

République Algérienne Démocratique et Population

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE (USTO-MB)



Faculté de Physique

Département de Technologie des Matériaux



Spécialité : physique

Option : Propriétés optiques et luminescents des matériaux

MEMOIRE

Présenté par

M^r : Boulegane Ala

Pour l'obtention du diplôme de magister en physique

Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et optiques des matériaux CuS et CuTe par la méthode FP-LMTO

Soutenue le : 09 / 04 /2015 dans la salle de conférence à 10 h

Devant la commission d'examen composée de :

Président	KADRI Dahane	Professeur	USTO MB
Rapporteur	MOKEDDEM Abdelmalek	MCA	USTO MB
Examineur	HIADSI Saïd	Professeur	USTO MB
Examineur	BENHALILIBA Mustapha	Professeur	USTO MB

Année universitaire 2014-2015

table de matières

INTRODUCTION GENERALE	4
-----------------------------	---

Chapitre I : La Théorie fonctionnelle de la densité DFT

I.1	Introduction.....	8
I.2	1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal.....	8
I.3	L'approximation de Born Oppenheimer.....	9
I.4	L'approximation de Hartree-Fock.....	10
I.5	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	12
I.6	L'approximation de la Densité locale (LDA).....	13
I.7	L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	14
I.8	Solution de l'équation de Kohn et Sham.....	14

Chapitre II : La méthode de calcul FP-LMTO

II.1	Introduction.....	18
II.2	L'approximation Muffin-Tin (MT).....	18
II.3	Instruction de base.....	19
II.3.1	Fonction de base.....	19
II.4	Sphères muffin-tin.....	20
II.4.1	Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	21
II.5	Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions».....	24
II.5.1	Propriétés de base.....	25
II.5.2	Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	25
II.5.3	Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel.....	27
II.6	Augmentation dans la méthode.....	28
II.7	Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-NID).....	29
II.8	La contribution d'échange et de corrélation.....	30
II.9	Les fonctions d'ondes.....	31
II.10	Calcul de la densité de charge.....	31

II.10.1	Densité du cœur.....	32
II.11	Harmoniques sphériques.....	32
II.12	Le cycle auto-cohérent.....	33
II.13	Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	35
II.14	Augmentation LAPW et LMTO.....	36
II.15	La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).....	37
II.15.1	La méthode APW.....	37
II.15.2	La méthode LAPW.....	38
II.16	Le code de calcul Mstudio Mindlab.....	39

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Généralités sur les matériaux étudiés.....	44
III.1.1	Les Généralités sur les matériaux chalcogénure (chalcogenide).....	44
III.1.2	Le covellite.....	45
III.1.2.a	Introduction	45
III.1.2.b	Structure des matériaux covellite.....	46
III.1.3	Le vulcanite CuTe.....	47
III.1.3.a	introduction.....	47
III.1.3.b	Structure des matériaux Vulcanite CuTe.....	48
III.2	introduction	50
III.3	Détails de calcul	50
III.4	Propriétés structurales	52
III.5	Propriétés élastique.....	60
III.5.1	Coefficients élastiques	60
III.5.2	Matériaux à symétrie hexagonale.....	60
III.5.3	Matériaux à symétrie orthorhombique.....	63
III.6	Propriétés électroniques	
III.6.1	Structure de bandes d'énergie	73
III.6.1.a	Calcul par l'approche LDA+U.....	75
III.6.2.b	Structure de bandes	77

III.6.2	Densité d'états (Dos).....	78
III.6.3	Densité de charge.....	80
III.7	Propriétés optiques	83
Conclusion générale.....		85
Références bibliographique.....		87

À mes chers parents

À ma chère femme

À mes sœurs

À mon beau-frère Idriss

À toute ma famille et à tous mes amis ..

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche « Propriétés optique et luminescence des matériaux ». J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur Mr Mokkedem Abdelmalek maître de conférence class A ,. Je le remercie d'avoir géré mon travail, ne me privant en aucun instant de son soutien.

J'exprime aussi ma gratitude à Mr. Kadri Dahane , Professeur à l'université d'Oran des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury. Mes vifs remerciements vont également au Professeur Hiadsi Saïd et au Professeur Benhaliliba Mustapha pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ma gratitude va à Bouafia Hamza pour le soutien qu'il m'a apporté. J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres de l'équipe TSSM aux collègues pour leurs gentillesse. Je pense notamment à : Hadj-larbi Abderrahim , yagoub ala-eddine et Baghdadi Imane

La liste des figures

Figure (I.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
Figure (II.1) : Potentiel Muffin-Tin	18
Figure (II.2) : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	26
Figure (II.3) : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO	34
Figure (II.4) : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab	39
Figure(III.a) : part de marché des différents technologies photovoltaïques en 2007.....	43
Figure(III.1) : le covellite CuS en état réel.....	45
Figure(III.2) : la structure cristalline de covellite dans la phase haut-symétrie.....	47
Figure(III.3) : le vulcanite CuTe naturel en état réel.....	48
Figure(III.4) : la structure cristalline du vulcanite CuTe	48
Figure (III.5) : Convergence de l'énergie totale du CuS en fonction du nombre de . points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.....	51
Figure (III.6) : Convergence de l'énergie totale du CuTe en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.....	52
Figure (III.7) : variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé CuS avec la méthode FP-LMTO par les approximations LDA et GGA respectivement.....	54
Figure (III.8) : variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CuS avec la méthode FP-LMTO par les approximations LDA est GGA respectivement.....	55
Figure (III.9) : variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé CuTe avec la méthode FP-LMTO par les approximation LDA et GGA respectivement.....	56
Figure (III.10) : La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{11}+2C_{12})$ utilisant GGA.....	66
Figure (III.11) : La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{11}-C_{12})$ utilisant GGA.....	66
Figure (III.12) La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{11}+C_{12}+C_{33}-4C_{13})$ utilisant GGA.....	67

Figure (III.13): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{33}/2)$ utilisant GGA.....	67
Figure (III.14): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(2C_{44})$ utilisant GGA.....	68
Figure (III.15): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(1/2C_{11})$ utilisant GGA.....	68
Figure (III.16): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(1/2C_{22})$ utilisant.....	69
Figure (III.17): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(1/2C_{33})$ utilisant GGA.....	69
Figure (III.18): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(2C_{44})$ utilisant GGA.....	69
Figure (III.19): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(2C_{55})$ utilisant GGA.....	70
Figure (III.20): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(2C_{66})$ utilisant GGA.....	70
Figure (III.21): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}))$ utilisant GGA.....	71
Figure (III.22): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}))$ utilisant GGA.....	71
Figure (III.23): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(\frac{1}{2}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}))$ utilisant GGA.....	71
Figure (III.24) : structure de bande de CuS obtenue par les approximations LDA et GGA respectivement.....	74
Figure (III.25) : structure de bande de CuTe obtenue par l'approximation GGA.....	74
Figure (III.26) : structure de bande de CuTe obtenue par l'approximation LDA+U.....	77
Figure (III.27) : Densité d'états totale et partielle du composé CuS.....	79
Figure (III.28) : Densité d'états totale et partielle du composé CuTe.....	80
Figure(III.29): Contours des densités de charge du composé CuS dans le plan (110).....	82

Figure (III.30): Contours des densités de charge du composé CuTe dans le plan (110).....	82
Figure (III.31) : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuS.....	83
Figure (III.32) : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuTe.....	83

La liste des tableaux

Tableau (III.1) : position d'atome de covellite.....	47
Tableau (III.2) : valeurs des paramètres de la maille covellite.....	47
Tableau (III.3) : position d'atome de Vulcanite.....	49
Tableau (III.4) : valeurs des paramètres de la maille Vulcanite CuTe.....	49
Tableau (III.5) : Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin RMT pour le. Composé CuS.....	51
Tableau (III.6) : Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin RMT pour le composé CuTe.....	51
Tableau (III.7) : Nombre de point k.....	52
Tableau (III.8) : Paramètre $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, b/a , c/a , des CuS et CuTe comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.	59
Tableau (III.9) : Les constantes élastiques (en GPa), le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa) et le coefficient de poisson ν , ainsi que le coefficient A et le rapport B/G.....	72
Tableau (III.10) : énergie de gap et largeur de la bande de valence (UVBW) de CuS et CuTe	78
Tableau (III .11) : indice de réfraction et constantes diélectrique statiques des composées CuS et CuTe.....	85

INTRODUCTION GENERALE

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des matériaux (CuS, CuTe). Un intérêt particulier est porté à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïque, chimique et technologique.

Nous avons utilisés la méthode de calcul à savoir la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO), elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [1].

L'utilisation de cette méthode nous permet de déterminer les propriétés structurales (paramètres de maille, module de compressibilité et sa dérivé), électroniques (structure de bandes, densité d'état), élastiques (constantes élastiques et température de Debye) et optiques (fonction diélectrique, réflectivité, indice de réfraction et le coefficient d'absorption) des matériaux CuS, CuTe, et de vérifier l'efficacité et la précision des méthodes employées en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Introduction générale

Le présent mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le second chapitre, nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP-LMTO.

Dans le troisième chapitre, nous définissons les composés CuS et CuTe, introduisons le code de calcul LmtART et résumons nos résultats. Ensuite, nous présenterons les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des matériaux étudiés.

Nous finirons par une conclusion générale.

Première Partie

Cadre Théorique

Chapitre 1

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1 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 ("équation à plusieurs corps") 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.

1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

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

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

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).

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1.2)$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons}) \quad (1.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (1.4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{interaction répulsive (électron -électron)}) \quad (1.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{interaction répulsive (noyaux - noyaux)}) \quad (1.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{interaction attractive (noyaux - électron)}) \quad (1.7)$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger (1.1) contient $3(Z+1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque 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} [29]. Il est plus évident qu'on va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

1.3 L'approximation de Born – Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [30], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux – noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{\text{tot}} = H_e + V_{N-N} \dots \dots \dots (1.8)$$

$$\text{tel que : } H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots \dots \dots (1.9)$$

H_e est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \dots \dots \dots (1.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \dots \dots \dots (1.11)$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{el}} + V_{\text{N-N}} \dots \dots \dots (1.12)$$

La nouvelle équation (1.10) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

1.4 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [31]. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \dots \dots \dots (1.13)$$

$$\text{Avec : } H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \dots \dots \dots (1.14)$$

Tel que : $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 = est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \text{ est la champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (1-14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \dots \dots \dots (1.15)$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

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

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\Phi_n(r_n) \quad (1.16)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (1.17)$$

$$\text{avec : } H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (1.18)$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \quad (1.19)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.20)$$

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 [32], 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 [32]

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.21)$$

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

Le système d'équations (1.20) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile.

1.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [33], [34]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [1].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \dots\dots\dots (1.22)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Vext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots\dots\dots (1.23)$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \dots\dots\dots (1.24)$$

Reste à déterminer $F_{\text{HK}}[\rho]$. Formellement :

$$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.25)$$

Où : $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons – électrons. Comme les expressions de T et de V_{ee} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [35] ont proposé les séparations suivantes :

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.26) \end{aligned}$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction

$V_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho(r)] &= V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \\ &= V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.27) \end{aligned}$$

$V_H[\rho(r)]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(r)]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

$$\begin{aligned} \text{Donc : } F_{\text{HK}} [\rho(r)] &= T_s [\rho(r)] + V_c [\rho(r)] + V_H [\rho(r)] + V_x [\rho(r)] \\ &= T_s [\rho(r)] + E_H [\rho(r)] + E_{xc} [\rho(r)] \dots\dots\dots (1.28) \end{aligned}$$

$$\text{tel que : } E_{xc} [\rho(r)] = V_x [\rho(r)] + V_c [\rho(r)] \dots\dots\dots (1.29)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc} [\rho(r)] = \{V_{ee} [\rho(r)] - E_H [\rho(r)]\} + \{T [\rho(r)] - T_s [\rho(r)]\} \dots\dots\dots (1.30)$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_s et E_H .

On en déduit les équations de Kohn et Sham [35] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r)\right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.31)$$

$$\text{Tel que : } V_{\text{eff}}(r) = V_H [\rho(r)] + V_{xc} [\rho(r)] + V_{\text{ext}} [\rho(r)] \dots\dots\dots (1.32)$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \Phi_i^*(r) \Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.33)$$

Où:

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$\bullet \quad V_H [\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{est le potentiel de Hartree des électrons}) \dots\dots\dots (1.34)$$

$$\bullet \quad V_{xc} [\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc} [\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{est le potentiel d'échange et de corrélation}) \dots\dots\dots (1.35)$$

L'équation (1.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.32). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc} [\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

1.6 L'Approximation de la Densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc} [\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [36], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots (1.36)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.37)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (1.38)$$

1.7 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (1.39)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [37,38].

1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{\text{sp}} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.40)$$

Tel que : $H_{\text{sp}} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{\text{ext}} \right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule (single particle).

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{\text{ext}} \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.41)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faites pour minimiser le coût de calcul en terme du temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul scf, si

elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas inverse, le temps se réduira.

Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de (FP-(L) APW+lo) (full potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local orbitals) qu'on va voir en détail dans le chapitre qui suit.

Dans la méthode (FP-(L) APW+lo) les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrits sous la forme:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (1.42)$$

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

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale

La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (1.1) [39]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \epsilon_i S) = 0 \dots \dots \dots (1.43)$ (tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.42).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \dots \dots \dots (1.44)$$

ou l'indice i représente le nombre de l'itération (i) et α le paramètre de mélange (mixage). La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

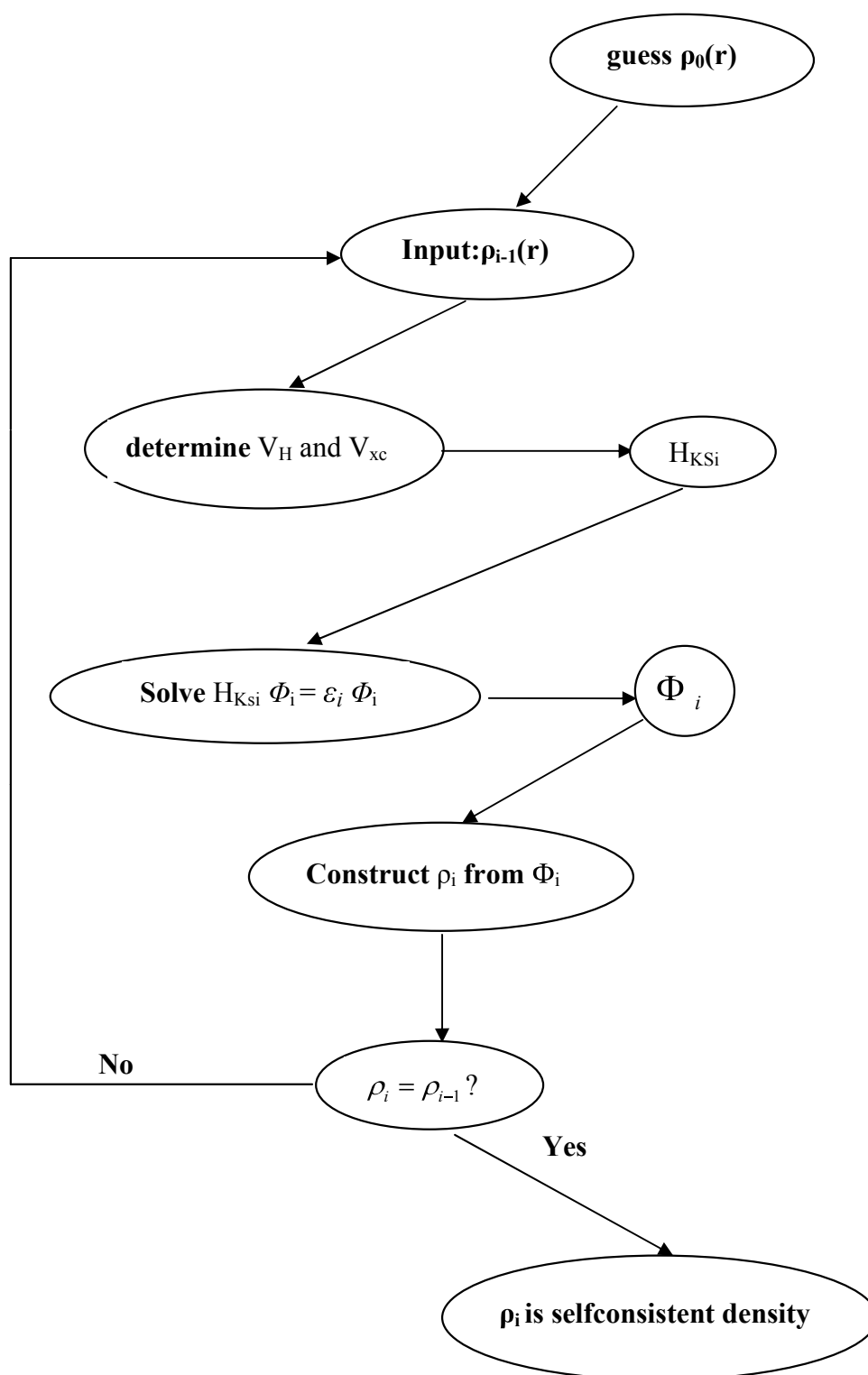


Figure1.1: Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité

Chapitre 2

Ondes planes augmentées linéarisées

Chapitre II

La méthode de calcul FP-LMTO

La méthode de calcul FP-LMTO

II.1.Introduction

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

II.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [23], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

