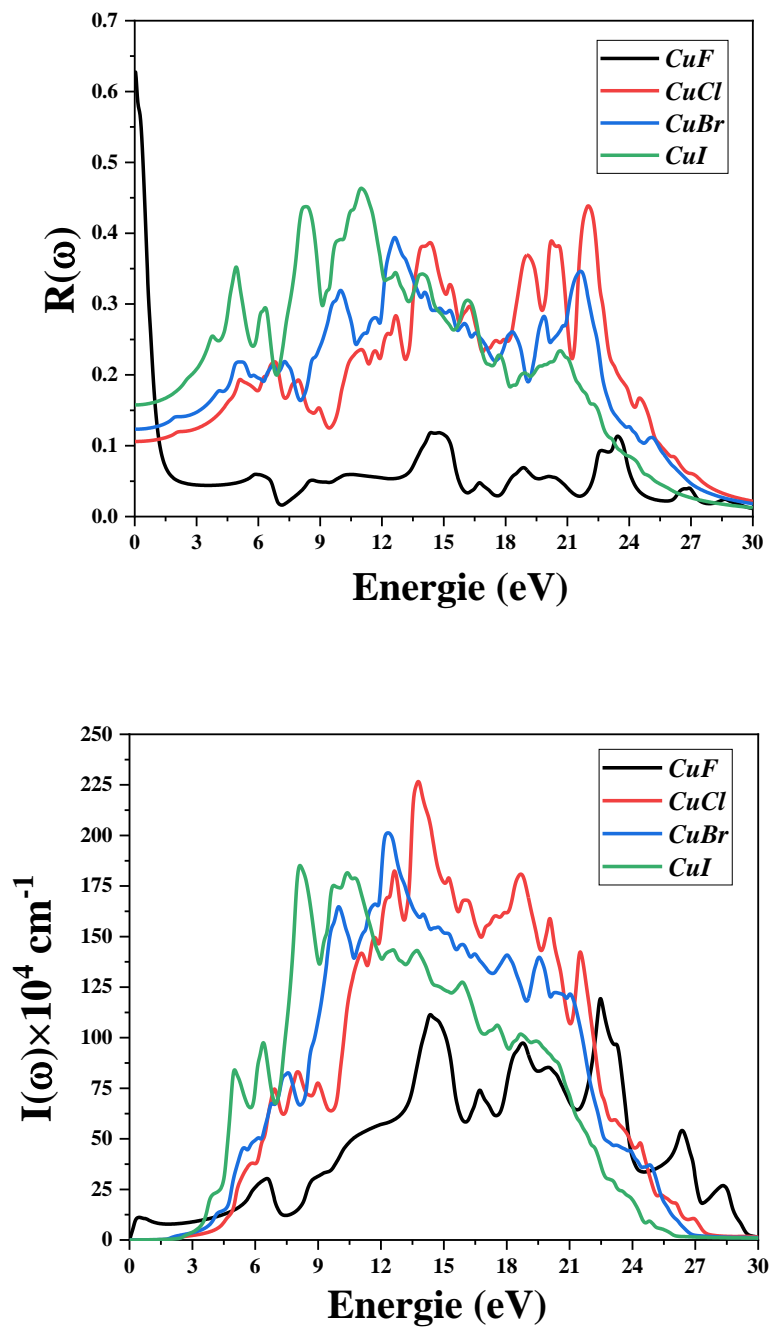


Figure (III. 13) : Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA.

III.3.3.6. La conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [26] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{III-17})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [27] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{III-18})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (III.14). Des arêtes vives apparaissent entre 4-14 eV dans la région ultraviolette pour *CuCl*, *CuBr*, *CuI*. Tandis que pour le composé *CuF* les arêtes vives apparaissent entre 14-23 eV

III.3.3.7. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie est un facteur essentiel décrivant la perte d'énergie des électrons se déplaçant rapidement dans le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Cela peut être décrit par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III-19})$$

Cela peut aussi être écrit comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III-20})$$

Comme le montre la figure (III. 14) :

Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 21.80 eV et 23.60 eV pour *CuF*. Le pic intense est observé à une énergie de 23.60 eV. En ce qui concerne *CuCl*, son intervalle d'énergie est de 21.80-23.60 eV se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le plus élevé est à 22.73 eV.

