

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

UNIVERSITE 08 MAI 45 – GUELMA

510,002



FACULTE DES MATHÉMATIQUES, DE L'INFORMATIQUE
ET DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de
MASTER
Par Benhaddad Souaad

Thème

Propriétés élastiques et diélectriques des matériaux

Sous la direction de : D^r F. Kalarasse

2010/2011



Partie1: Methode de calcul

S. Benhaddad
Sous la direction de Mr Kalarasse.F

20 juin 2011

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Kalarasse', with a large, stylized flourish extending upwards and to the right.

DÉDICACE

Je dédier ce mémoire aux deux êtres les plus chers de mon cœur ;

A mon cher regretté père, le symbole de tendresse, de courage et d'affection

A ma chère mère pour son amour

L'expression de mon amour éternel

A mes adorables sœurs

A mes chers frères

A mon mari Nabil et sa famille

A mes amies et mes collègues

A tous les enseignants de physique

RÉSUMÉ

Ce mémoire a été conçu dans le but d'étudier les propriétés élastiques et diélectriques des matériaux.

Pour cela, nous avons introduit les concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité .

En suite nous avons exposés les méthodes de calcul, en détaillant la méthode des ondes planes augmentées (APW), méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W) et celle du pseudopotentiel.

Enfin on résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature. Nous avons étudiés quelques propriétés en se basant sur la relation des constantes d'élasticité avec la structure électronique et les propriétés thermodynamiques. La nature ductile , fragile des semi-conducteurs III V ont été mises en évidence au moyen d'une règle empirique basée sur les constantes d'élasticité. En plus, la température de Debye a été aussi évalué pour ces matériaux. En outre, à partir des constantes d'élasticité nous avons pu estimer les modules d'élasticité pour des agrégats polycristallins. Comme on a déterminé les constantes diélectrique, piézoélectrique ainsi que le coefficient de couplage.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	1
2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	4
2.1	Equation de Schrödinger d'un solide	4
2.2	Les approximations de base	5
2.2.1	L'approximation de Born-Oppenheimer	5
2.2.2	L'approche de Hartree	6
2.2.3	L'approximation de Hartree-Fock	7
2.3	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	8
2.3.1	Modèle de Thomas-Fermi	8
2.3.2	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	9
2.3.3	Le formalisme de Kohn-Sham	9
2.3.4	Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham	10
	La méthode self-consistente	11
2.3.5	L'approximation de la densité locale (LDA)	12
2.3.6	L'approximation du Gradient Généralisé(GGA)	12
2.4	La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité	12
2.4.1	Calcul des constantes élastiques	14
	Calcul des constantes élastiques partir de la relation contrainte- déformation	14
3	Méthodes de calcul	15
3.1	Méthode des ondes planes	15
3.1.1	Ondes planes augmentées (APW)	16
3.1.2	La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W)	17
3.2	La méthode du pseudopotentiel	18
3.2.1	Le formalisme mathématique : La construction de Phillips- kleinman	18
3.2.2	Les pseudopotentiels ultra-lisses	19
	Le formalisme	19
	La génération	20
	Les pseudopotentiels de Trouilier et Martins	21

TABLE DES MATIÈRES

4 Résultats	23
4.1 Détails de calcul	23
4.2 Test de convergence en fonction du nombre de points spéciaux	24
Test de convergence du ecut	24
Test de convergence du nombre de points	24
4.3 Propriétés structurales	28
4.4 Propriétés élastique des matériaux	31
4.4.1 Constantes élastiques pour les monocristaux	31
4.4.2 Modules d'élasticité pour des agrégats polycristallins	32
4.4.3 Vitesse du son et temperature de Debye	34
4.5 Propriétés diélectriques	36
4.5.1 Charges effectives de Born	36
4.5.2 La charge statique	37
4.5.3 Les charges effectives de Born	37
4.6 Propriétés piézoélectrique	38
Le coefficient de couplage	40
5 Conclusion	42

LISTE DES TABLEAUX

4.1	<i>Ecut</i> et maille de points utilisés.	26
4.2	Les propriétés structurales de AlAs, AlP, GaAs et GaP.	30
4.3	Les constantes élastiques en(GPa).	32
4.4	Modules d'élasticité (en GPa).	33
4.5	Vitesse du son (Km/s).	34
4.6	Vitesse longitudinale et transversale (en km/s), température de Debye (en K)	35
4.7	Les constantes diélectriques.	37
4.8	Charges effectives de Born	38
4.9	Equations piézoélectriques	39
4.10	Constantes piézoélectriques	40
4.11	Le coefficient de couplage	41

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

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.