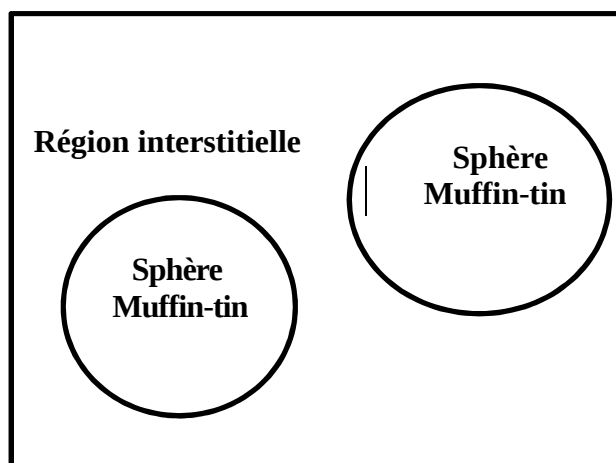


Figure IL1 : Potentiel Muffin-Tin

II.3. Instruction de base

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\delta_r(r_\tau) = \sum_L \rho_{Lr}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (II.1)$$

$$v_r(r_\tau) = \sum_L v_{Lr}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (II.2)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en terme de principe Variationnel :

$$-(\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\Psi_{k\lambda} = 0 \dots \dots \dots (II.3)$$

$$\Psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} X_{Lk\tau}^{k\lambda}(r) \dots \dots \dots (II.4)$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} (\langle X_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | X_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle X_{L'k'\tau'}^k | X_{Lk\tau}^k \rangle) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \dots \dots \dots (II.5)$$

II.3.1. Fonction de base

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

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

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques. De ce fait est, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

$$X_{KL\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{KL\tau}(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{KL\tau}(r_\tau) & r_\tau < S \end{cases} \dots \dots \dots (II.6)$$

Où $\Phi_{KL\tau}(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_v , et Φ_v , avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.4. Sphères muffin-tin

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

$$X_{KL\tau}(r_\tau) = \sum_r e^{ikr} X_{KL\tau}(r - R - \tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) \dots \dots (II.7)$$

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

$$\sum_r e^{ikr} X_{KL\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k \dots \dots \dots (II.8)$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau' L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_r(2l+1)}$

on obtient :

$$X_{KL\tau}(r_{\tau'}) = \Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \dots (II.9)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \longrightarrow \Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'}$, où $\Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'}$ est une combinaison linéaire de Φ_v et Φ_v avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$X_{KL\tau}(r_{\tau'}) = \Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \phi_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \dots (II.10)$$

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

$$X_{KL\tau}(r_{\tau'}) = H_{Lkr}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \dots (II.11)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) = a_{Lk\tau}^H \Phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{Lk\tau}^H \dot{\Phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \dots \dots \dots (II.12)$$

$$\Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) = a_{Lk\tau}^J \Phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{Lk\tau}^J \dot{\Phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \dots \dots \dots (II.13)$$

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

$$\int_0^{S\tau} \Phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\varphi_{vlk\tau} \dot{\varphi}_{vlk\tau}\} = 1 \dots \dots \dots (II.14)$$

$$\int_0^{S\tau} \varphi_{vlk\tau} \dot{\varphi}_{vlk\tau} r_\tau^2 dr_\tau = 0 \dots \dots \dots (II.15)$$

II.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme $\tilde{H}_{kRL}^k$, [24]

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

$$\tilde{X}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{Lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \dots \dots \dots (II.16)$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{1-2} pour les grandes valeurs de k . la partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [24],

La fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [25]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3) !!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [26]. Par contre S.Savrasov [27] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [28]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(r) = al \left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2\eta^2 + k^2ln^2} i^l Y_{lm}(r) \dots \dots \dots (II. 17)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante . Le parametre a_l est une constante de normalisation telle que :

$$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1) !! \text{ le paramètre le plus important est } \eta. \text{ Il est choisi de telle}$$

sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et n dépend de 1 ainsi que du rayon de la sphère s . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . la fonction peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2+k^2/4\xi^2} d\xi \dots \dots \dots (II. 18)$$

Quand $n \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2s^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{K^2 - k^2} \dots \dots \dots (II.19)$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|'}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_{Rl}^2}\right)} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \dots \dots \dots (II.20)$$

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

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

II.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». la résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singulière à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace.

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II.5.1. Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [29, 30]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement $\frac{l}{r}$ près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(r)$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

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

$$(\nabla + \epsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \dots \dots \dots (II.21)$$

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

$$(\nabla + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0 \dots \dots \dots (II.22)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(r^2 / R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante $\frac{1}{r}$ pour $r \rightarrow 0$.

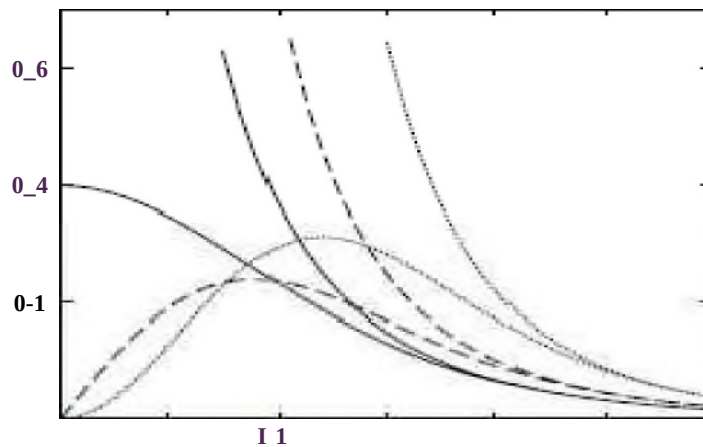


Figure 11.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s , p , etc. ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = \frac{1}{r} Y_L$ est un polynôme en x , y et z , par exemple $C((x^2 - y^2))$. En substituant les dérivées partielles $-\delta_x \delta_y \delta_z$ et pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel

d'ordre L sont $H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\nabla + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(r)(-\nabla)g_0(r) \dots \dots \dots (II.23)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [30]

II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel

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

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est

possible. Dans les étapes de l'ordre (N), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [31] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} \int_{IR} H_i'(r) V(r) H_j(r) dr \dots \dots \dots (II. 26)$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

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

II.6. Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les

fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [27].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [18] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

11.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-NID)

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

$$H_{l'k'\tau'lK\tau}^k = H_{l'k'\tau'lK\tau}^{K MT} + H_{l'k'\tau'lK\tau}^{K NMT} + k^2 O_{l'k'\tau'lK\tau}^{K INT} + V_{l'k'\tau'lK\tau}^{K INT} \dots \dots \dots (II. 25)$$

$$O_{l'k'\tau'lK\tau}^K = O_{l'k'\tau'lK\tau}^{K MT} + O_{l'k'\tau'lK\tau}^{K INT} \dots \dots \dots (II. 26)$$

Où le premier terme dans la Matrice **H** représente la contribution de la partie **MT** de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La

matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

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

$$H_{l'k'\tau'LK\tau}^{KMT} = \langle \chi_{l'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \dots \dots \dots (II. 27)$$

$$O_{l'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{l'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \dots \dots \dots (II. 28)$$

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

$$H_{l'k'\tau'LK\tau}^{KMT} = \langle \chi_{l'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \dots \dots \dots (II. 29)$$

- La contribution de la région interstitiel est :

$$O_{l'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{l'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \dots \dots \dots (II. 30)$$

II.8. La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\rho_r(r_r) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau)Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_\Psi) i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_\tau^{sph}(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \dots \dots (II. 31)$$

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau^{sph}] + \left. \frac{dV^{cx}}{dp} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \dots \dots \dots (II. 32)$$

Ou

$$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\Psi) i^L Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (II. 33)$$

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

$$V^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_\tau) i^L Y_L(\hat{r}_\tau) \dots \dots \dots (II.34)$$

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

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

II.9. Les fonctions d'ondes

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-32) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\Psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \phi_{Lk\tau}^H(\rho_r) - S_{Lk\tau}^{k\lambda} \phi_{Lk\tau}^H(\rho_r) \dots \dots \dots (II.35)$$

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

$$\Psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{k\lambda} H_{Lk\tau}^H(\rho_r) - S_{Lk\tau}^{k\lambda} J_{Lk\tau}^H(\rho_r) \dots \dots \dots (II.36)$$

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

$$S_{Lk\lambda}^{k\lambda}(\rho_\tau) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k'\tau'}^{k\lambda} \dots \dots \dots (II.37)$$

II.10. Calcul de la densité de charge

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

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

$$\rho_r(\tau_r) = \sum_{L \neq 0} \rho_{L,\tau}(r_\Psi) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}) \dots \dots \dots (II.38)$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{l'k'Lk}^{\tau(i)}$ en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{l'k'Lk}^{\tau(i)} = 2f_{K\lambda} A_{L'k'L\tau}^{K\lambda} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \dots \dots \dots (II.39)$$

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

$$T_{l'm'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \check{T}_{l'm_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m_1 m_2}^l(\gamma) \dots \dots \dots (II.40)$$

II.10.1. Densité du cœur

D'après Mattheiss, la densité du cœur [19] est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(\rho_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(\rho_{\tau_0} - \Delta) \dots (II.41)$$

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

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{L \neq 0} \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \dots \dots \dots (II.42)$$

II.11. Harmoniques sphériques

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

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|} \cos \theta e^{im\theta} \dots \dots \dots (II.43)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) d\hat{r} = \delta n \delta_{m'l'm} \dots \dots \dots (II.44)$$

Et P^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que ai_m sont des coefficients de / Normalisation.

II.12. Le cycle auto-cohérent

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [27] basé sur la méthode FP-LMTO développée par Anderson [20].

L'algorithme de la figure II. Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ ρ_{in} à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree V_H que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée ρ_{out} . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m + (1 - \alpha) \rho_{in}^m \dots \dots \dots (II.45)$$

m est le nombre de l'itération et α est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [Broyden] qui consiste à utiliser les densités de charge ρ_{in} pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.

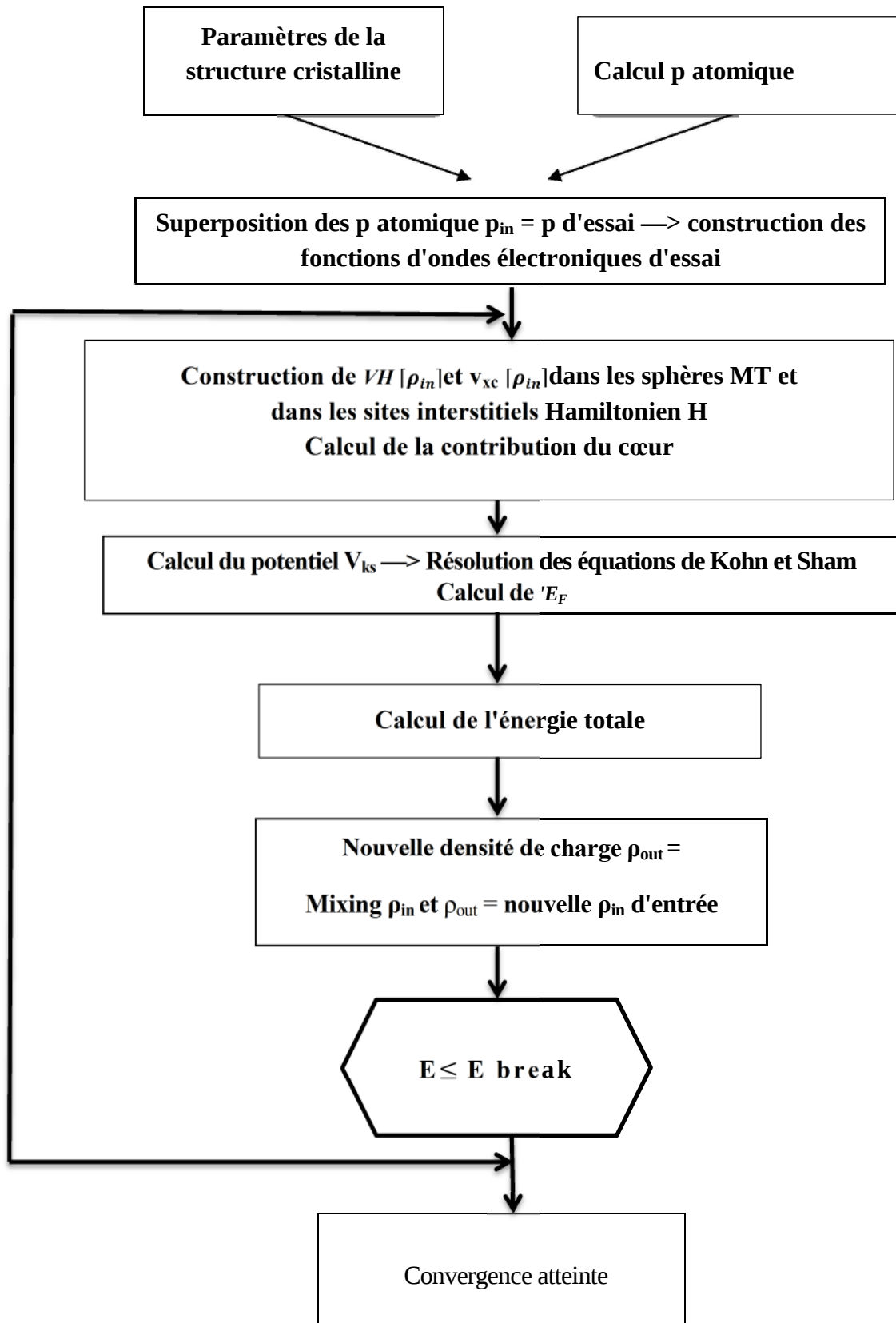


Figure .II. 3 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

II.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- › Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
 - Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
 - › Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
 - › Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.
- $$-A H_L(r) = e^2 H_L(r) \text{ où } e^2 = -k \text{ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.}$$
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- › Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇V entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II.14. Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. À l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, Le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-électron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent.

Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchements et les

éléments de la matrice de Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

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

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

$$H_L(r) = h_l(kr) Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (II.45)$$

se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentés dans la figure (11.3).

II.15. La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)

II.15.1. La méthode APW

Comme dans la méthode LMTO, la méthode APW [21] consiste aussi à diviser la cellule élémentaire du cristal en deux régions ; une sphère atomique dont le centre est le noyau, et l'autre est une région interstitielle. Le potentiel dans la sphère a une symétrie sphérique, ce qui permet de séparer la partie radiale des harmoniques sphériques dans les fonctions de base. A l'extérieur de la sphère (dans la région entre les atomes), le potentiel est plutôt lisse d'où il convient le choix des ondes planes. Les fonctions d'ondes sont :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_g e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{LM} A_{Lm} U_L(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases}$$

Où C_G et A_{lm} sont des coefficients, $1/\Omega$ est le facteur de normalisation et Ω , K , G représentent le volume de la cellule élémentaire, le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin et un vecteur du réseau réciproque respectivement. $U_l(r)$ Y_{lm} sont la partie radiale et l'harmonique sphérique qui composent des fonctions d'onde atomiques avec r la distance séparant la position de l'électron de celle du noyau à l'intérieur de la sphère ayant le rayon R_{MT} . U_l est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale :

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

11.15.2. La méthode LAPW

Après résolution de l'équation (3.21), on obtient un système non linéaire de valeurs propres. Pour surmonter ce problème Andersen [20]. a proposé de modifier les fonctions de base utilisées par la méthode APW ; c'est la méthode LAPW. Cette méthode consiste à exprimer les fonctions de base à l'intérieur des sphères comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ Y_{lm} et de leurs dérivées $\dot{U}_{lm}$ $\dot{Y}_{lm}$ par rapport à l'énergie qui satisfont l'équation

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

Les fonctions d'onde sont :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{LM} [A_{Lm} U_L(r) + B_{Lm} \dot{U}_L(r)] Y_{Lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases}$$

Où B_{lm} sont les coefficients des dérivées par rapport à l'énergie. Les ondes planes sont prises comme fonction de base dans la région interstitielle, comme dans la méthode APW.