Le pic intense est observé à une énergie de 22.35 eV (21.12) eV pour *CuBr* (*CuI*). Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie entre 21.78-22.73 eV (20.50-22.40) eV pour *CuBr* (*CuI*).

Notez que pour les composés *CuX* ($X = F, Cl, Br, I$), le pic principal se produit lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro. La fréquence du plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, à titre d'exemple, l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pic est de 23.60 eV, 22.73 eV, 22.35 eV et 21.12 eV pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI* respectivement.

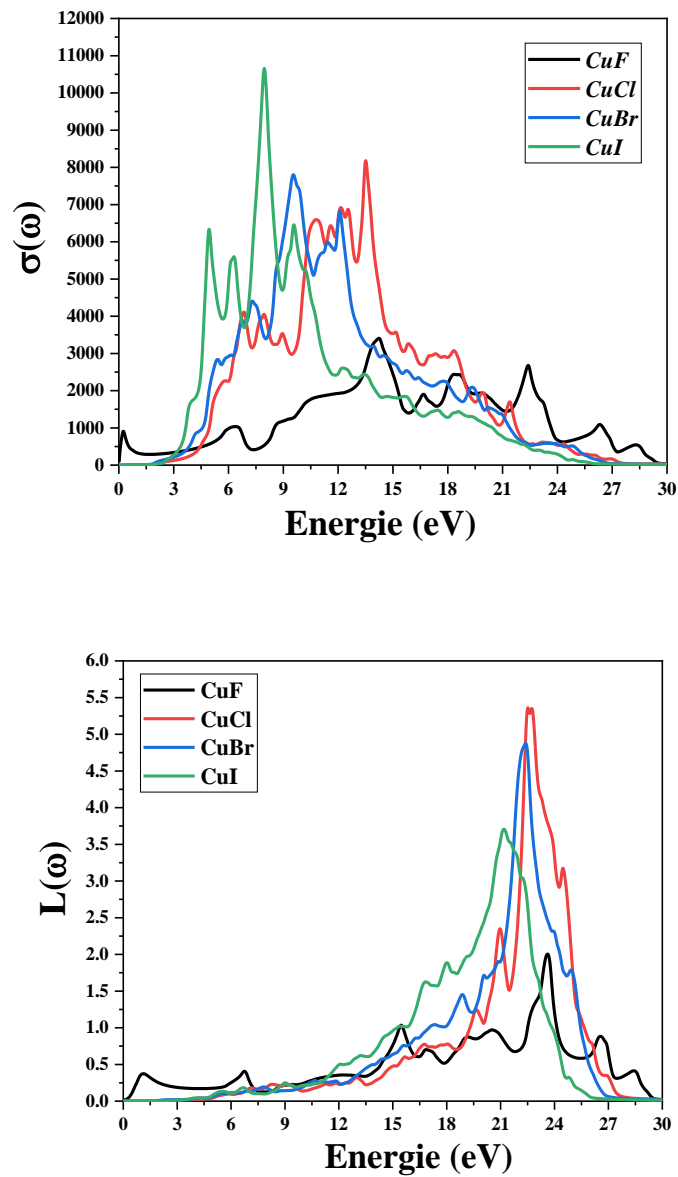


Figure (III.14) : Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés

CuX ($X = F, Cl, Br, I$) avec mBJ-GGA.

III.3.4. Propriétés élastiques

La nécessité fondamentale pour examiner les performances mécaniques et dynamiques d'un solide est la détermination de ses constants élastiques. Ces attributs sont critiques car ils ont une forte corrélation avec d'autres facteurs essentiels tels que les paramètres structuraux et thermiques. En outre, elles peuvent fournir des informations précieuses sur la nature des forces qui agissent sur le matériau, ce qui permet de prédire sa stabilité structurale.