En science des matériaux traditionnels, les propriétés qui intéressent l'ingénieur sont essentiellement mécaniques, thermiques, électriques, optiques. De nos jours, on utilise de plus en plus des matériaux "fonctionnels" pour des propriétés particulières. On les rencontre principalement dans l'électronique, la microtechnique et les capteurs. Citons par exemple la piézoélectricité (changement de forme avec un courant), le photochromisme (change de couleur à la lumière), la pyroélectricité (la constante diélectrique change avec la température).

Si une grandeur, telle que la conductivité électrique, varie avec la direction, on dit que le matériau considéré est anisotrope par rapport à cette propriété. En physique du solide on parle de l'anisotropie optique, élastique, ...etc.

Le problème qui se pose est comment spécifier la valeur d'une grandeur physique qui dépend de la direction. Il est clair qu'une seule valeur ne suffit pas. On outre, les matériaux peuvent se cristalliser dans plusieurs formes (réseaux cristallins) un autre problème apparaît ainsi ; comment relier une propriété avec la symétrie du cristal.

On peut définir un cristal comme étant une répétition régulière dans toute l'espace d'unités structurales identiques. Ces dernières sont formées d'atomes liés par des liaisons chimiques. Cependant, une perturbation extérieure peut changer l'état physique du système, par exemple, l'élévation de température, ou l'application d'une contrainte ou bien l'application d'un champ électrique extérieur. Suit à l'application d'une contrainte, les matériaux se comportent d'une manière différentes, suivant leurs propriétés mécaniques [1].

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel

elles s'appliquent. Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique [2].

Dans un diélectrique, toutes les charges sont liées aux atomes ou molécules. La présence de champ électrique externe provoque de légers déplacements de ces charges, dans un sens ou dans l'autre suivant le signe, créant ainsi une polarisation électrique P . La direction de la polarisation P dépend de l'orientation cristallographique du diélectrique. Cependant, pour les diélectriques isotropes ou de structure cubique, P est parallèle au champ électrique externe [3].

La présence de l'effet piézoélectrique dans un matériau impose de reconsidérer l'étude de ses propriétés diélectriques et élastiques. Il faut par exemple distinguer les propriétés élastiques du matériau à champ électrique nul et à déplacement électrique nul. De ce fait, les propriétés piézoélectriques, diélectriques et élastiques sont en général étudiées conjointement. Cet ensemble de propriétés est appelé propriétés électromécaniques ; on les représente par un tenseur dit piézoélectrique [4].

En effet, pour qu'un matériau présente potentiellement des propriétés piézoélectriques, il doit nécessairement posséder une asymétrie interne. Plus précisément, la structure interne (motif cristallin) doit être dépourvue de centre de symétrie.

Les physiciens des matériaux sont souvent confrontés au problème de la conception lié à la sélection des matériaux. Les ingénieurs et scientifiques en science des matériaux sont les experts en matière du choix du matériau adéquat ou, à défaut de solution existante, de conception d'un nouveau matériau sur mesure.

Dans la procédure de recherche de ces nouveaux matériaux, on peut soit suivre des protocoles expérimentaux, soit utiliser une étude théorique. Cette dernière option constitue ce qui est appelé "la modélisation et la simulation des matériaux".

Depuis plusieurs décennies déjà, elle constitue une partie intégrante de la recherche appliquée en science des matériaux. Les techniques de modélisation et de simulation peuvent être empiriques ou ab-initio (quantiques). Ces dernières sont connues pour être très précises et indépendantes des sources expérimentales, donc complètement prédictives. Toutefois elles souffrent d'un handicap majeur, à savoir leurs coût en terme de temps de calcul qui est très contraignant et empêche souvent l'étude de systèmes de dimensions réels. Les techniques empiriques quant à elles, sont très peu coûteuses, elles permettent d'étudier des systèmes de tailles réelles et leur précision avec le développement récent des algorithmes est suffisamment acceptable. Cependant elles nécessitent des données expérimentales.

Lors des dernières décennies, l'accroissement de la puissance informatique disponible ainsi que le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique.

Ce mémoire porte sur l'étude des propriétés élastiques et diélectriques des semi-conducteurs de groupe III V tels que AlAs, AlP, GaAs et GaP.

De ce fait, cet alliage cristallisant dans la structure zinc blende est un cristal simple

manquant d'un centre de symétrie et ainsi, il est capable de donner naissance aux effets piézoélectriques et d'autres effets dépendant de la symétrie.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend deux parties :

La première partie est consacrée aux fondements théoriques, elle est composée de deux chapitres. Le premier est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité. Le deuxième chapitre est consacré pour l'étude des méthodes de calcul, la méthode des ondes planes augmentées et la méthode des ondes planes orthogonales, ainsi la méthode du pseudopotentiel.