11.16. Le code de calcul Mstudio Mindlab

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [22]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

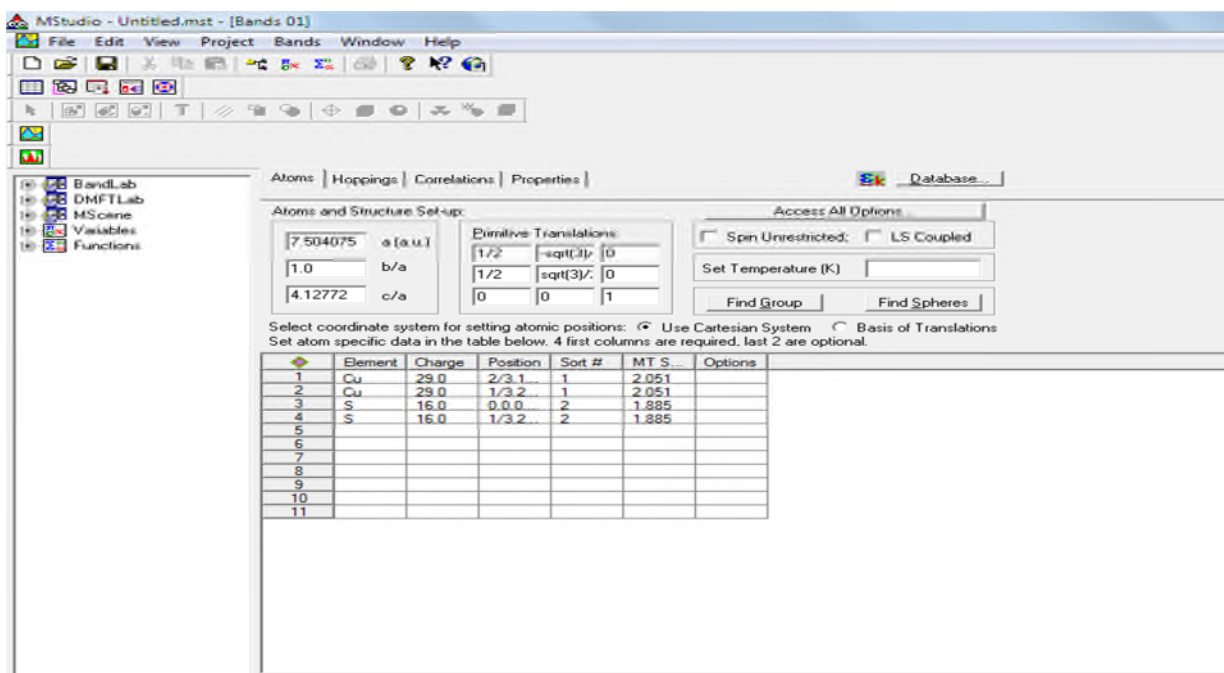


Figure .II. 4 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes

- (5) les propriétés optiques (E_1 , E_2 , et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques

Chapitre III

Résultats et discussion

La terre baigne dans l'énergie solaire. Cette énergie est tellement présente qu'on l'oublie souvent. Pourtant, avec $1,56.10^{18}$ kWh/an, l'énergie solaire incidente représente plus de 10000 fois la consommation mondiale d'énergies (environ $1,1.10^{14}$ kWh, c.-à-d., la consommation électrique de 5,9 milliards de personnes pendant 27ans [16]). Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une grande part de nos besoins énergétiques futurs.

L'Algérie avec sa situation géographique, occupe une position privilégiée dans l'exploitation de l'énergie solaire avec une durée d'ensoleillement qui varie de 2650 heures /an dans le nord à 3500 heures/an dans le sud, est l'une des plus élevées au monde. Elle reçoit le maximum d'énergie lors du solstice d'été (21 ou 22 Juin) et le minimum lors du solstice d'hiver (21 ou 22 Décembre) [16]. L'énergie solaire recouvre en réalité de nombreuses technologies, telle que la conversion Photovoltaïque qui a connu un développement formidable en l'espace de 50 ans. La recherche spatiale a permis de financer les recherches initiales. La compréhension des phénomènes physiques en relation avec ces recherches a permis à de nombreux matériaux d'être développés avec succès par la suite, et petit à petit, avec la baisse du coût des matières utilisées et une meilleure maîtrise de la technologie .

Une cellule photovoltaïque est donc une machine à produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement (sauf dans le cas des systèmes à concentration). Dès qu'elle est éclairée par de la lumière, elle se met à fonctionner. Il s'agit ici de transformer directement la lumière du soleil en électricité, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur.

Les chalcogénures métalliques sont des semi-conducteurs de plus en plus étudiés et utilisés , en raison de leurs propriétés physiques remarquables, dans des applications optoélectroniques ainsi que dans la fabrication des cellules solaires en tant que couches minces tampon telles que le sulfure de cadmium (CdS) ou

absorbantes telles que : le sulfure de cuivre (Cu_2S), le tellure de cadmium (CdTe) et le cuivre indium sélénium (CuInSe_2). [14]

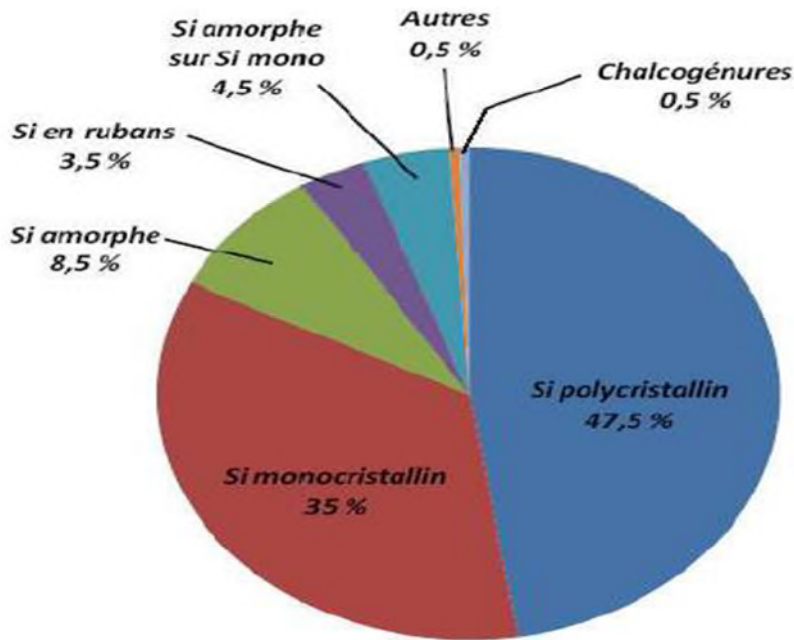


Fig. (III.a) : Part de marché des différentes technologies photovoltaïques en 2007 [14,15].

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus par la méthode FP-LMTO. Les propriétés structurales et élastiques des matériaux $\text{Cu}(\text{S},\text{Te})$ sont déterminées à l'aide de ces dernières méthodes dans leur phase d'équilibre covellite. Nos résultats relatifs aux valeurs du paramètre d'équilibre, du bulk modulus et sa dérivée sont systématiquement comparés à des résultats théoriques et expérimentaux. Les propriétés élastiques sont aussi étudiées et notamment le calcul des constantes élastiques de nos matériaux. Dans la dernière partie de ce manuscrit nous présentons les résultats des propriétés électroniques, notamment la structure de bandes, la densité partielle et totale et les contours de la densité de charge

III.1. Généralités sur les matériaux étudiés**III.1.1 Les Généralités sur les matériaux chalcogénures (chalcogenide)**

Le terme « Chalcogène » a été proposé autour de 1930 par Warner Fisher, quand il a travaillé dans le groupe de "Wilhelm Biltz" à l'Université de Hanovre, pour désigner les éléments du groupe 16. Ce terme dérivant du grec ancien χαλκός (*khalkós*) signifiant « cuivre – airain (bronze) », suivi du suffixe grec γεννάω (*gène*) ou latin generare (naissance) était rapidement accepté par les chimistes allemands, dont Heinrich Remy a recommandé son usage officiel en 1938, avec l'accord des membres de la commission de l'Union Internationale de la Chimie Inorganique (plus tard IUPAC). Ensuite, il a été internationalement reconnu que les éléments : oxygène, soufre, sélénium et tellure ; qui étaient appelés « Chalcogènes » et leurs composés « Chalcogénures ». La famille de chalcogènes compte à ce jour, six éléments : l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po) et l'élément 116 - ununhexium (Uuh)[1]

Les verres chalcogénures sont des matériaux vitreux dont la composition contient un ou plusieurs éléments chalcogènes S, Se ou Te, ainsi que des éléments des groupes IV et V de la classification périodique. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus aujourd'hui, parmi lesquels nous pouvons citer : Cu-S, As-S, Ge-S, As-Se, Cu-Te, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-P-S, La-Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te, As-Ge-Se-Te, As-Se-Te.[12]

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéropolaires peuvent co-exister.[13]

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure vers les faibles longueurs d'onde est produite par l'excitation électronique, tandis que vers les longueurs d'onde élevées, elle est due aux vibrations atomiques. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10 μm . Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des éléments formant le verre

augmente (12 μm pour les verres à base de soufre, 15 μm , pour ceux à base de sélénium, 20 μm ou plus pour certains verres tellurés).[13]

Ces matériaux à caractère semi-conducteur présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leurs gaps électrique et optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV et diminuent dans l'ordre S, Se, Te. [13]

III.1.2 le covellite



III.1.1.a introduction

Sulfure de cuivre ou bien on l'appelle Covellite (coveline) fig() est une espèce minérale composée de sulfure et de cuivre de formule CuS avec des traces de fer, sélénium, argent et plomb. La covellite est le premier supraconducteur naturel découvert [2] .

La structure de CuS a été résolue par Oftedal(1932) , cette détermination de structure est celle de l'analyse classique des structures, et d'arrangement atomique.

Le premier qui a vérifié la structure de covellite qui a utilisé les méthodes modernes Berry (1954).ces études basées sur l'ajustement d'essai et des erreurs utilisant (two-dimensional photographic data) .

Bernardini and Catani (1968) encore ont réaffirmé la structure mais utilisé des intensités mesurer des modèles de poudre, de sorte que notre connaissance des détails de structure n'était pas beaucoup promouvoir avancé .

Kalbskopf et al. (1975) ont rapporté une nouvelle détermination basée sur l'analyse des carrés données monocristallines photographiques donner pour la première fois fiable la distances interatomiques dans la structure. [3]

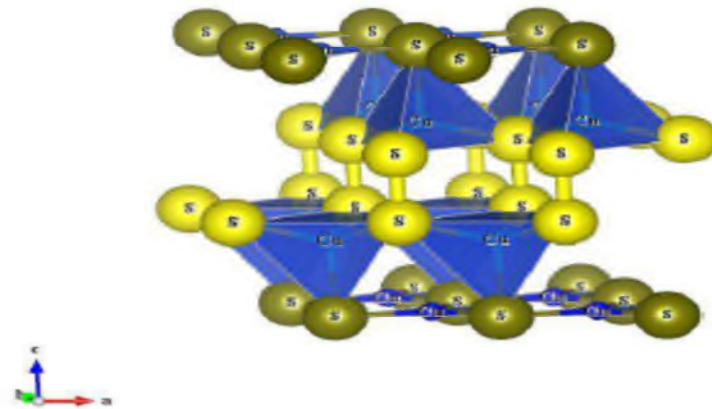
III.1.2.b Structure des matériaux covellite:

La covellite cristallise à température ambiante dans le système cristallin hexagonal, de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($Z = 6$ unités formulaires par maille conventionnelle) [4]

Paramètres de la maille conventionnelle : $a = 3,7938 \text{ \AA}$ $c = 16,341 \text{ \AA}$

Masse volumique calculée = $4,68 \text{ g/cm}^3$

Les atomes de cuivre sont distribués sur deux sites non-équivalents, ainsi que ceux de soufre. Cu1 possède une coordination triangulaire plane de soufre inhabituelle pour les composés de cuivre. Cu2 est en coordination tétraédrique. Les groupes Cu1S_3 et Cu2S_4 sont reliés par leurs sommets. S1 est en coordination trigonale bipyramidale de cuivre. S2 est en coordination tétragonale (3+1) de cuivre et de soufre et forme des liaisons S_2 similaires à celles trouvées dans la pyrite FeS_2 . Les longueurs de liaison moyennes sont $\text{Cu1-S} = 2,190 \text{ \AA}$, $\text{Cu2-S} = 2,312 \text{ \AA}$, $\text{S1-Cu} = 2,247 \text{ \AA}$, $\text{S2-Cu} = 2,305 \text{ \AA}$ et $\text{S2-S2} = 2,071 \text{ \AA}$. La structure de la covellite peut être décrite comme un empilement de couches le long de la direction c , contenant alternativement les groupes plans Cu1S_3 et des doubles couches formées par les tétraèdres Cu2S_4 .



Figure(III .1) la structure cristalline de covellite dans la phase haut-symétrie

Les atomes de Covellite sont localisés aux positions suivantes [5]:

Tableau (III.1) position d'atome de covelite

Atome	X	y	Z
Cu1	1/3	2/3	0.75
Cu2	1/3	2/3	0.107
S1	1/3	2/3	0.25
S2	0.0	0.0	0.06

Le tableau ((III.1)) regroupe les paramètres de maille a, c, de Covellite étudiés. Calcule par plusieurs méthodes

Tableau ((III.2)) valeurs des paramètres de la maille covellite

Méthode	A	c	Ref
Experimental1	3. 793	16.341	[3]

III.1.3 Le vulcanite CuTe

III.1. 3.a introduction

Le vulcanite ou tellure du cuivre et un rare mènèrai composé de deux atomes le cuivre Cu et le tellure Te. Le minerai a un lustre métallique et est un ombre vert ou bronze-jaune Il a une dureté entre 1 et 2 il a une structure orthorhombique

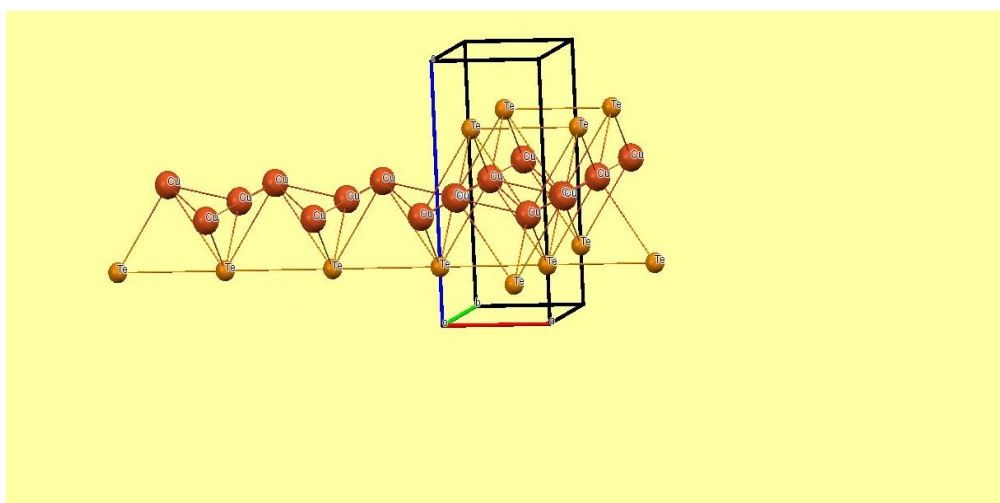
Il est nommé après la place d'il a découvrir en 1961 « the Mammoth Good Hope Mine in Vulcan, Gunnison County, Colorado, USA' . il y a encore des petit trace sont découvi au japan russie ,La Norvège et l arabie saoudite [6]



III.1.3 .3.b Structure des matériaux Vulcanite CuTe :

La vulcanite cristallise à température ambiante dans le système cristallin orthorhombique - Dipyramidal ($2/m \ 2/m \ 2/m$) le groupe d'espace est Pmmm, de groupe d'espace ($Z = 6$ unités formulaires par maille conventionnelle)[6]

Paramètres de la maille conventionnelle : $a = 3.16\text{\AA}$ $b = 4.08\text{\AA}$ $c = 6.93\text{\AA}$
($Z=2$)



Figure(III.4) la structure cristalline de Vulcanite CuTe

Les atomes de Vulcanite sont localisés aux positions suivantes [7]:

Tableau ((III.3) position d'atome de Vulcanite

Atome	X	Y	Z
Cu	0	0.5	0.449
Te	0	0	0.223

Le tableau ((III.4) regroupe les paramètres de maille a, b et c de Vulcanite étudiés. Calcule par plusieurs méthodes

Tableau ((III.4) valeurs des paramètres de la maille Vulcanite CuTe

méthode	a Å	b Å	c Å	Réf
Expremental1	3.10	4.02	6.86	[07]

III.2 introduction :

Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab-initio ont pour objectif principal la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solide dans des conditions de haute pression, Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effet ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux

Parmi ces méthodes ab-initio nous avons étudié les matériaux Cu(S,Te) dans leur structures d'équilibre à l'aide de la méthode FP-LMTO

III.3 Détails de calcul :

Nous utilisons le programme MSudio mindlab 5.0 qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LMTO .