III.3.4.1. Les constants élastiques

Pour la structure cubique, trois Les constants élastiques distinctes, C_{11} , C_{12} et C_{44} , sont observées. Les valeurs des constants élastiques peuvent être déterminées en utilisant les approximations LDA et GGA. Les exigences de la stabilité de Born sont les conditions nécessaires pour déterminer la stabilité élastique d'une structure cubique, exprimées dans les équations suivantes [28] :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2 C_{12} > 0, C_{11} < B < C_{12} \quad (\text{III- 21})$$

Le Tableau (III. 5) montre que les valeurs estimées des constants élastiques remplissent toutes les contraintes mentionnées ci-dessus, et donc nos quatre composés sont considérés comme mécaniquement stables à température et pression ambiante. D'après nos calculs, nous observons que C_{11} est plus grande que toutes les autres constantes, donc nous concluons que les composés testés sont plus résistants aux changements de longueur que ceux de forme et de volume. On en déduit que les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses.

III.3.4.2. Module de compressibilité, module de cisaillement et coefficient de Poisson

Le module de compressibilité (B) est la résistance d'un matériau à la compression volumique lorsqu'une pression est appliquée. La formule de Pugh [29] peut être utilisée pour calculer le module compressibilité :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III- 22})$$

Lorsque la température et la pression sont toutes les deux nulles, les valeurs B calculées pour CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI sont respectivement de 54.4689 GPa, 46.263 GPa, 39.948 GPa, et 36.034 GPa. Ces résultats sont en accord avec ce que montre le Tableau (III. 2) pour l'équation d'état EOS (61.9052 GPa, 48.9302 GPa, 42.7715 GPa et 39.6044 GPa) pour CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI respectivement, à l'aide de l'approximation GGA. Alors on peut

conclure que le module de compressibilité du composé CuF est le plus grand suivi par $CuCl$, $CuBr$ et CuI respectivement.

Les techniques de Voigt et de Reuss peuvent être utilisées pour calculer le module de cisaillement (G) à partir des constants élastiques, elles désignent le module de cisaillement de Voigt (G_V) et le module de cisaillement de Reuss (G_R) [30-31] :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III- 23})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{III- 24})$$

Hill [32] a montré que les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss indiquent les limites des valeurs maximales et minimales, et que l'équation de *Navier* peut être utilisée pour déterminer le G_H moyen :

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III- 25})$$

De plus, le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) sont dérivés en substituant les valeurs estimées du module de compressibilité et du module de cisaillement dans les expressions suivantes [33] :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III- 26})$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III- 27})$$

Pugh a proposé une formule simple appelée le rapport de ductilité de Pugh (B/G) [29] pour estimer la ductilité ou la fragilité d'un matériau. $B/G > 1,75$ indique la ductilité, tandis que $B/G < 1,75$ signifie qu'il est fragile. Le Tableau (III. 5) montre que les valeurs B/G calculées à l'aide de l'approximation GGA pour CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI sont respectivement de 2.93591, 2.247, 2.21296, et 1.8538, ce qui indique que nos composés sont ductiles et capables de résister à divers chocs thermiques. Grâce à cette ductilité, nos composés peuvent retrouver leur forme d'origine après déformation, et sont donc applicables pour de nombreuses applications technologiques basées sur l'effet de mémoire de forme ainsi que dans les dispositifs intelligents, à savoir les micro actionneurs, les actionneurs, les moteurs thermoélectriques et les systèmes de refroidissement [34, 35].