La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature. Cette partie est composée de cinq sections. La première est un test de convergence sur la cut et le nombre de points. La deuxième est destinée à l'étude des propriétés structurales des composés AlAs, AlP, GaAs et GaP. La troisième section est consacrée pour les calculs des propriétés élastiques de ces matériaux. La quatrième est consacrée pour la détermination des constantes diélectriques et enfin une dernière section pour les calculs des tenseurs piézoélectriques.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

Le principal problème qu'on retrouve dans le calcul de la structure de bandes d'un cristal est l'absence d'une expression analytique du potentiel cristallin, ce qui rend difficile la recherche d'une solution générale à l'équation de Schrödinger qui décrit l'état stationnaire de toutes les particules en interaction, constituant un cristal : les électrons et les noyaux atomiques, la résolution d'une telle équation dans sa forme générale ne peut être menée à terme sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations.

2.1 Equation de Schrödinger d'un solide

Les solides sont constitués par une association de particules : 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 [5] :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

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).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (2.2)$$

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

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (2.3)$$

est l'énergie cinétique des électrons

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_K \quad (2.4)$$

est l'énergie cinétique des noyaux

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} U_{ij} \quad (2.5)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

interaction répulsive (électron -électron)

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,k \neq l} U_{kl} \quad (2.7)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,k \neq l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (2.8)$$

interaction répulsive (noyaux-noyaux)

$$V_{e-N} = \sum_{ik} U_{ik} \quad (2.9)$$

$$V_{e-N} = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (2.10)$$

interaction attractive noyaux-électron

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 [6].

En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

2.2 Les approximations de base

2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer dite adiabatique est la première des approximations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes, contenant plus d'un ou deux électrons. Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer, 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.

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (2.11)$$

Tel que

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (2.12)$$

H_e 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 :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (2.13)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système :

$$\psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \rho(r, R) \quad (2.14)$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\rho(r, R)$ 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 :

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N} \quad (2.15)$$

La nouvelle équation (2.13) 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 [6, 7] .

2.2.2 L'approche de Hartree

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 . 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 [7] :

$$H = \sum_i H_i \quad (2.16)$$

Avec

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + H_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (2.17)$$

On a

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|} \quad (2.18)$$

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).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (2.19)$$

est le champ effectif de Hartree.

L'équation (2.17) s'écrit :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (2.20)$$

Avec $V(r)$ 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 [7].

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 [8].

$$\phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_n(r_n) \quad (2.21)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (2.22)$$

Avec

$$H_i\phi_i = E_i\phi_i \quad (2.23)$$

$$H_e\phi_e = E_e\phi_e \quad (2.24)$$

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

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.25)$$

La méthode de Hartree ne fournit en général pas de bons résultats car elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Ce défaut est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

2.2.3 L'approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. 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, 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 [7-9].

$$\psi_e = \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_1(r_3)\dots\psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_2(r_3)\dots\psi_2(r_n) \\ \dots \\ \psi_n(r_1)\psi_n(r_2)\psi_n(r_3)\dots\psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

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

Le système d'équations (2.25) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à des bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile [7].

2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Comment résoudre un problème à N corps ?, Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement sans faire une série d'approximations. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été apparue. Cette théorie a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande.

2.3.1 Modèle de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi qui repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque h^3 de volume. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi p_f [10].

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi p_f^3(r) \quad (2.27)$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (2.28)$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) d^3r \quad (2.29)$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) d^3r + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.30)$$

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée.

2.3.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et qui s'énoncent comme suit [11] :

Théorème 1 : *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné.*

Théorème 2 : *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.*

D'après le premier théorème, la densité de l'état fondamental fixe le potentiel et donc l'Hamiltonien du système à une constante près. En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger donne alors accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes. Ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental. D'après le deuxième théorème, la minimisation de la fonctionnelle d'énergie ainsi définie est équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger.

Pour l'instant, nous savons juste qu'une fonctionnelle $E_{HK}[\rho]$ existe, mais nous n'avons aucun renseignement concernant sa forme exacte.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont donc juste permis de voir le problème sous un autre angle, mais ne donnent pas de méthode explicite de résolution. L'approche de Kohn-Sham va reprendre ces idées et reformuler la théorie sous une forme permettant d'envisager certaines approximations.