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs de premiers principes basés sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LMTO qui utilise souvent soit l'approximation du gradient généralisé (GGA) [52] pour décrire le potentiel d'échange et corrélation, soit la LDA (Approximation de la Densité Locale). Nous avons jugé que c'est deux approximations ne sont pas à elles seules très efficaces pour rendre compte de la structure électronique de nos matériaux avec une grande précision.

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

Avant de se lancer dans des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrer qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de point k).

Nous présentons à titre d'exemple dans les figures(III.5) (III.6) l'énergie totale de CuS et CuTe en fonction du nombre de point (K_{point}) dans la première zone de Brillouin. Il apparait clairement que l'on parvient à une convergence sur l'énergie totale du système à partir nombre de point spéciaux « $k = 512$ ».

Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} pour les composés CuS, CuTe sont illustrées dans les tableaux(III.5).et (III.6)

Tableau (III.5) : Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} pour les composés CuS

Composé	Cu	S
R_{MT}	2.939	2.373

Tableau (III.6) : Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} pour les composés CuTe

Composé	Cu	Te
R_{MT}	2.187	2.673

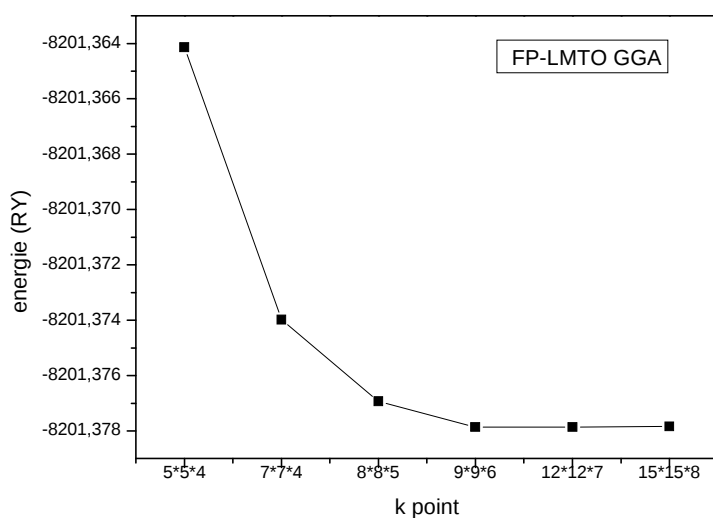


Figure (III.5) : Convergence de l'énergie totale du CuS en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.

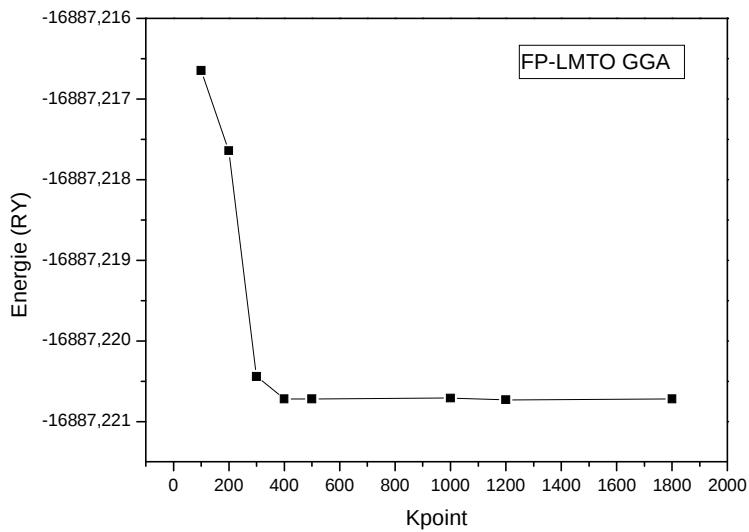


Figure (III.6) : Convergence de l'énergie totale du CuTe en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA

	K-points
Composé	FP-LMTO
CuS	$12*12*7=1008$
CuTe	$11*10*9=990$

Tableau (III.7) : Nombre de point k

Les approximations prises en compte dans ce travail lors de l'utilisation la méthode FP-LMTO est mentionnée ci-après.

III.4 Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle important, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LMTO, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par les approximations LDA et GGA, ce choix est motivé par un souci d'enrichissement de la base de données existante ; ce qui

permettra par la suite une étude comparative des performances de chacune des approximations.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales de CuS au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de c/a à volume constant *Figure (III.7)*. Par la suite, et a fin obtenir une structure stable pour ses composés.

Pour le CuTe car il a une structure orthorhombique pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de c/a à volume constant et par la suite il est nécessaire d'évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de b/a à volume constant.

Finalement on calcule l'énergie totale du système pour différentes valeurs de paramètre de volume du réseau de nos matériaux pour c/a et b/a constants *Figure (IV.4-6)*. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état de Murnaghan [9] (1944) qui est donnée par l'expression suivante :

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

Ou B_0 et B' sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a_0 correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de rigidité B est déterminé par l'équation :

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

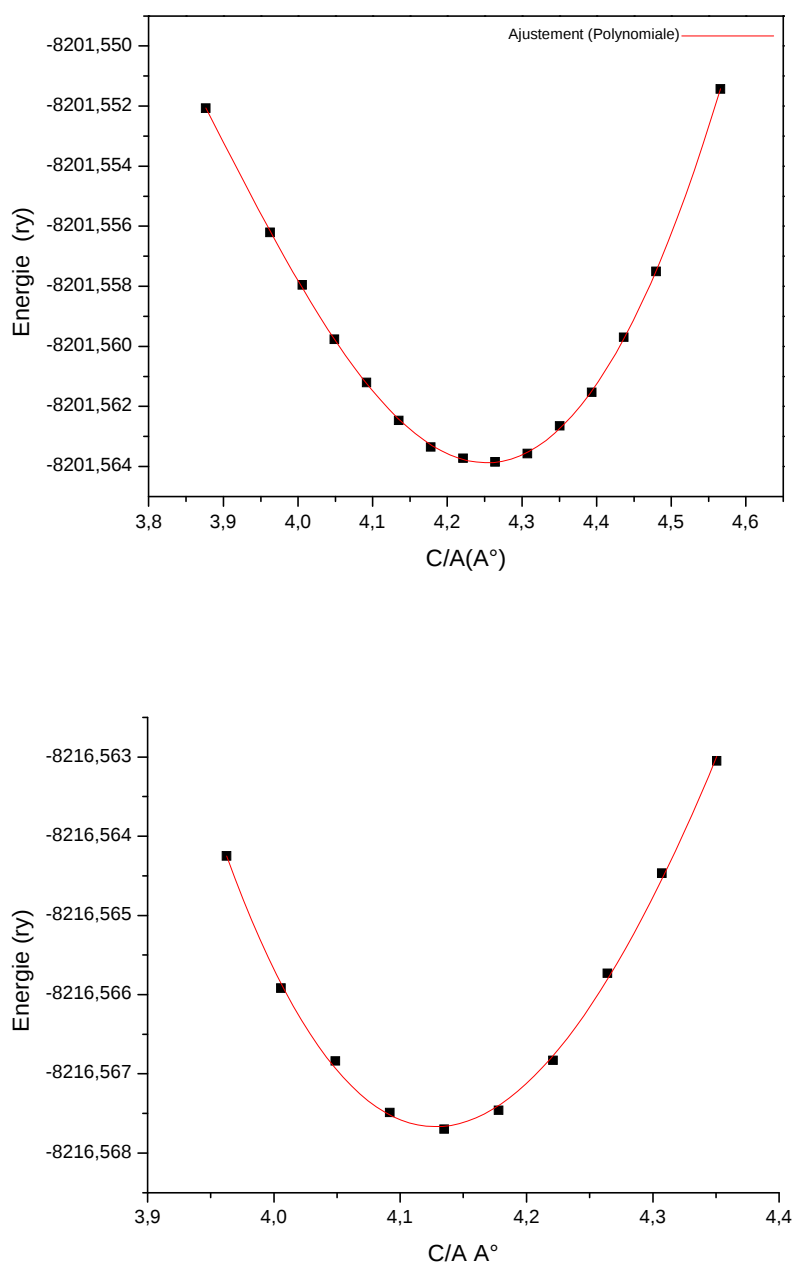


Figure (III.7) : variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé CuS avec la méthode FP-LMTO par les approximations LDA et GGA respectivement

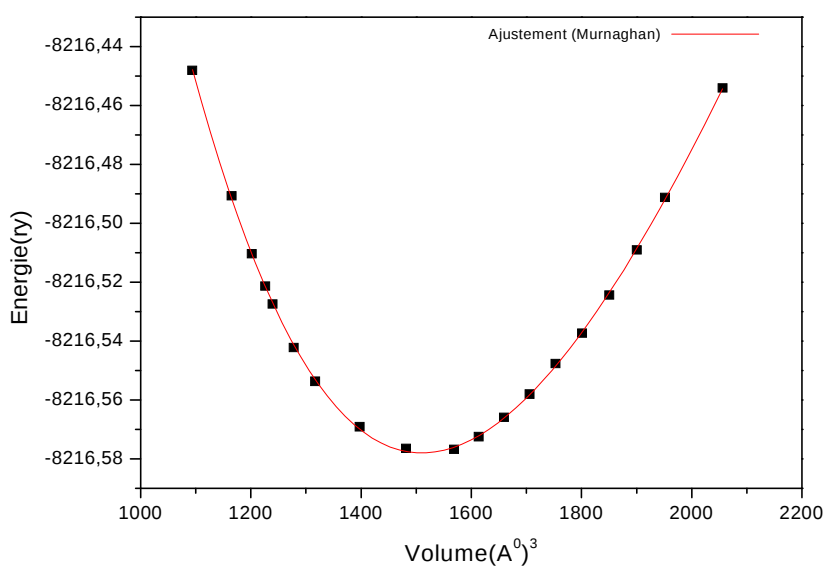
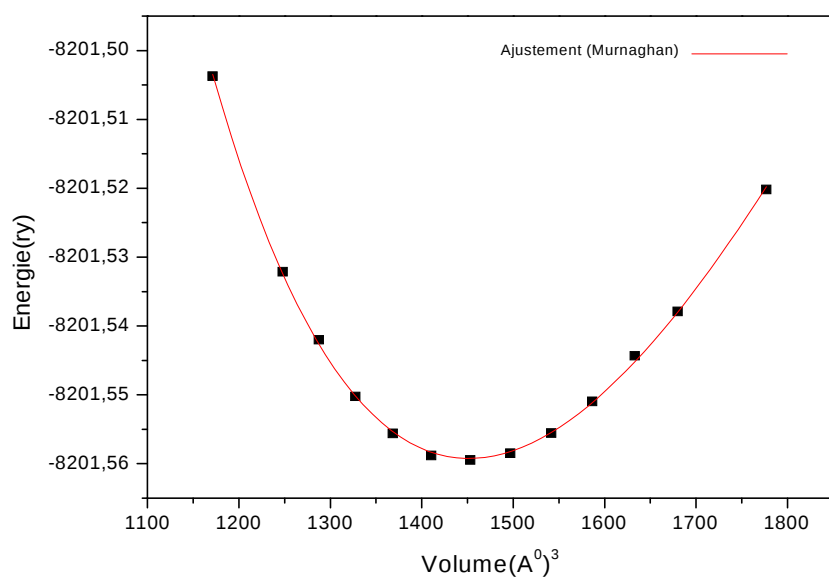


Figure (III.8): variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CuS avec la Méthode FP-LMTO par les approximations LDA et GGA respectivement

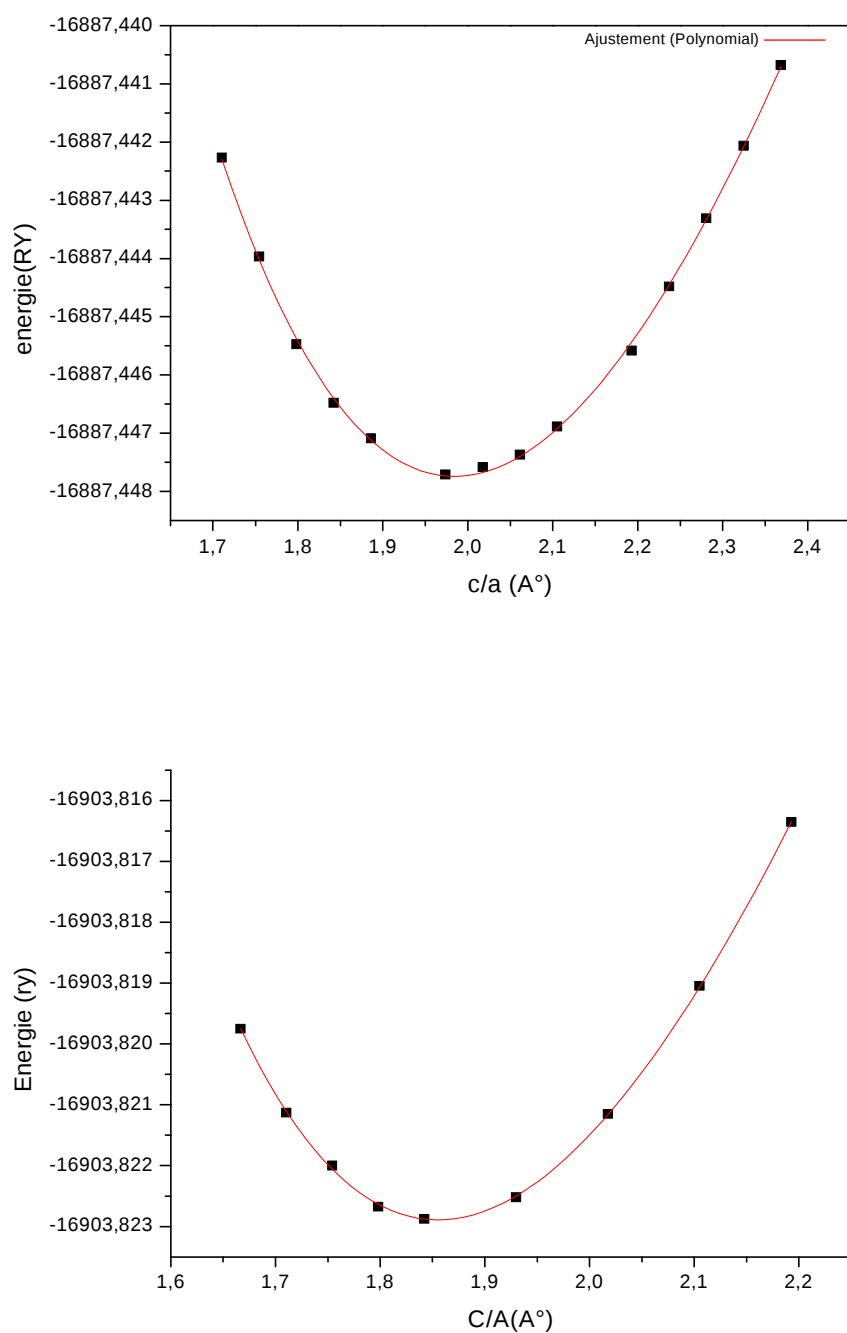


Figure (III.9) : variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé CuTe avec la méthode FP-LMTO par les approximation LDA et GGA respectivement