De plus, Frantsevich *et al.* [36] recommandent d'appliquer le critère du coefficient de Poisson, afin qu'il soit possible de distinguer les comportements ductiles et fragiles. Ainsi, lorsque le coefficient de Poisson (σ) est supérieur ou inférieur à 0,26, un matériau présente un comportement ductile ou fragile. Comme indiqué dans le Tableau (III. 5), les valeurs de σ_H pour les composés *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI* sont respectivement de 0.347, 0.306, 0.303, et 0.271 à l'aide de l'approximation GGA, ce qui confirme leur ductilité. Le coefficient de Poisson, quant à lui, nous permet de déterminer le type de liaison du cristal. Comme mentionné par Haines *et al* [37], σ est égal à 0,1 pour les composés covalents, 0,25 pour les composés ioniques et 0,33 pour les composés métalliques. Les coefficients de Poisson calculés pour *CuCl*, *CuBr* et *CuI* sont proches de 0,25, ce qui indique la présence de liaisons ioniques. Alors que $\sigma_H = 0,347$ pour *CuF* à l'aide de l'approximation GGA, ce qui montre la présence de liaisons métalliques.

Le module de Young (E) est la principale caractéristique du matériau ; il établit le lien entre la contrainte et la déformation utilisé pour déterminer la rigidité du matériau. Comme l'illustre le Tableau (III. 5), les composés binaires *CuX* ($X = F, Cl, Br, I$) sont rigides car leur module de Young est de 49.9831 GPa, 53.785 GPa, 47.066 GPa, 49.424 GPa pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI* respectivement, à l'aide de l'approximation GGA.

Tableau (III.5) : Les Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), les modules de cisaillement (G_V , G_R , G_H), le module de compressibilité (B), et le facteur d'anisotropie (A_I), la température de fusion T_{melt} , les modules de Young (E_V , E_R , E_H), les coefficients de Poisson (σ_V , σ_R , σ_H), et le rapport B_H/G_H pour les composés CuX ($X=F, Cl, Br, I$)

	<i>CuF</i>		<i>CuCl</i>		<i>CuBr</i>		<i>CuI</i>	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
C_{11} (GPA)	86.7441	66.2838	85.4136	58.5362	73.9563	50.7450	72.3861	48.9153
C_{12} (GPA)	75.3273	48.5615	73.4527	40.1273	59.1684	34.5499	52.7281	29.5944
C_{44} (GPA)	65.6567	30.2771	61.1297	34.9928	51.3055	30.618	52.2573	30.9407
B (GPA)	79.1329	54.4689	77.439	46.263	64.097	39.948	59.280	36.034
G_V (GPA)	41.6774	21.7107	39.069	24.676	33.740	30.503	35.285	22.428
G_R (GPA)	12.6246	15.3946	13.037	16.500	15.199	14.494	19.165	16.447
G_H (GPA)	27.151	18.5527	26.053	20.588	24.469	18.052	27.225	19.437
E_V (GPA)	106.36	57.4934	100.333	62.853	86.110	54.925	88.329	55.723
E_R (GPA)	35.9613	42.2074	37.032	44.240	42.256	38.790	51.901	42.825
E_H (GPA)	73.0933	49.9831	70.277	53.785	65.120	47.066	70.831	49.424
σ_V	0.275989	0.324079	0.284	0.273	0.276	0.270	0.251	0.242
σ_R	0.42426	0.370852	0.420	0.340	0.390	0.338	0.354	0.301
σ_H	0.346054	0.347059	0.348	0.306	0.330	0.303	0.300	0.271
T_{melt} (K)	1042.94 ± 300	813.561 ± 300	1057.7943 ± 300	898.9489 ± 300	990.0817 ± 300	852.9029 ± 300 K	980.8018 ± 300	842.0894 ± 300
A_I	11.5018	3.41684	10.2216	3.80173	6.93885	3.78114	5.31664	3.20282
B_H/G_H	2.91455	2.93591	2.97228	2.247	2.61944	2.21296	2.17739	1.8538
A_G %	53.5023	17.0221	49.9582	19.8571	37.8865	19.7093	29.6056	15.3837
A^U	11.5065	2.05141	9.9833	2.47772	6.09956	2.45474	4.20568	1.81806

III.3.4.3. Anisotropie élastique

Lorsqu'il s'agit de processus physiques correspondant aux déformations anisotropes, à la tendance à la fracturation et aux instabilités élastiques, l'anisotropie élastique cristallographique peut avoir un impact significatif sur ces processus. L'anisotropie élastique du CuX (où $X = F, Cl, Br$ ou I) a été mesurée de trois manières différentes.