2.3.3 Le formalisme de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité d'état fondamental d'un système de particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg-Kohn décrite comme :

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr \quad (2.31)$$

par l'expression suivante :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V(s) \quad (2.32)$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction.

$V(s)$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent.

La densité électronique $\rho(r)$ est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe $V(s)$ est défini comme :

$$V(s) = V + U + (T - T_s) \quad (2.33)$$

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger, peuvent être

résolues analytiquement [7, 8].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(\vec{r})\right] = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{\rho_s(\vec{r})\rho_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}\rho_s(\vec{r}) \quad (2.35)$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit self-consistent field (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

2.3.4 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

L'idée de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham, peut être transformée en une simple résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule, d'après Kohn et Sham [7, 8] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.36)$$

Où

$$\rho(r) = 2\sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.37)$$

Avec : E : La valeur propre d'un seul électron dans l'état i .

ψ_i : La fonction propre d'un seul électron dans l'état i .

$V(r)$: Le potentiel de coulomb.

$V_H(r)$: Le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' \quad (2.38)$$

$V_{xc}(r)$ Le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique. Comme

chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créée par tous les autres électrons, les équations de Kohn-Sham deviennent :

$$H\psi_i = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} + V_{eff}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.39)$$

Toutes les méthodes de résolutions ont pour but la simplification des calculs relatifs à l'énergie totale. Ainsi, les méthodes itératives simplifient la solution des équations de Kohn-Sham et calculent directement l'énergie de l'état fondamental qui correspond aussi au minimum de l'énergie totale. Ces approches minimisent directement l'énergie totale en utilisant des algorithmes qui diagonalisent la matrice Hamiltonien par itérations successives. Les orbitales des Kohn-Sham peuvent être écrite sous la forme :

$$\varphi_i = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (2.40)$$

les $\phi_\alpha(r)$ se sont les fonctions de bases et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de développement.

La méthode self-consistente

L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice Hamiltonien par des itérations successives. La puissance du théorème de Hohenberg-Kohn réside dans le fait que l'énergie totale est variationnelle, la densité de la charge de la $(i + 1)$ ième itération à la forme suivante [12] :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{int}^i + \alpha \rho_{sort}^i \quad (2.41)$$

ou α est le paramètre de mixage.

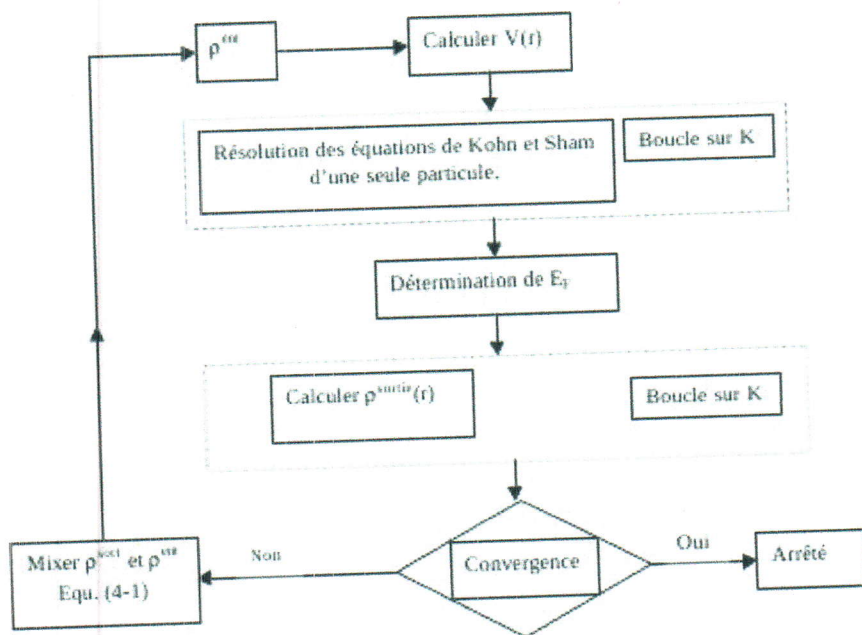


FIG. 2.1: Le cycle self-consistent de la fonctionnelle de la densité

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-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 [7, 13].

2.3.5 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), qui traite un système non homogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement [14].

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} dr^3 \quad (2.42)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation. Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électron :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.43)$$

$\varepsilon_x[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ l'énergie de corrélation. Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr^3 \quad (2.44)$$

2.3.6 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 [7].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (2.45)$$

Dans le cadre de la D.F.T., toutes les propriétés de l'état fondamental s'expriment en fonction de la densité électronique. Une fois le problème non perturbé a été résolu dans la DFT, la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité DFPT fournit une méthode efficace pour calculer la réponse linéaire après la perturbation du système.