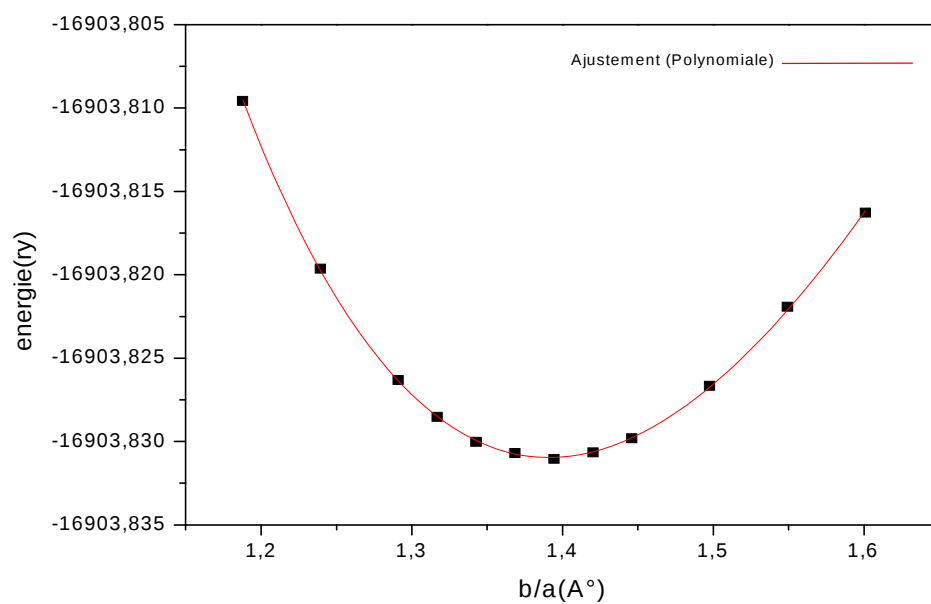
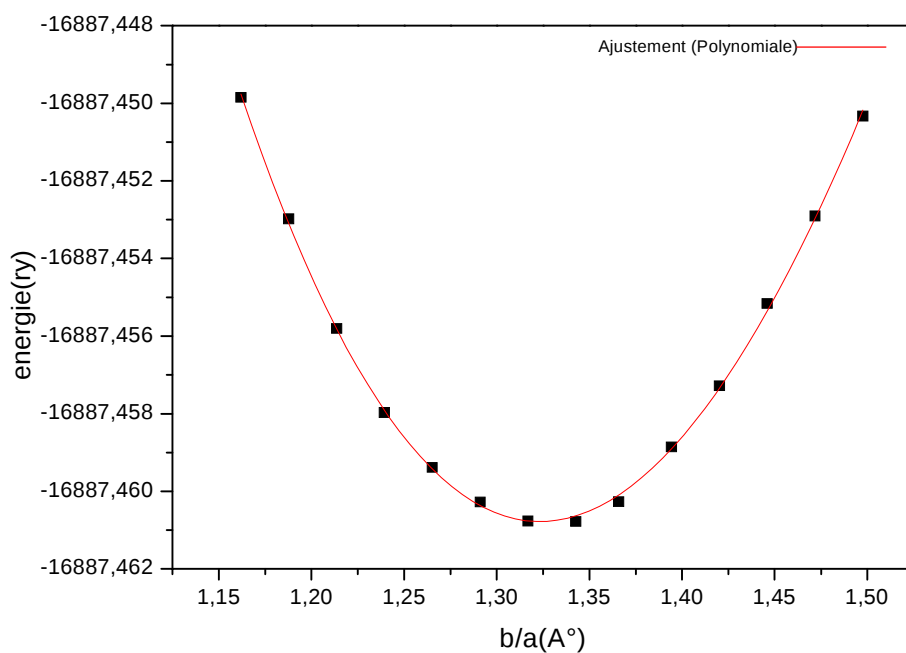


Figure (III.10) : variation de l'énergie totale en fonction du b/a du composé CuTe avec la méthode FP-LMTO par les approximation LDA et GGA respectivement

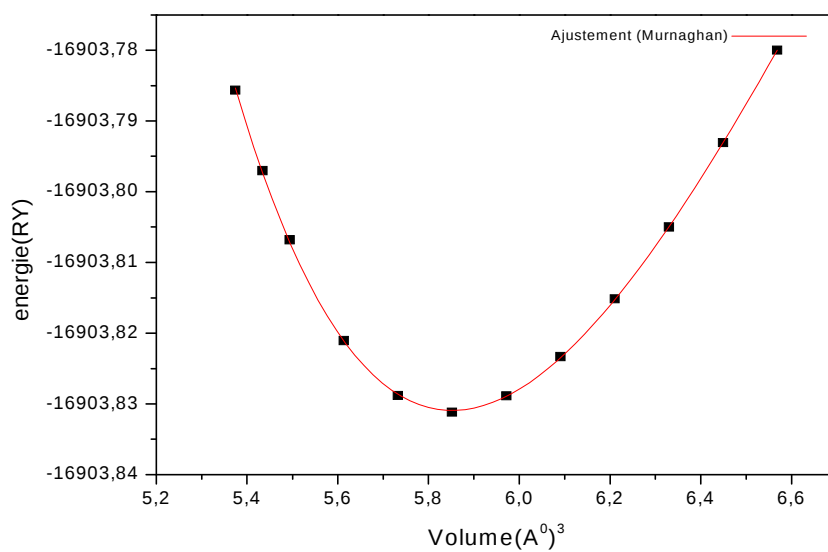
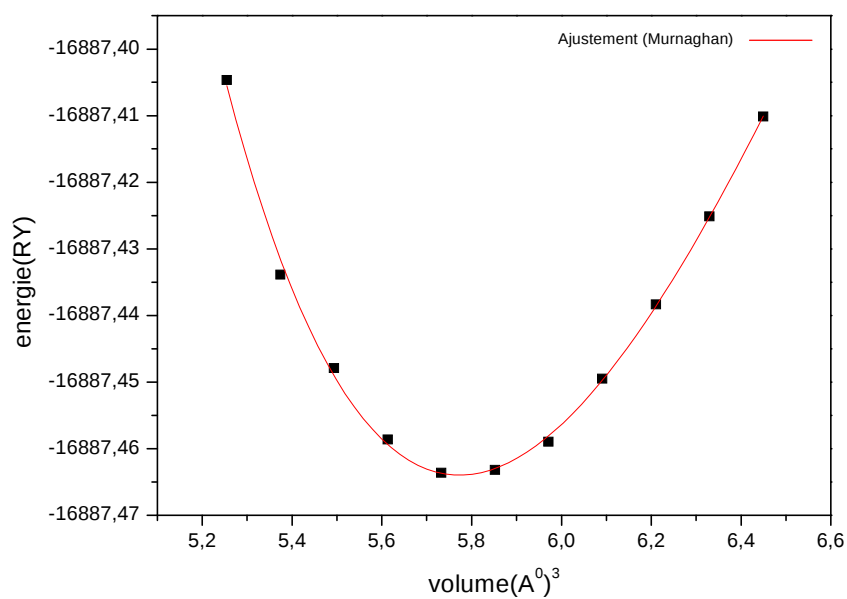


Figure (III.11): variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CuTe avec la Méthode FP-LMTO par les approximations LDA et GGA respectivement

Tableau (III.8) : Paramètre $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, b/a , c/a , des CuS et CuTe comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.

composés	Methode	Approximation	$a(\text{\AA})$	$b/a(\text{\AA})$	$c/a(\text{\AA})$
CuS	FP-LMTO	LDA	3.87	1.0	4.25236
	Notre calcul	GGA	3.97	1.0	4.12772
	Expérimentale		3.793[3]	1.0	4.3081
	FP-LAPW		3.807[2]	1.0	4.3330
CuTe	FP-LMTO	LDA	3.054	1.32332	1.98404
	Notre calcul	GGA	3.096	1.39091	1.85921
	Expérimentale1		3.10[7]	1.2967	2.2129
	Expérimentale2		3.15[8]	1.2984	2.206

III.5 Propriétés élastique**III.5.1.Coefficients élastiques**

Les propriétés des matériaux (CuS et CuTe) dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (gap).

Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore sujet de controverses et les différentes mesures donnent des résultats parfois très différents. La détermination des constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité.

Nous avons considéré les contraintes avec et sans la conservation du volume, parce que les contraintes avec conservation du volume seules ne peuvent pas fournir assez de contraintes pour déterminer les constants élastiques.

III.5.2 Matériaux à symétrie hexagonale

Pour un système Hexagonal il y'a cinq constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{31} , C_{44} Et C_{66} avec $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$. Le module de compressibilité B de ce système peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} , C_{13} et C_{33} . La condition pour la stabilité élastique est que [54]

$$C_{44} \geq 0$$

$$C_{11} - C_{12} \geq 0$$

$$C_{11} + C_{12} + C_{33} \pm \sqrt{(C_{11} + C_{12} + C_{33})^2 - 4((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)} \geq 0 \dots\dots(III.2)$$

$$C_{11} + C_{12} + C_{33} \geq 0$$

$$((C_{11} - C_{12})C_{33} - C_{13}^2) \geq 0$$

Pour calculer les coefficients élastiques on utilise les tenseurs de contrainte hexagonal qui transforme les vecteurs de réseau R en R' comme suit :

$$R' = \varepsilon R$$

Pour calculer C_{11} et C_{12} on utilise les tenseurs

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} \left(\frac{(1+\delta)}{(1-\delta)}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{(1-\delta)}{(1+\delta)}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \dots \dots \dots (III.2)$$

Où ε est la contrainte appliquée.

L'application de cette « petite » contrainte influe sur l'énergie totale au tout de l'énergie $E(0)$

$$E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\delta(\tau_1 + \tau_2) + V_0((C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)) \dots \dots \dots (III.3)$$

$$E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)) \dots \dots \dots (III.4)$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

On a : la formule après la courbe

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0)$$

b : c'est la pente.

Pour calculer C_{33} on utilise les tenseurs [53]

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix} \dots \dots \dots (III.5)$$

L'application de cette « petite » contrainte influe sur l'énergie totale au tout de
L'énergie E (0)

$$E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta(\tau_3) + V_0 \left(\left(C_{33} \frac{\delta^2}{2} \right) + O(\delta^3) \right) \dots \dots \dots (III. 6)$$

Le quatrième constante est C_{44} on applique la matrice [53]

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{pmatrix} \dots \dots \dots (III. 7)$$

L'application de cette « petite » contrainte influe sur l'énergie totale au tout de
L'énergie E (0)

$$E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta(\tau_5) + V_0 (2C_{55} \delta^2 + O(\delta^3)) \dots \dots \dots (III. 8)$$

Et enfin pour déterminé le coefficient C_{13} on utilise la matrice[53]

$$\begin{pmatrix} (1 + \delta)^{-1/3} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)^{-1/3} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{2/3} \end{pmatrix} \dots \dots \dots (III. 9)$$

L'application de cette « petite » contrainte influe sur l'énergie totale au tout de
L'énergie E (0)

$$E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left((C_{zz}) \frac{\delta^2}{9} + O(\delta^3) \right) \dots \dots \dots (III. 10)$$

Avec

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [54]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \dots \dots \dots (III. 11)$$

Une valeur unité indique que le solide est isotrope et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie.

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson σ qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Le module de compressibilité B donne la résistance à la fracture, On le calcule à partir des constantes élastiques par la relation[54]:

$$B = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right) \dots \dots \dots (III. 12)$$

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionicté. Il est obtenu à partir des constantes élastiques par la relation suivante[55]:

$$G = \left[C_{44} \left\{ C_{44} \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right\}^{1/2} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (III. 13)$$

III.5.3 Matériaux à symétrie orthorhombique

Pour un système orthorhombique il y a neuf constants élastique C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , et C_{23} donc il faut neuf matrices de tenseurs .ces matrices avec leur application influe sur l'énergie totale au tout de l'énergie E (0) sont respectivement comme Suits :

1- pour C_{11} C_{22} C_{33} [55 , 56]

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_1 \delta + \left(C_{11} \frac{\delta^2}{2} \right) \right) \dots \dots \dots (III. 14)$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_2 \delta + \left(C_{22} \frac{\delta^2}{2} \right) \right) \dots \dots \dots (III. 15)$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_3 \delta + \left(C_{33} \frac{\delta^2}{2} \right) \right) \dots \dots \dots (III. 16)$$

Pour déterminer C_{44} C_{55} C_{66} [55 , 56]

$$D_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \\ 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_4\delta + (2C_{44}\delta^2)).. (III. 17)$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_5\delta + (2C_{55}\delta^2)).. (III. 18)$$

$$D_6 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_6\delta + (2C_{66}\delta^2)).. (III. 19)$$

Pour déterminer C_{12} C_{13} et C_{23} [55 , 56]

$$D_7 = \begin{pmatrix} \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left((\tau_1 - \tau_2)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\delta^2 \right) \dots\dots\dots (III. 20)$$

$$D_8 = \begin{pmatrix} \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left((\tau_1 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})\delta^2 \right) \dots\dots\dots (III. 21)$$

$$D_9 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix} \quad E(V_0, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left((\tau_2 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})\delta^2 \right)$$

Avec E (0) est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

On a : la formule après la courbe

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0)$$

b : c'est la pente.

Pour un cristal orthorhombique le module de compressibilité B est donné par[56]:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \dots \dots \dots (III.23)$$

C₁₁, C₂₂, C₃₃, C₄₄, C₅₅, C₆₆, C₁₂, C₁₃ et C₂₃ forment l'ensemble complet des constantes pour un système orthorhombique,

et le module de cisaillement G, le module de Young E et le rapport de poisson ν peuvent être dérivés à partir des relations suivantes[56]: :

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \dots \dots \dots (III.24)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \dots \dots \dots (III.25)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \dots \dots \dots (III.26)$$

Les figures (III-20→ III-24) représente la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour le matériau CuS, dans la structure (hexagonal) pour les constantes élastiques C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₃ et C₄₄ pour cela, on a utilisé l'approximation de la GGA.

Nous avons refait nos calculs sous différentes valeurs de la contrainte. Nous avons alors déterminé les constantes élastiques de ces derniers des composés.

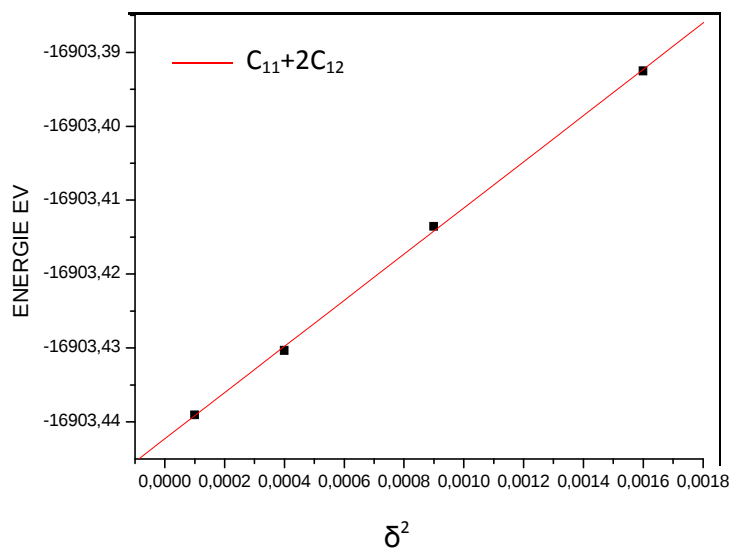


Figure (III.10) : La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{11}+2C_{12})$ utilisant GGA.

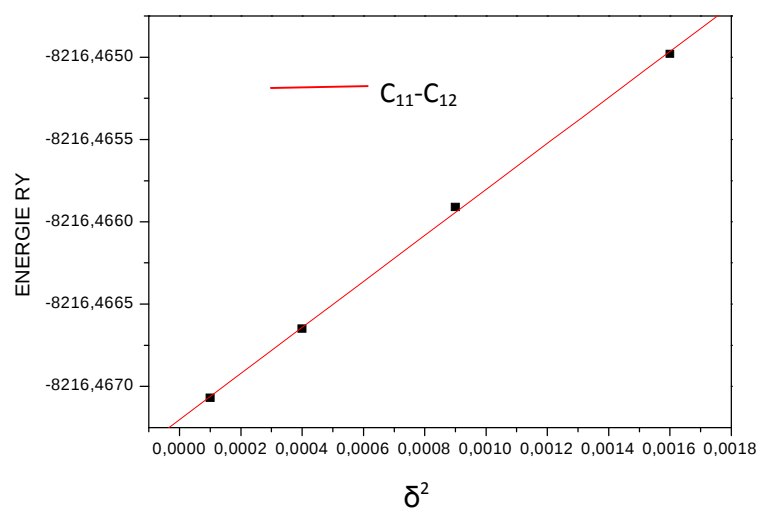


Figure (III.11): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{11}-C_{12})$ utilisant GGA.