La première consiste à calculer la constante de Zener (A_I) qui est adéquate pour déterminer l'anisotropie élastique des monocristaux cubiques. A_I est exprimée comme suit [30-31] :

$$A_I = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III- 28})$$

Le facteur A_I doit être égal à 1 pour un cristal isotrope. Néanmoins, tout nombre différent de 1 indique que le matériau est anisotrope. Sur la base de la paramétrisation GGA, A_I est d'environ 3.41684, 3.80173, 3.78114, et 3.20282 dans les CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI respectivement (Tableau (III. 5)). Ces résultats révèlent que tous les composés ont un haut degré d'anisotropie de cisaillement.

La deuxième méthode consiste à calculer le pourcentage d'anisotropie élastique en cisaillement, qui est défini comme suit [38] :

$$A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R) \times 100 \quad (\text{III- 29})$$

Pour les matériaux isotropes, A_G est égal à zéro. Il existe une anisotropie élastique en cisaillement entre A_G et zéro. Lorsque A_G est égal à 100%, l'anisotropie la plus élevée possible se produit. A_G est utilisé pour déterminer l'anisotropie en cisaillement du CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI . Les valeurs sont respectivement d'environ 17.0221%, 19.8571%, 19.7093%, et 15.3837% à l'aide de l'approximation GGA (Tableau (III. 5)). Nous pouvons affirmer que nos matériaux présentent un degré significatif d'anisotropie en termes de module de cisaillement. De plus, le $CuCl$, présente le module de cisaillement anisotrope le plus élevé de tous les composés.

La troisième approche est basée sur le calcul de ce que l'on appelle l'indice universel [39] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III- 30})$$

$A^U = 0$ pour les matériaux isotropes. L'ampleur de l'anisotropie cristallographique passe de zéro à une valeur supérieure à zéro. Selon le Tableau (III. 5), A^U est d'environ 2.05141,

2.47772, 2.45474, et 1.81806 pour *CuF*, *CuCl*, *CuBr* et *CuI*, respectivement, lorsque GGA est utilisé. Chacun des composés présente une anisotropie élastique significative.

III.3.4.5. Calcul de la température de Debye

La température de Debye est un paramètre physique critique car elle fournit des informations sur la capacité thermique et la dureté d'un matériau. Les formules suivantes [40] permettent de déterminer la température de Debye et les vitesses moyennes, transversales et longitudinales du son :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III- 31})$$

Où h désigne la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, N_a le nombre d'Avogadro, ρ la densité de la molécule, M la masse moléculaire et n le nombre d'atomes dans la molécule. La vitesse moyenne v_m dans les matériaux polycristallins est approximée par [41] :

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III- 32})$$

Où v_t et v_l sont les vitesses élastiques longitudinale et transversale, respectivement, a également une formule mathématique connue sous le nom d'équation de Navier [42] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ et } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{III- 33})$$

Tableau (III.6) : Les vitesses de propagation longitudinale et transversale (v_t , v_l), la vitesse moyenne du son (v_m), et la température de Debye Θ_D des composés CuX ($X=F, Cl, Br, I$)

	<i>Approximation</i>	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (m/s)	Θ_D (K)
CuF	LDA	2373.39	4891.65	2667.02	338.735
	GGA	1961.91	4053.73	2204.93	268.292
CuCl	LDA	2395.7	4971.12	2693.07	305.331
	GGA	2257.4	4271.46	2523.47	275.205
CuBr	LDA	2087.81	4150.95	2341.32	251.791
	GGA	1897.79	3573.84	2120.77	219.62
CuI	LDA	2093.88	3923.3	2339.07	236.705
	GGA	1871.84	3341.76	2083.4	203.055

Le Tableau (III.6) résume les valeurs calculées pour la vitesse du son moyenne, transversale et longitudinale, ainsi que la température de Debye Θ_D , pour les composés considérés. A la pression ambiante, les valeurs de Θ_D des composés CuF , $CuCl$, $CuBr$ et CuI , sont respectivement de 268.292 K, 275.205 K, 219.62K, et 203.055 K à l'aide de l'approximation GGA. Les ondes longitudinales élastiques se propagent plus rapidement que les ondes transversales, comme le montrent les données de ce tableau.