2.4 La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de De Cicco et Johnson, et ceux de Pick, Cohen et Martin, les constantes de force harmoniques des cristaux

peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques par les degrés électroniques de liberté dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer. Ainsi, en s'appuyant sur cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons. Cette théorie permet de trouver une solution approchée à un problème qui ne peut pas être résolu exactement, en partant de la solution exacte d'un problème lié [15, 16].

Quand une perturbation externe (dans notre cas soit l'application d'une contrainte ou l'application d'un champ électrique externe) λ , le potentiel d'auto cohérente est modifié en conséquence :

$$V_{SCF} \longrightarrow V_{SCF} + \lambda V_{SCF}^{(1)} \quad (2.46)$$

Avec λ est le paramètre de perturbation, et l'exposant indique le premier ordre dans la variation des quantités d'état fondamental. De la théorie standard des perturbations au premier ordre, la variation linéaire d'une fonction d'onde $\psi_i^{(1)}$ et de la densité de charge $\rho^{(1)}$ peuvent être obtenus à partir de la résolution auto-cohérente de l'ensemble d'équations suivant :

$$[H_{KS} + \alpha P_v - \varepsilon_i] P_c \psi_i^{(1)} = -P_c V_{SCF}^{(1)} \psi_i \quad (2.47)$$

$$\rho^1(r) = 2Re \sum_{i \in occ} |\psi_i^{(*)} \rangle (r) | \psi_i^{(1)} \rangle (r) \quad (2.48)$$

$$V_{SCF}^{(1)}(r) = V_{bar}(r) + \int \frac{\rho^1(r')}{|r - r'|} dr' + \rho^1(r) \frac{dV_{xc}}{d\rho} |_{\rho=\rho_0} \quad (2.49)$$

Ici α est un paramètre choisi de telle manière que l'opérateur gauche n'est pas singulier, P_v et P_c sont les projecteurs des états remplis (valence) et de conduction (vide) respectivement :

$$P_V = \sum_{i \in occ} |\psi_i \rangle \langle \psi_i| \quad (2.50)$$

$$P_C = 1 - P_V \quad (2.51)$$

Les équations de la DFPT ressemblent beaucoup à l'ensemble des équations de Kohn-Sham sauf que la première équation dans l'ensemble n'est pas une équation aux valeurs propres, mais exige la résolution d'un problème linéaire. Un des principaux avantages de la DFPT est qu'on peut traiter les perturbations de longueur d'onde arbitraires, différentes longueurs d'onde sont découplés une de l'autre. Cela conduit à un temps énorme économie parce que les calculs sont effectués sur la cellule petite unité même, indépendamment du vecteur d'onde de la perturbation [17-19]. Il existe des codes différents qui permettent de calculer les propriétés vibrationnelles des solides en employant la DFPT. Le formalisme de perturbation utilisé est différent et se base par exemple sur : une orbitale linéaire muffin tin (LMTO), une onde plane linéaire augmentée (LAPW), et la combinaison pseudopotentiel + ondes planes (PSP). Les calculs présentés dans notre travail ont été réalisés avec le code abinit à norme conservée, fondé sur un développement d'ondes planes des orbitales de Kohn-Sham. Il utilise l'approximation de pseudopotentiel.

2.4.1 Calcul des constantes élastiques

Les constantes d'élasticité décrivent la dureté d'un cristal. Pour de petites déformations on s'attend à ce que la dépendance de l'énergie (contrainte) interne du cristal à la déformation soit quadratique (linéaire), dans le domaine de validité de loi de Hook. Les constantes d'élasticité décrivent ce comportement quadratique. Donc, si on peut évaluer la variation de l'énergie [20] ou de la contrainte [21] en fonction de la déformation on peut normalement déterminer les constantes d'élasticité.

Calcul des constantes élastiques partir de la relation contrainte-déformation

Le tenseur élastique est défini comme étant la variation de la contrainte dans la direction i quand la déformation change dans la direction j ($i, j = 1, 6$ dans la notation de Voigt)

$$c_{ij} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \quad (2.52)$$

Pour des petites déformations la variation de σ est linéaire en ε et on aura dans ce cas [21]

$$c_{ij} = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_j} \quad (2.53)$$

par exemple, si on applique un tenseur de déformation avec $e_3 = \lambda$ et $e_1 = e_2 = e_4 = e_5 = e_6 = 0$ à un matériau cubique on obtient $\sigma_1 = \sigma_2 = c_{12}\lambda$ et $\sigma_3 = c_{11}\lambda$. Donc si on peut évaluer la contrainte dans le solide déformé on peut déterminer les valeurs des constantes d'élasticité c_{11} et c_{12} . Ainsi, un seul tenseur de déformation permet de déterminer deux constantes d'élasticité..