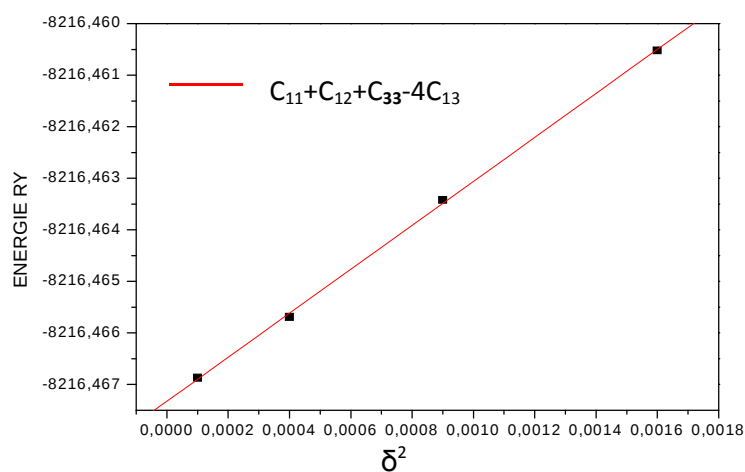


Figure (III.12) La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{11}+C_{12}+C_{33}-4C_{13})$ utilisant GGA.

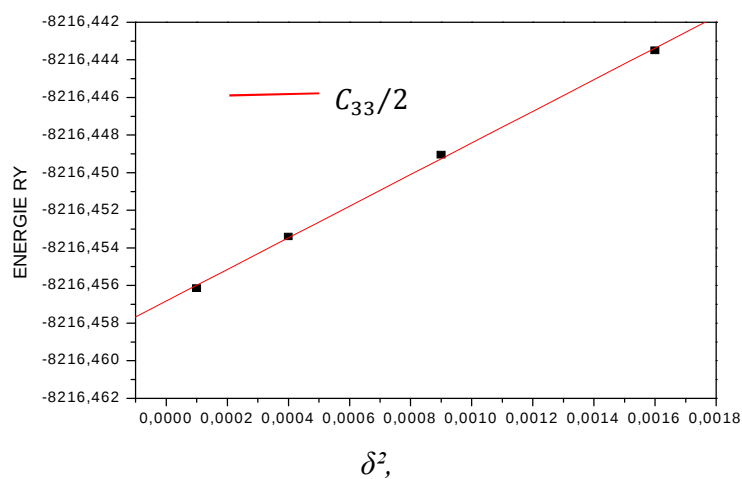


Figure (III.13): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(C_{33}/2)$ utilisant GGA.

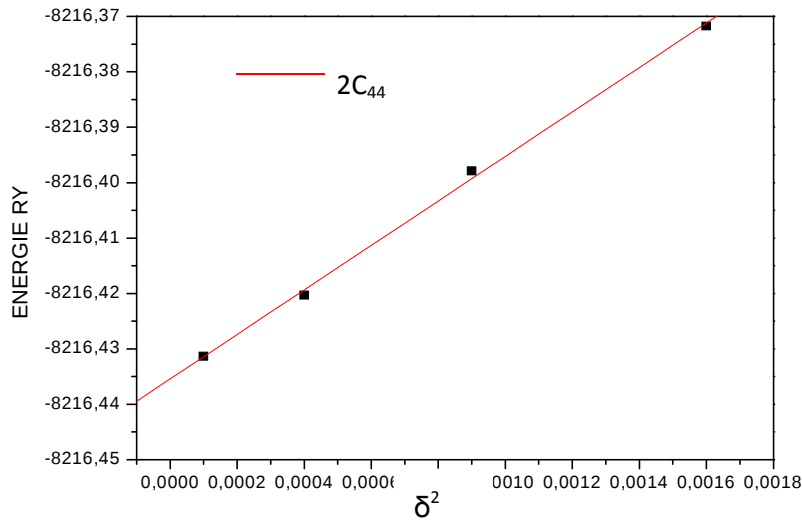


Figure (III.14): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuS. Application au calcul de $(2C_{44})$ utilisant GGA.

Les figures (III-15→ III-23) représente la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour le matériau CuTe, dans la structure (Orthorhombique) pour les constantes élastiques $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$ et C_{23} pour cela, on a utilisé l'approximation de la GGA.

Nous avons refait nos calculs sous différentes valeurs de la contrainte. Nous avons alors déterminé les constantes élastiques de ces derniers des composés.

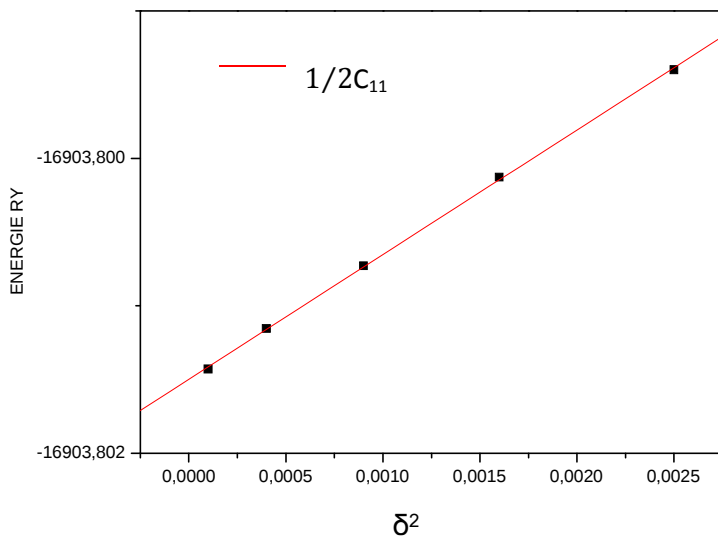


Figure (III.15): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(1/2C_{11})$ utilisant GGA.

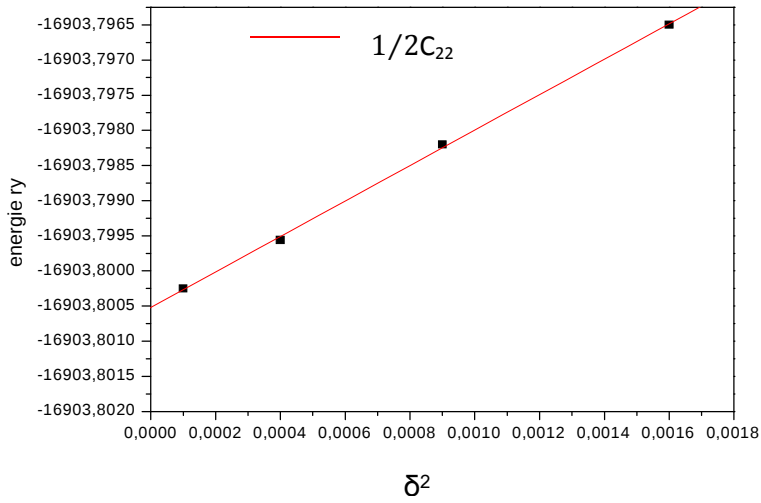


Figure (III.16): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(1/2C_{22})$ utilisant

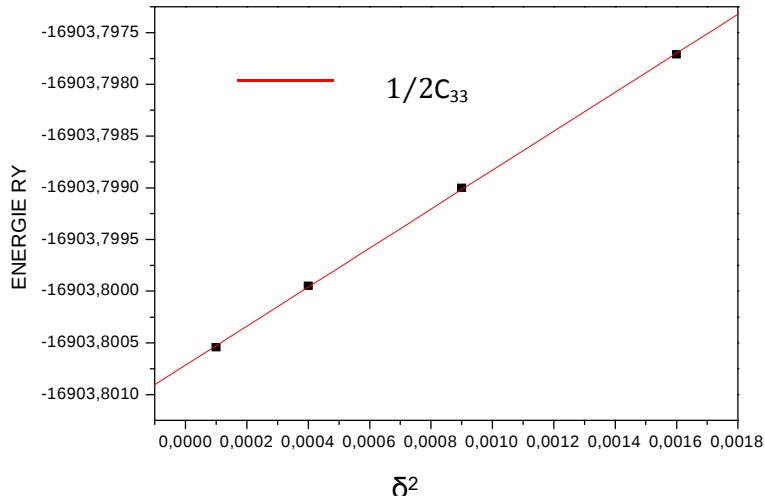


Figure (III.17): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(1/2C_{33})$ utilisant GGA.

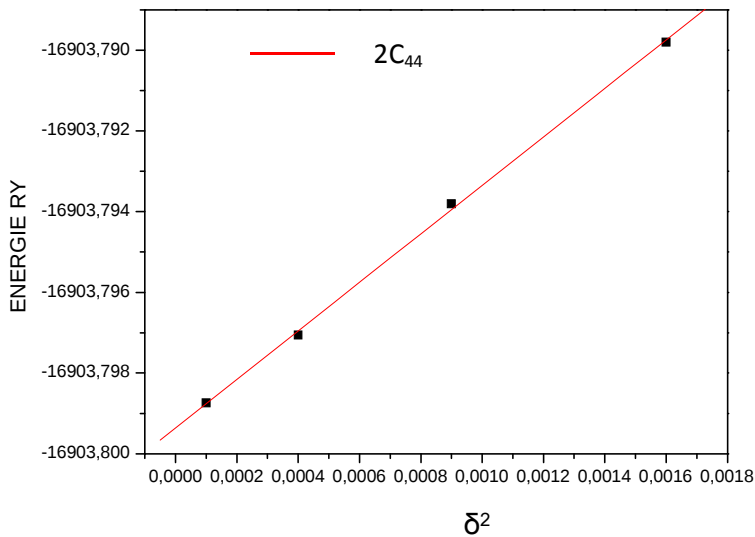


Figure (III.18): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(2C_{44})$ utilisant GGA.

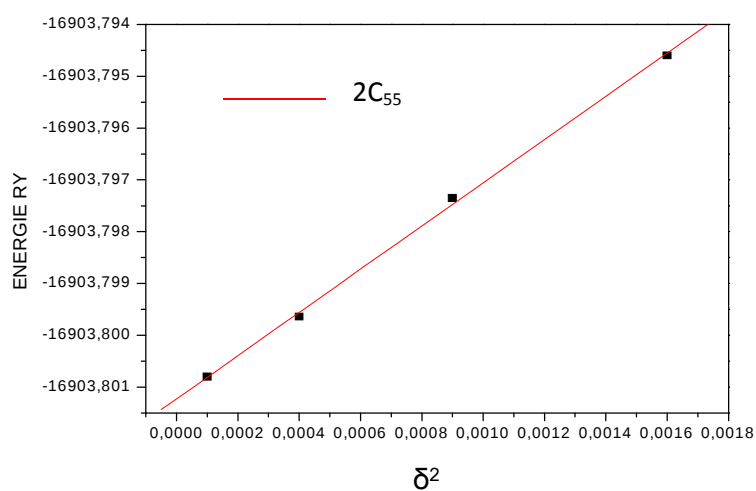


Figure (III.19): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de ($2C_{55}$) utilisant GGA.

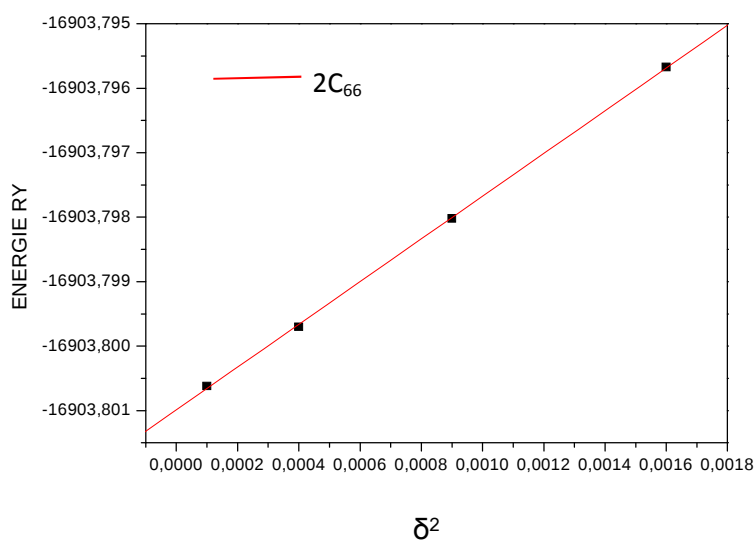


Figure (III.20): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de ($2C_{66}$) utilisant GGA.

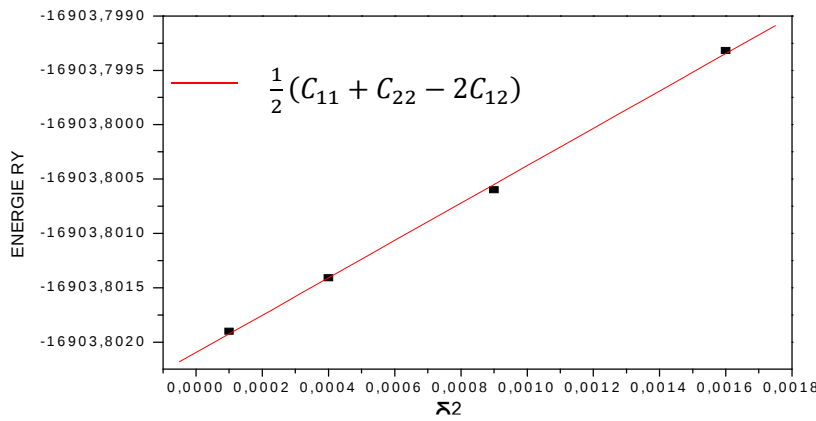


Figure (III.21): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}))$ utilisant GGA.

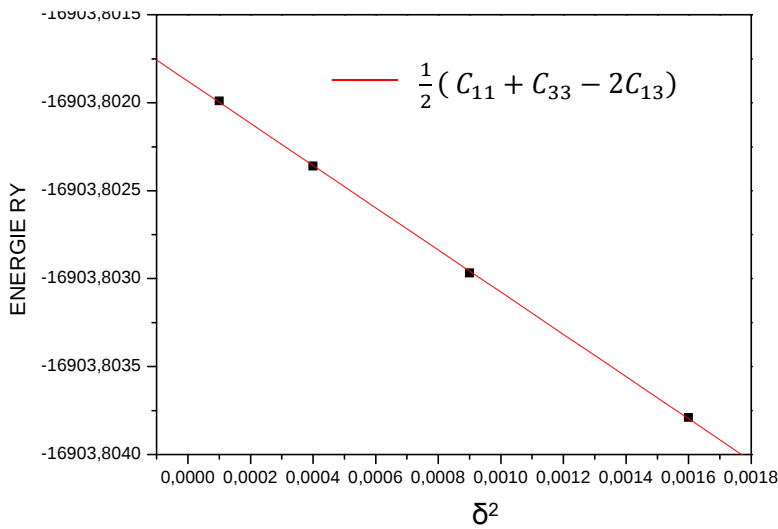


Figure (III.22): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(\frac{1}{2}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}))$ utilisant GGA.

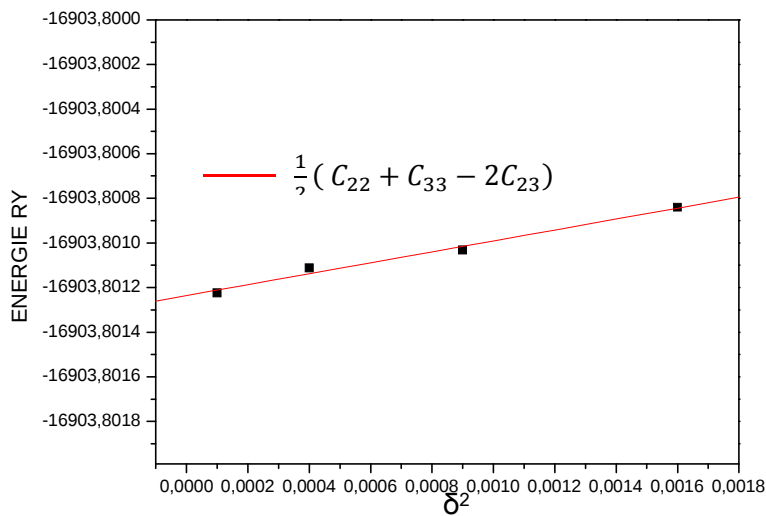


Figure (III.23): La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour CuTe Application au calcul de $(\frac{1}{2}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}))$ utilisant GGA.