Références :

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864-871.
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K*, édité par K. Schwarz, *Vienna University of Technology, Austria*, (2001).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [8] B. Amrania, T. Benmessabi, M. Tahiria, I. Chibouba, S. Hiadsia, F. Hamdache, *Physica B* 381 (2006) 179–186.
- [9] S. Hull, D. Keen, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5868.
- [10] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [11] H. Mathieu, 4 *Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [12] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [13] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Pergamon Press, Oxford*, (1973).
- [14] 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 (1999) 8610.
- [15] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [16] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [17] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, *et al. Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [18] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).
- [19] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58 (2012) 71.
- [20] J. L. Erskine, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.
- [21] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [22] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M.
- [23] F. Wooten, *Academic press New York and London* (1972).
- [24] A. Bakhshayeshi, M.M.Sarmazdeh, R.T.Mendi, A. Boochani: *J. Electron. Mater* 1.
- [25] D. R. Penn, *Phys. Rev. B* 128 (1962) 2093.

- [26] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M. E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.
- [27] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.
- [28] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals (Oxford University Press, Oxford)* (1985).
- [29] S. F. Pugh, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci* 45 (1954) 823.
- [30] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (Leipzig: Taubner)* (1928).
- [31] A. Reuss, *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle Z. Für Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
- [32] R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids* 11 357 (1963).
- [33] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 349 (1952).
- [34] M. E. Gruner *et al*, *Sci. Rep.* 8 (2018) 8489.
- [35] Z. Wei *et al*, *APL Mater.* 8 (2020) 051101.
- [36] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bakuta, in: I.N. Frantsevich (*Ed. Naukova Dumka, Kiev, 1983*) *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, NaukovaDumka, Kiev* (1982).
- [37] J. Haines, J. M. Leger and G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res* 31 (2001) 1.
- [38] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891.
- [39] S. I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 55504.
- [40] P Wachter, M Filzmoser and J Rebiant *Physica B* 293 199 (2001).
- [41] W. Voigt, *Semiconductors and Semimetals. Lehrbuch der Kristall-physik (Leipzig,Taubner)* (1929).
- [42] E. Schreiber, O. L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements. (New York: McGraw-Hill)* (1973).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail présente des investigations théoriques sur les différentes propriétés physiques des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) étudiés à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier ces composés binaires grâce à leurs intérêts technologiques et industriels. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés mécaniques (structurales et élastiques), électroniques et optiques des composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$). Les résultats sont résumés comme suit :

Les composés binaires CuX ($X = F, Cl, Br, I$) sont structurés en Zinc-blende (B3), ils cristallisent dans le groupe spatial cubique à faces centrées $F\bar{4}3m$. Chaque atome de Cu (1) est lié à quatre atomes X (1) équivalents pour former des tétraèdres CuX_4 à coins partagés, et chaque atome de X (1) est lié à quatre atomes équivalents de Cu (1) pour former des tétraèdres XCu_4 .

L'utilisation de la GGA dans nos calculs est plus appropriée que la LDA et donne une bonne description des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau et module de compressibilité. Les valeurs du module de compressibilité dans la phase B3 suggèrent que le CuI est plus compressible que les trois autres composés.

Le calcul de la structure électronique de la phase B3 a montré que les halogénures de cuivre présentent des bandes interdites directes de 0.516 eV, 0.425 eV et 1.049 eV avec la GGA pour les trois composés $CuCl$, $CuBr$, et CuI , respectivement. Tandis que pour le composé CuF on a une nature métallique quel que soit l'approximation utilisée. La contribution des électrons d concerne principalement les bandes les plus élevées VB1 et VB2, tandis que les électrons p constituent les bandes les plus basses VB3. La bande de valence la plus basse, VB4, provient presque entièrement de l'orbitale s d'halogène.