CHAPITRE 3

MÉTHODES DE CALCUL

L'étude des structures de bandes permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui se déroulent dans les corps solides. Dans ces corps, cette structure peut être obtenue en tenant compte de toutes les interactions existant entre les noyaux et les électrons. Les résolutions des équations générales sont impossibles, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions approchées.

Dans ce chapitre, on expose d'une manière générale quelques méthodes de calcul des structures de bandes. Les méthodes de la DFT utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux parties qui sont traitées indépendamment :

- (i) les états du coeur, très proches des noyaux, fortement liés
- (ii) les états de valence, plus délocalisés et participant aux liaisons chimiques.

Les états du coeur peuvent être traités selon deux approches :

(a) Soit par un calcul atomique séparé qui est connu comme méthode tous électrons (linéarisés).

(b) Soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence : il s'agit des méthodes pseudopotentiel + base d'ondes planes. C'est cette dernière approche que nous avons utilisée dans le cadre de la LDA pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Du fait de la périodicité dans les cristaux, le théorème de Bloch montre qu'une fonction d'onde (dans notre cas, les fonctions d'onde de Kohn-Sham) se décompose en ondes planes.

3.1 Méthode des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\psi_k(r) = U_k(r) \exp(iKr) \quad (3.1)$$

Pour le calcul de la relation de dispersion $E_n(k)$ on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. Ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [22].

3.1.1 Ondes planes augmentées (APW)

La difficulté essentielle dans le calcul des bandes d'énergies provient du fait que les ondes planes permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch, mais que leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique. C'est pour cela que Slater a proposé de développer la fonction d'onde en une onde plane à l'extérieur des cellules atomiques et en une somme d'harmoniques sphériques à l'intérieur. Pour cela, on construit un recouvrement et que l'on puisse supposer que le potentiel à l'intérieur de chaque sphère ait la symétrie sphérique et soit constant entre les sphères. La procédure la plus usuelle consiste à prendre le potentiel cristallin réel et l'approche par sa forme « muffin tin » pour décrire le potentiel cristallin. On cherche ensuite les solutions de la fonction d'onde dans les sphères et on construit une fonction d'onde totale.

Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

A- Des sphères appelées "Muffin-tin" qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .

B- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères, dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques "Muffin-tin".
2. Des ondes planes pour la région interstitielle [7].

Soit :

$$\rho(\vec{r}) \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha U \alpha^{lm}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) \dots \dots \dots r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \dots \dots \dots r \in II \end{cases} \quad (3.2)$$

- (I) : Zone "Muffin-tin"
 (II) : Zone interstitielle.

Tel que : $\varphi(\vec{r})$, Ω , $U \alpha^{lm}(r, E)$, $Y_{lm}(\vec{r})$, G_C , a_{lm}^α , \vec{r} , R_α, R_β , \vec{k} et \vec{G} représentent respectivement la fonction d'ondes, le volume de cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en ondes

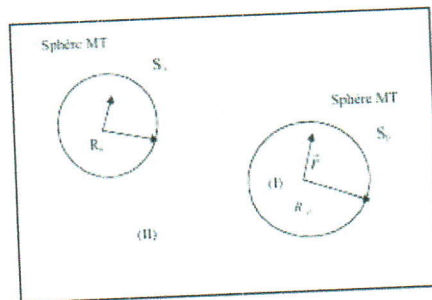


FIG. 3.1: Partition de l'espace selon la méthode APW

planes et en harmonique sphérique, la position à l'intérieur de la sphère α et β avec les coordonnées polaires r et \hat{r} , le rayon de la sphère α "Muffin-tin", le rayon de la sphère β "Muffin-tin", le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin et le vecteur du réseau réciproque [23, 24].