MATERIE UX	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃	B	E	G	Y	A	B/G
CuS	11.73		16.81	20.08			9.75	12.60		12.24	2.24	9.461	0.13	20.28	1, 29
CuTe	1.669	5.04	3.76	3.00	2.085	1.65	1.646	3.91	4.16	3.322	3.675	1.397	0.31	1.93	2.37

Tableau (III .9) : Les constantes élastiques C₁₁,C₂₂ C₃₃ C₅₅ C₆₆ C₁₃ C₂₃ C₁₂ , C₄₄ (en GPa), le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa) et le coefficient de poisson ν , ainsi que le coefficient A et le rapport B/G.

D'après le tableau (III.9) on voit clairement que le coefficient A est proche de l'unité pour ce qui nous permet de dire que ce composé est un matériau isotrope. Du point de vue de la ductilité et de la fragilité, le rapport B/G pour notre matériaux est inférieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile (fragile < 1.75 < ductile)[54], ce qui classifie nos composés comme CuS matériaux fragiles et CuTe matériaux ductile .

La condition sur les critères de stabilité mécanique de cette structure pour nos matériaux est satisfaite d'après les relations suivantes [54] : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ et, ce qui reflète la stabilité de nos matériaux dans cette structure contre les déformations élastiques. L'ensemble des résultats concernant les constantes élastiques (C₁₁-C₁₂ et C₄₄), le module Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie (A), le rapport B/G sont énumérés dans le tableau (III.11) ci-dessus.

III.6 Propriétés électroniques

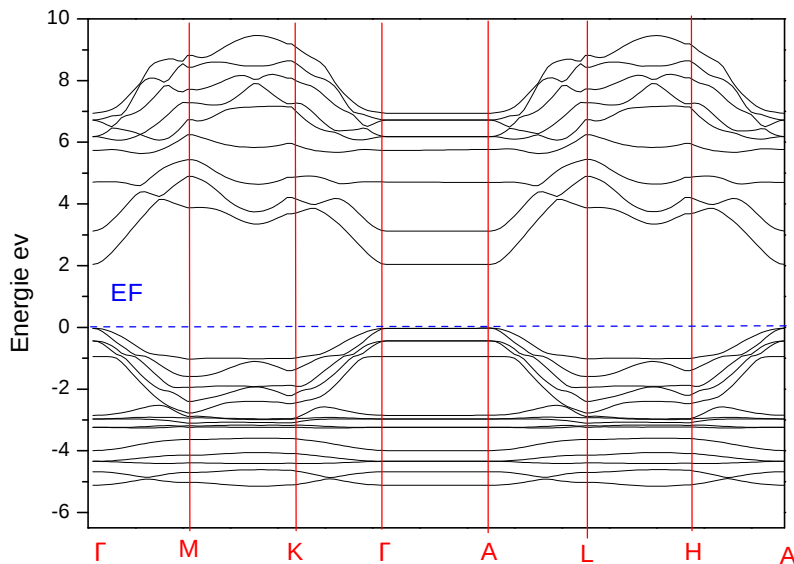
III. 6 .1 Structure de bandes d'énergie :

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.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal, et conducteur.

Nous avons calculé les bandes d'énergie des matériaux CuS, CuTe, en utilisant la méthode FP-LMTO. La topologie des structure de bandes est la même dans les deux cas de figures.



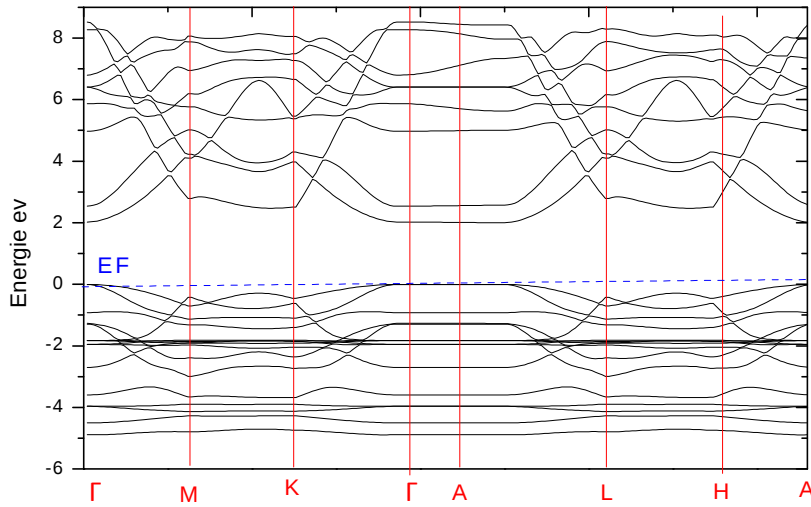


Figure (III.24) : structure de bande de CuS obtenue par les approximations LDA et GGA respectivement.

pour les CuS la calculation des bandes d'énergie montre que il y a s trois ensembles de bandes presque paraboliques, chaque fois se dégènèrent au point A et on remarque que le maximum de la bande de valence dans le poins Γ meme on remarque que le minimum de la bande de conduction et encore dans le point Γ donc c'est un gap d'énergie direct

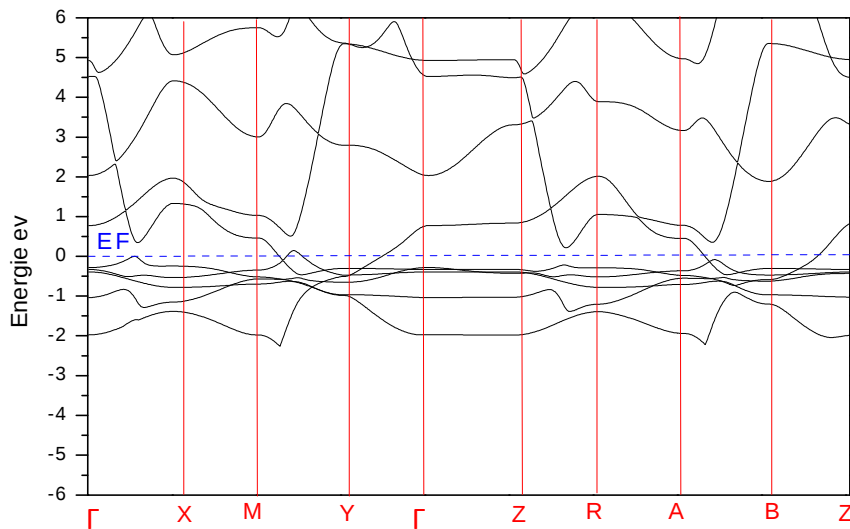


Figure (III.25) : structure de bande de CuTe obtenue par l'approximation GGA

pour le CuTe la calculation la structure de bande d'énergie par l'approximation GGA montre que il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, donc pour calculer la structure des bandes en utilise l'approximation LDA+U.

III.6.1.a Calcul par l'approche LDA+U

La fonctionnelle d'échange et de corrélation étant construite sur un modèle de gaz d'électrons homogène, cette approximation n'introduit donc par définition que de faibles couplages. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard[40]ou d'impureté d'Anderson[42] par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de Coulomb U entre électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer

la nature localisée ou non d'un électron.

La méthode LDA+ U présentée dans cette partie s'avère être une combinaison de l'approximation LDA et de ce type de modèle : une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales d dans le cas qui nous intéresse. Dans les systèmes faiblement corrélés, en utilisant l'approximation LSDA, le potentiel pris en compte est un potentiel moyen des orbitales indépendant (potentiel à un électron). Cette approximation peut être raisonnable dans de tels systèmes. Dans le modèle proposé par Hubbard [40] le cas de ce type de système est un cas extrême qui correspond à la situation où la répulsion de coulomb tend vers zéro.

En fait, la méthode LDA+ U [41] a été initialement proposée pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Dans le modèle d'Anderson [42] les électrons sont traités en deux sous-systèmes, un premier sous-système qui considère que les électrons d ou f sont localisés, alors que le deuxième sous-système considère que les électrons sont délocalisés. Dans le premier sous-système, les électrons $d-d$ ou $f-f$ sont décrits par un terme d'énergie U qui correspond au terme introduit par Hubbard :

$$\frac{1}{2}U = \sum_{i \neq j} n_i n_j \dots \dots \dots (III. 27)$$

Où n_i est probabilité d'occupation des états d ou f au lieu du terme relatif à l'approximation de LSDA

$$E = \frac{UN(N-1)}{2} \dots \dots \dots (III. 28)$$

Ensuite, une nouvelle énergie fonctionnelle peut être écrite comme :

$$n_i E^{LSDA+U} = E^{LSDA} = \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \dots \dots \dots (III. 29)$$

Et les énergies des orbitales i sont donnés par :

$$\varepsilon_i^{LSDA+U} = \frac{\partial E^{LSDA+U}}{\partial n_i} = \varepsilon_i^{LSDA} + U \left(\frac{1}{2} + n_i \right) \dots \dots \dots (III. 30)$$

Cette nouvelle formulation divise les énergies des orbitales des électrons localisés n_i par U reproduisant ainsi la physique qualitativement correcte pour les systèmes fortement corrélés [43]. L'analyse ci-dessus est cependant, seulement un aperçu simplifié. Il est à noter qu'une formulation invariante par rotation de la fonctionnelle LSDA+U est donnée par :

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA} + U \left(\frac{U-J}{2} \right) \sum_{\sigma} [tr \rho^{\sigma} - tr(\rho_{\uparrow}^{\sigma} \rho_{\downarrow}^{\sigma})] \dots \dots \dots (III. 31)$$

Où σ est le spin, U est le paramètre Hubbard U et J est paramètre d'échange J . Comme nous l'avons dit auparavant, en pratique les paramètres U et J peuvent être pris comme paramètres ajustables.

Ces paramètres sont donnés pour chaque type d'électron par l'expression suivante :

Electrons d : $U = F0$, $J = (F2 + F4) / 14$, et $F4 / F2 \sim 0,625$ [53]

Electrons f : $J = (286F2 + 195F4 + 250F6) / 6435$ et $F6 / F2 = 0.448$ [54]

III.6.1.b Structure de bandes

Comme l'avons déjà signalé, l'approximation GGA n'était pas suffisante pour décrire très correctement la structure électronique des Heusler à base Cu contenant Te. C'est pourquoi, nous avons mis à profit la méthode LDA+U.

Dans la méthode LDA + U, trois paramètres d'entrée sont nécessaires pour les électrons de l'orbitale 3d du cuivre Cu : ce sont les intégrales de Slater F0, F2 et F4 [44]. Ces intégrales sont directement reliées à l'interaction de Coulomb sur le site (U) et à l'interaction d'échange (J) sur le site considéré, par [53] :

$$U = F_0, J = (F_2 + F_4)/14 \text{ et } F_4/F_2 \sim 0,625.$$

Ensuite, nous avons testé plusieurs valeurs de U de 0,5 eV à 5,5 eV par pas de 0,5 eV et de J de 0,1 à 0,9 eV par pas de 0,05 eV afin d'optimiser le meilleur couple (U,J) pour chacun des 3 composés.

C'est ainsi que nous avons trouvé (U=0.5 eV, J=0.20 eV) pour Cu. Ces valeurs de U et J donnent un état fondamental plus bas et un moment magnétique très proche de celui trouvé expérimentalement.

le maximum de la bande de valence dans le point Γ et le minimum de la bande de conduction et encore dans le point Γ donc c'est un gap d'énergie direct. On observe que il y a une

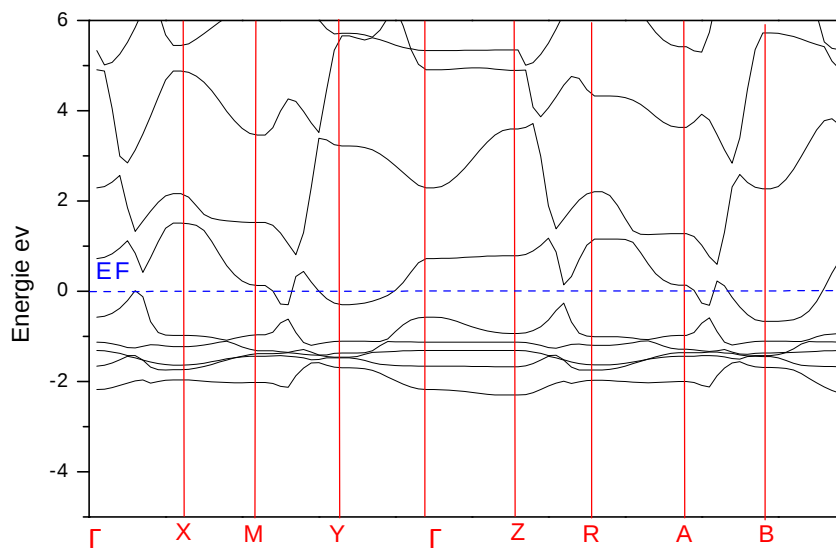


Figure (III.26) : structure de bande de CuTe obtenue par l'approximation LDA+U

Les énergies de gap et les largeurs de bandes de valences calculées pour ces composés sont consignées dans le tableau (III.10), accompagnées de résultats théoriques disponibles.

Tableau (III.10) : énergie de gap et largeur de la bande de valence (UVBW) de CuS et CuTe

Composée	Méthodes	Energie de gap
CuS	FP-LMTO	1,98
	Théorie	1 ,65[2]
	Exp	1.98 to 2.34[58]
CuTe	FP-LMTO	0.4
	exp	-

III.6.2 Densité d'états (Dos) :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux[45]. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états.

A partir des figures (III.14)(III.15), il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par des gaps pour les composés CuS

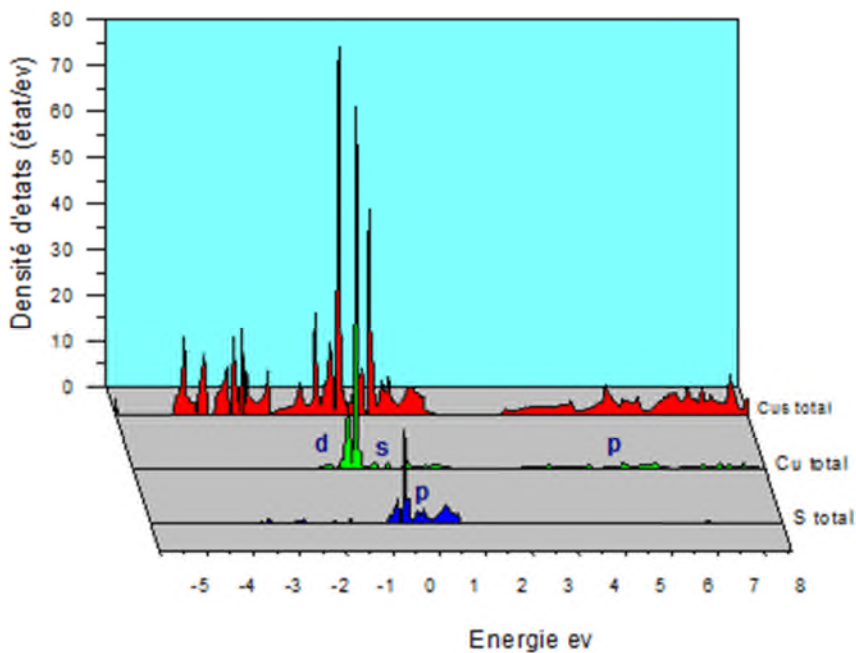


Figure (III.27) : Densité d'états totale et partielle du composé CuS

Pour le CuS , la première région est localisée à environ -4.8 eV et -2, 2 eV au-dessous du niveau de Fermi. Cette région est dominée principalement par les états 'p' de S. la deuxième région à environ -2.1 et 1.2 est composée entièrement des états 'd' du cuivre avec un petit hybride avec l'état p du soufre. Juste au-dessus de cette bande, on trouve une autre région entre 2,029 eV et 8 eV est dominée principalement par les états 'P' de cuivre. Au-dessous du niveau de Fermi, les bandes de valences sont dominées par les états 's' et 'p' du Cuivre et les états 'd' du soufre avec une faible hybridation $p-d$. Ceci indique le fort comportement covalent entre les atomes de cuivre et de soufre. Les bandes de conduction sont dominées essentiellement par les états 'd' du cuivre 1 et cuivre

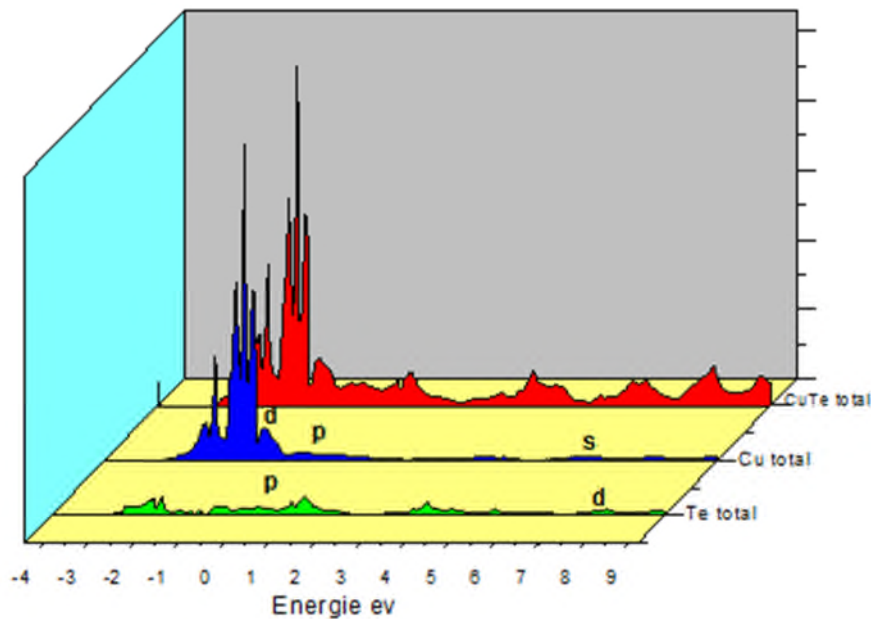


Figure (III.28) : *Densité d'états totale et partielle du composé CuTe*

Pour le CuTe , la première région est localisée à environ -3 eV et -0.5 eV est dominée principalement par les états 'd' de cuivre. et du contributeur fortement. Au-dessous du niveau de Fermi. Pour la région entre -0,6 eV et 2,8 On trouve une forte hybridation entre l'états 'p' du Tellure et l'état p du cuivre Ceci indique le fort comportement covalent entre les atomes du tellure et le Cuivre. les bandes de

valences sont dominées par les états 'd' et p du Tellure et les états 's' de Cuivre avec une faible hybridation p-d.. Les bandes de conduction sont dominées essentiellement par les états 'd' du cuivre.