Les propriétés optiques de CuX ($X = F, Cl, Br, I$) ont également été présentées ici. Les modèles généraux des paramètres optiques tels que la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction sont présentés et analysés, elles révèlent de petites différences d'énergie entre elles. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ augmentent de $CuCl$ à $CuBr$, ensuite CuI et enfin CuF . On observe également que les composés $CuCl$, $CuBr$, et CuI se situent dans la région des UV et que ces matériaux peuvent être de bons candidats pour les photo-détecteurs UV, les émetteurs de

Conclusion générale

lumière *UV* et les applications électroniques de puissance en raison de leurs limites d'absorption fondamentales et des pics d'absorption les plus élevés.

Une méthode numérique de premiers principes a été utilisée pour calculer les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ces valeurs montrent que nos quatre composés sont considérés comme mécaniquement stables à température et pression ambiante. C_{11} est plus grande que toutes les autres constantes. Ce qui implique que les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses. Les valeurs B/G calculées indiquent que nos composés sont ductiles et capables de résister à divers chocs thermiques. Les coefficients de Poisson indiquent la présence de liaisons ioniques pour les composés $CuCl$, $CuBr$ et CuI . Alors que pour CuF montre la présence de liaisons métalliques. En plus l'anisotropie élastique du CuX (où $X = F, Cl, Br$ ou I) a été mesurée de trois manières différentes.

Abstract

We have applied the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to study the structural, elastic, electronic and optical properties of copper halides CuX ($X = F, Cl, Br, I$) under high pressure using the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential. We have calculated the ground-state energy, the lattice constant, the bulk modulus, and its pressure derivative in ZnS (B3) structure. A numerical first-principles calculation of the elastic constants was used to calculate C_{11} , C_{12} and C_{44} . Band structure, and density of states in ZnS phase are also given. On the other hand, an accurate calculation of linear optical functions (refraction index, and both imaginary and real parts of the dielectric function) is performed in the photon energy range up to 30 eV. The results are compared with previous calculations. We demonstrate that our computed values are comparable to values found in the literature.

Keywords: DFT; Optoelectronics; Mechanical properties; Copper halides.

Résumé

Nous avons appliqué la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des halogénures de cuivre CuX ($X = F, Cl, Br, I$) sous haute pression en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental, la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sous pression dans la structure ZnS (B3). Un calcul numérique de premiers principes des constants élastiques a été utilisé pour calculer C_{11} , C_{12} et C_{44} . La structure de bande, et la densité d'états dans la phase ZnS sont également données. D'autre part, un calcul précis des fonctions optiques linéaires (indice de réfraction, et les parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique) est effectué dans la gamme d'énergie des photons jusqu'à 30 eV. Les résultats sont comparés aux calculs précédents. Nous montrons que les valeurs calculées se comparent de manière acceptable aux valeurs rapportées dans la littérature.

Mots clés : DFT ; Optoélectronique ; Propriétés mécaniques ; Halogénures de cuivre.

ملخص:

طبقتنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (FP-LAPW) من اجل دراسة الخصائص البنيوية المرورية الإلكترونية والضوئية للمواد الهالوجينات النحاسية CuX ($X = F, Cl, Br, I$) تحت الضغط العالي وذلك باستعمال عدة تقريبات منها: تقريب المحلي للكثافة (LDA) وكذلك تقريب التدرج المعمم (GGA). حسبنا الطاقة في الحالة الأساسية وثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقها تحت الضغط في البنية (B3) Zns. لقد قمنا بحساب ثوابت المرورية C_{11}, C_{12}, C_{44} بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الإلكترونية في نفس البنية، من جهة اخرى قمنا بحساب الخصائص الضوئية والمتمثلة في معامل الانعكاس قرينة الانكسار معامل الامتصاص في مجال الطاقة حتى 30 eV النتائج المتحصل عليها قورنت بنتائج سابقة وكانت متوافقة.

الكلمات المفتاحية: DFT خصائص ميكانيكية الكهروضوئية هالوجينات النحاسية