3.1.2 La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W)

L'approche qui consiste à combiner les oscillations rapides dans la région du coeur ionique avec le comportement interstitiel du type onde plane est la méthode des ondes planes orthogonalisées due à Herring. Cette méthode n'utilise pas un potentiel de muffin-tin pour faciliter les calculs faisables, et a donc une valeur particulière si l'on insiste sur l'utilisation d'un potentiel qui ne soit pas très soigné. De plus, la méthode permet de mieux voir pourquoi l'approximation des électrons presque libres réussit remarquablement bien à prévoir les structures de bandes de plusieurs métaux. Les fonctions d'onde du coeur sont bien localisées autour des sites du réseau. En revanche, les électrons de valence peuvent être trouvés, avec une probabilité appréciable dans les régions interstitielles, où notre espoir est que leurs fonctions d'onde peuvent être représentées approximativement à l'aide d'un nombre faible d'ondes planes. Autrement dit c'est une méthode alternative pour combiner les oscillations rapides de la région du coeur ionique avec les ondes planes de la région de valence. Herring note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes de valence échoue de produire les oscillations rapides de la région du coeur. Pour corriger, il considère plutôt des ondes planes orthogonales aux niveaux du coeur, ainsi il définit l'O.P.W (l'onde plane orthogonalisée) par [25, 26] :

$$\phi_k(r) = \exp(ikr) + \sum_c b_c \Psi_k^c(r) \quad (3.3)$$

Où la somme porte sur tous les niveaux de coeur (indice c) de vecteur d'onde de Bloch k . Les fonctions d'onde de coeur sont supposées connues (elles sont généralement prises comme étant des combinaisons des niveaux atomiques calculés par la méthode des liaisons fortes), et les constantes b_c sont déterminées en imposant à ϕ_k d'être orthogonale à tout niveau de coeur

$$b_c = - \int dr \psi_k^c(r) \exp(ikr) \quad (3.4)$$

La fonction ψ_k des OPW possède les propriétés suivantes :

- 1-Elle est, par construction, orthogonale à tous les niveaux de coeur, par conséquent, elle présente aussi les oscillations rapides requises dans la région du coeur.
- 2-Puisque les niveaux de coeur sont localisés autour des noeuds du réseau, le deuxième terme dans l'équation(3.3) est petit dans la région interstitielle, où ϕ_k est très proche d'une seule onde plane $e^{ik.r}$. On peut donc, chercher un développement des états propres électroniques réels de l'équation de Shrödinger sous la forme de combinaisons linéaires des OPW :

$$\Psi_k = \sum_K C_K \phi_{k+K}(r) \quad (3.5)$$

On peut déterminer les coefficients C_K et les énergies $\varepsilon(k)$ en insérant la relation (3.5) dans l'expression du principe variationnel :

$$E[\psi] = \frac{(\int \frac{\hbar}{2m} |\nabla\psi(r)|^2 + U(r)|\psi(r)|^2 dr)}{\int |\psi(r)|^2 dr} \quad (3.6)$$

Les dérivées de l'expression obtenue par rapport à tous les C_k forment un système d'équations linéaires et sa solution non triviale donne les $\varepsilon(k)$. La méthode des OPW apparaisse son succès au fait que, même si les éléments de matrice d'ondes planes de U sont grands, les éléments de matrice d'OPW s'avèrent beaucoup plus petits. La convergence du développement sur les OPW est beaucoup plus rapide.

3.2 La méthode du pseudopotentiel

On peut facilement résoudre l'équation de Kohn-Sham pour un atome. La densité de charge est obtenue pour une symétrie sphérique, de cette façon, on résoud le problème à une dimension. Le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation peuvent être calculés itérativement d'une manière auto-cohérente. A trois dimensions, où il y a un ensemble d'atomes, ce problème devient très compliqué, une méthode plus systématique d'étudier ce problème est fournie par la méthode du pseudopotentiel.

3.2.1 Le formalisme mathématique : La construction de Phillips-Kleinman

Comme dans la méthode O.P.W la fonction d'onde est donnée par la somme d'onde planes et des états atomiques occupés du coeur φ_c .

$$\phi_{OPW}(k + G) = \phi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha, c} \langle \varphi_C | (K + G) \rangle \varphi_c \quad (3.7)$$

Où ϕ_{PW} est une onde plane, ϕ_{OPW} l'onde plane augmentée correspondante, la somme est sur tout les états du coeur et des atomes, ainsi l'atome d'indice φ_C a été supprimé. Un pseudopotentiel peut être construit de la façon suivante :
Considérons H comme étant l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du coeur et de valence φ_c et φ_v .

$$H\varphi_C = \varepsilon\varphi_C \quad (3.8)$$

$$H\varphi_v = \varepsilon\varphi_v \quad (3.9)$$

Soit

$$\varphi_v^{PS} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc}\varphi_c \quad (3.10)$$

les pseudo-états, avec :

$$a_{vc}\varphi_c = \langle \varphi_C | \varphi_v^{PS} \rangle \quad (3.11)$$

Appliquons H , nous obtenons

$$H|\varphi_v^{PS}\rangle = \varepsilon|\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}(\varepsilon_C - \varepsilon_V)|\varphi_C\rangle \quad (3.12)$$