III.6 .3 Densité de charge :

L'ionicté qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas des matériaux CuS et CuTe, nous avons calculé les densités de charge de valence totales dans le plan le plus dense (110).

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace [46]:

$$\rho(r) = e|\Psi(r)|^2 \quad (III.32)$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous

les états électronique k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi(r)_{nk}|^2 \quad (III.33)$$

Les Figures (III.16) et (III.17) représentent les contours des densités de charge de valence totales pour le plan [110] du CuS et CuTe

Le contour de la densité de charge pour chacun des deux composés montre que la charge est concentrée autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles. Les distributions de charge indiquent un caractère ionique très marqué entre Cu-S et Cu-Te.

Ce caractère est accompagné par un transfert de charge d'un atome vers l'autre. Ce transfert de charge augmente avec l'augmentation de la différence d'électronégativité d'une part et la distance entre eux d'autre part.

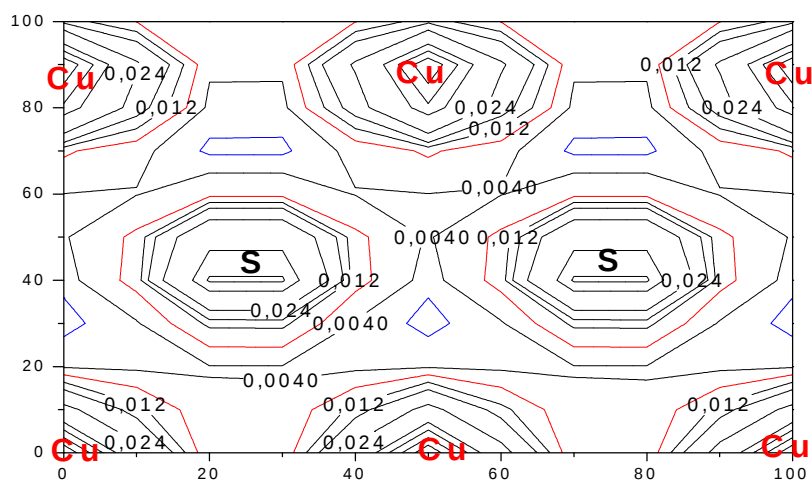


Figure (III.29) : Contours des densités de charge du composé CuS dans le plan (110).

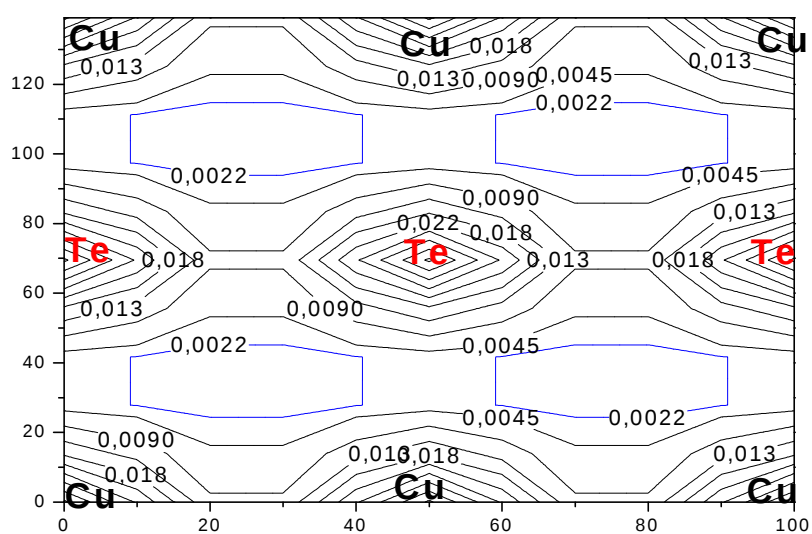


Figure (III.30) : Contours des densités de charge du composé CuTe dans le plan (110).

III. 7 Propriétés optiques :

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ [47] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \dots \dots \dots (III. 34)$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [48]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi h m^2 \omega^2} \int d^3 k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \dots (III. 35)$$

Dans cette équation, e est la charge de l'électron et m sa masse, Ω est le volume du cristal et $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi. $|kn\rangle$ Est la fonction d'onde du cristal considéré, correspondant à la même valeur propre de k et p (spin).

La sommation au-dessus de la zone de Brillouin dans l'équation ci-dessus est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [49]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [50].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [51] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots \dots \dots (III. 36)$$

L'indice de réfraction est obtenue directement par :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (III. 37)$$

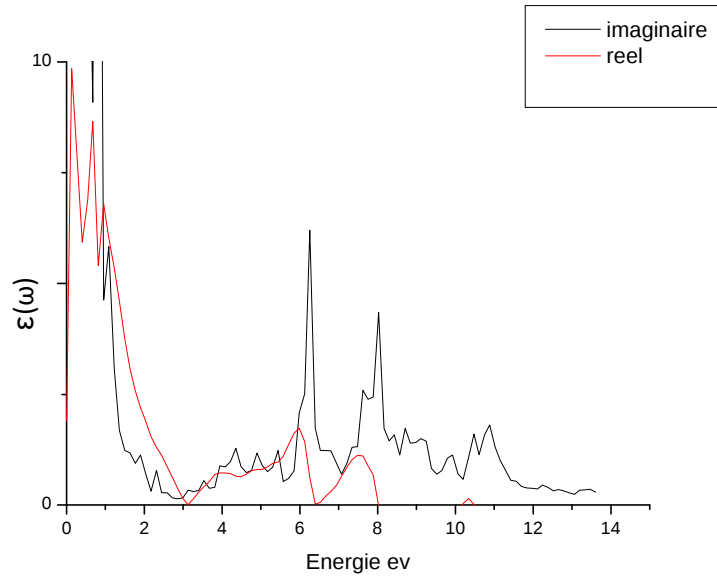


Figure (III.31) : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuS

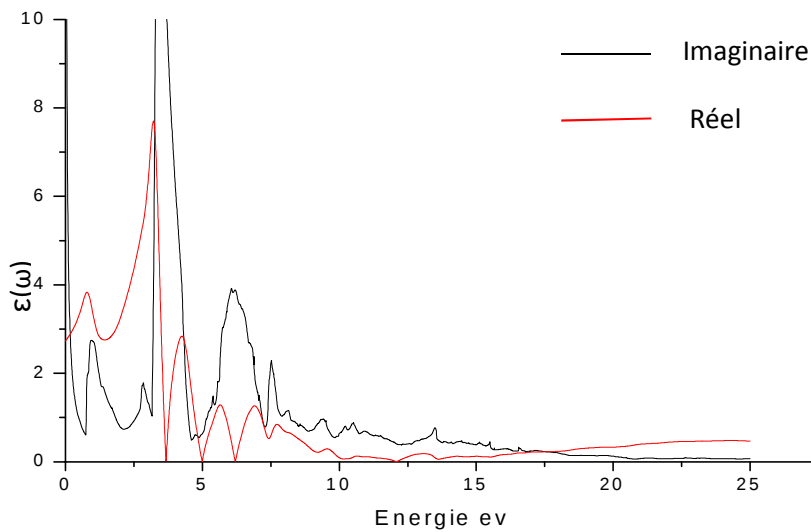


Figure (III.32) : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuTe

En utilisant les structures de bandes calculées, il sera intéressant d'identifier les transitions inter bandes qui sont responsables de la structure de $\epsilon_2(\omega)$. Notre analyse du spectre d'absorption montre que ; l'énergie de seuil de la fonction diélectrique se trouve, respectivement, aux environs de 0.14 , 1,08 eV pour CuS et de 2 ,8 et 3.6 pour CuTe . Ces point sont les énergies pour la constante diélectrique

statique $\epsilon_1(0)$ est donnée par la limite inférieure de $\epsilon_1(\omega)$. Notez que nous ne tenons pas compte de la contribution des phonons à l'effet écran diélectrique optique calculée à pression normale pour CuS, et CuTe respectivement.

Tableau (III.11) : *indice de réfraction et constantes diélectrique statiques des composées CuS et CuTe*

<i>Composée</i>	<i>Indice de réfraction n</i>	<i>$\epsilon(0)$</i>
<i>CuS</i>	<i>1.23</i>	<i>1.896264</i>
<i>CuTe</i>	<i>2,70</i>	<i>6,02026</i>

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des matériaux à base de Cuivre (Cu) et notamment CuTe et CuS. Ce dernier a un intérêt technologique bien particulier dans les applications de cellules solaires. Cette étude est réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Mstudio Mindlab, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé les approximations du gradient généralisée (GGA) et approximation de densité locale (LDA).

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

1- Les propriétés structurales

telles que les paramètres de maille, (a, b et c), module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

2- les propriétés élastiques :

Toutes les constantes élastiques sont calculées tout en vérifiant les critères de stabilité mécanique pour nos composés.

On voit clairement que nos résultats sont en très bon accord avec ceux calculés ou bien mesurés antérieurement.

À partir des valeurs des constantes élastiques obtenues, les matériaux sont classifiés comme des matériaux isotropes, fragiles pour CuS et ductiles pour le matériau CuTe.

3- Propriété électronique :

Les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de haute symétrie Γ de 0.1 eV pour le CuS et au point de haute symétrie Γ de 0.1 eV pour CuTe.

Pour la densité d'état, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes et nous avons montré la nature de la liaison de nos composés à l'aide de la densité de charge pour le plan [110]. Nous avons conclu également que les liaisons dans les composés sont de type mixte (*Covalent - ionique*).

4- Propriétés optiques :

Nous avons calculés la fonction diélectrique avec l'approche GGA, afin d'identifier les transitions optiques.

D'une façon générale, nous avons trouvé de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées. L'approximation GGA de la méthode FP-LMTO semble très adaptée pour l'étude des matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864
- [2] I.I. Mazin Code 6390, Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375, USA
- [3] American Mineralogist, Volume 61, pages 996-1000, 1976
- [4] ICSD No. 41 911 ; (en) H. T. Evans et J. A. Konnert, « Crystal structure
- [5] Takeuchi Y, Kudoh Y, Sato G Zeitschrift fur Kristallographie 173 (1985) 119-128
(American Mineralogist crystal structure data base)
- [6]] <http://www.mindat.org/min-4213.html>
- [7] Baranova R V, Pinsker Z G Soviet Physics - Crystallography 9 (1964) 83-85
- [8] Cameron, E.N. and I.M. Threadgold (1961) Vulcanite, a new copper telluride from Colorado, with notes on certain associated minerals. Amer. Mineral., 46, 258–268
- [9] F.D Murnaghan, proc , Natl .Acad.Sci.USA ,30 ,5390(1944)
- [10] H J Gotsist, A C Barnests and P Stranget t Physics Department, Kcele University, Kcele, **StaB STS** 5BG, UK \$ Neutmn Division, Rutherford-Appleton Laboratow, Chillon, Didmt, **Oxon OX11 OQX**. UK 1992
- [11] Berry L G American Mineralogist 39 (1954) 504-509
- [12] Takeuchi Y, Kudoh Y, Sato G Zeitschrift fur Kristallographie 173 (1985) 119-128
- [13] Viorel BALAN Doctorat de l'Universit'e Sciences et Techniques du Languedoc – Montpellier II (Verres chalcogénures pour l'optique intégrée) (2003)
- [14] D. M. Trung, Elaboration de Cellules Solaires Photovoltaïques à Base de Polymères Conjugues,
- [15] http://eer2008.in2p3.fr/TALKS/Guillemoles_%20JF.pdf
- [16] M. Ouled Ali, Propriétés Optoélectroniques du Semi-conducteur Cu (In, Ga) Se2Appliquée aux Cellules Photovoltaïques, Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie (2011).
- [17] W. Kohn and L.J. Sham 'Self-Consistent Equations Including Exchange
- [16] A. Steane ' Quantum computing' Rep. on Prog. in Phys. 61, 117 (1998).
- [18] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [19] L.F.Mattheiss,phys.rev,Lett.58,1028-1030,(1987).

- [20] O.K.Andersen,PRB 12,3060,(1975).
- [21] J.S.Slater,phys.rev,B12,3060,(1937).
- [22] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [23] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937) .
- [24] D.Brust and Liu ,phys.154,(1967).
- [25] G.Weis,phys.rev.154,50,(1966).
- [26] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [27] S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [28] G.Bastared. phys.rev ,B30,5693,(1981).
- [29] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [30] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [31] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [32] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [33] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [34] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [35] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133
- [36] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561
- [37] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
- [38] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [39] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-bystep
- [40] Anisimov VI Zaanen J and Andersen OK Phys Rev B44943,(1991)
- [41] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter 9, 767(1997).
- [42] Liechtenstein A I Anisimove VI and Zaanen J, Phys.Rev.B52R5467,(1995)
- [43] Dudarev S L botton G A, Savrasov S Y Hump
- [44] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48, 16929 (1993)
- [45] Ascri Rachid , Etude des propriétés physique des chalcopyrites CuInSe₂, CuGaSe₂,Cu(In, Ga) Se₂,(Mémoire de magistère) USTO MB 2011
- [46] Zerarga Fares , Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de quelques spinelles A^{II} B₂^{III} O₄ (Mémoire de magistère) université de m'sila 2008.
- [47] Shouxin cui, Journal of Alloys and Componds 484 (2009) 597.

- [48] D. Eimerl, J. Marion, E. K. Graham, H. A. McKinstry, and S. Haussühl, *IEEE J.*
- [49] M. A. Blanco, Martin Pend_s, E.Francisco, J.M.Recio and R.Franco, *J.Molec. Struct.Theochem.* 368, (1996) 245.
- [50] M.Fl_rez, J. M. Recio, E .Francisco, M.A .Blanco and A. Martin Pend_s, *Phys. Rev.B* 66, (2002) 144112.
- [51] E.Francisco, JK.M.Recio,M.A.Blanco and A.Martin Pend_s ,*J.Phys.Chem.* 102 , (1998) 1595.
- [52] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [53] User's guide, Hex-elastic_13.2 (Release 27.08.2013) Morteza Jamal
- [54] CHIH Tayeb DOCTORAT en sciences (Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables.) université de setif
- [55] User's guide, Ortho-elastic_13.2 (Release 27.08.2013)Morteza Jamal
- [56] P. Ravindran,a) Lars Fast, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson *Department of Physics, Condensed Matter Theory Group, Uppsala University, Box 530, 75121 Uppsala, Sweden*
- [57] *Facultad de Quimica, Materiales Universidad Aut ´ onoma de Quer ´ etaro, 76010 Quer ´ etaro, QRO, Mexico*