Avec ϵ_C et ϵ_V sont respectivement les valeurs propres de coeur et de valence. La nouvelle forme du potentiel :

$$V^R = \sum_{ac} (\epsilon_C - \epsilon_V) |\varphi_C\rangle \langle \varphi_C| \quad (3.13)$$

où V^R diffère du terme d'un potentiel normal du fait qu'il dépend de l'énergie ϵ_v . L'addition de V^R au potentiel original V , contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudopotentiel de Phillips-Klienman V^{PK} . A l'extérieur de la région du coeur, V^{PK} devient égal à V puisque les fonctions d'onde du coeur disparaissent. Ainsi, il y a quelques valeurs de rayons r_c autour d'un atome pour lesquels la contribution de ce même atome à V^R est négligeable. Le pseudopotentiel est généralement plus faible que le potentiel d'origine, donnant une convergence satisfaisante du développement en ondes planes des pseudofonctions d'ondes [27-30].

3.2.2 Les pseudopotentiels ultra-lisses

En 1990 Vanderbilt a proposé un nouveau concept de la norme conservée. Dans cette nouvelle approche, les pseudofonctions d'onde sont supposées d'être égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons à l'extérieur de r_c , elles sont les plus lisses possible. A fin de réaliser ceci, la contrainte de la conservation de la norme est supprimée. Quoique ceci introduise quelques complications, il est possible de diminuer l'énergie au maximum des ondes planes utiles pour les calculs, en particulier une grande valeur de r_c peut être utilisée dans cette nouvelle approche. La complication qui en résulte est double. D'un coté, comme les pseudofonctions sont égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons (ils ont donc la même norme) dans la région interstitielle, mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de r_c , elles sont nécessairement non normalisées. D'un autre coté, la pseudodensité de charge n'est pas obtenue par le calcul de $\sum \varphi \varphi^*$ comme c'était le cas avec des pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme plus grand a donc besoin d'être ajouté dans la région du coeur. Une autre conséquence, c'est que la relaxation de la norme conservée qui entraînera une faible transférabilité des pseudopotentiels. Cependant, les pseudopotentiels de Vanderbilt ont été utilisés dans des calculs à grande échelle, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est négligable comparé au coût du calcul total [28, 31].

Le formalisme

Dans l'approche de Vanderbilt, l'énergie totale est donnée par :

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (3.14)$$

où T est l'opérateur d'énergie cinétique, V^L la composante locale du pseudopotentiel, V^{NL} la composante non locale du pseudopotentiel de Vanderbilt, et les φ_j les pseudofonctions d'ondes. La forme séparable non locale complète pour V^{NL} , est :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{mn}^{(0)} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (3.15)$$

où, pour la simplicité, seulement un atome est considéré. Le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions β_m , les coefficients $D_{mn}^{(0)}$ et la composante locale $V^L(r)$. La partie angulaire des β_m est représentée par des harmoniques sphériques. Les fonctions radiales du temps (typiquement 1 ou 2 utilisées pour chaque lm) disparaissent en dehors du cœur r_c . On a :

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^* \varphi_j(r) + \sum_{nm} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle] \quad (3.16)$$

où les $Q_{nm}(r)$ sont les fonctions locales déterminées durant la génération du pseudopotentiel. Appliquons le principe variationnel aux trois équations précédentes, l'équation séculaire est :

$$H|\varphi_j \rangle = \epsilon_j S|\varphi_j \rangle \quad (3.17)$$

Avec

$$H = T + V_H(r) + V_{xc}(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{mn} |\beta_n \rangle \langle \beta_m| \quad (3.18)$$

Et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n \rangle \langle \beta_m| \quad (3.19)$$

où 1 indique l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3(r) Q_{nm}(r) \quad (3.20)$$

est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par r_c . Les D_{nm} sont les D_{nm}^0 avec un terme d'écran :

$$D_{nm} = D_{nm}^0 + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (3.21)$$

où V indique le potentiel local, donné par le pseudopotentiel local plus les potentiels d'échange et de corrélation et celui de Hartree.

La génération

L'approche de Vanderbilt pour générer des pseudopotentiels ultra-moux commence avec les calculs effectués pour tous les électrons dans une configuration de référence. Pour chaque moment angulaire, une base (typiquement de 1 à 3) d'énergies de référence, E_{lj} , est choisie engendrant la rangée sur laquelle les états de bande seront calculés. L'équation de Schrödinger radiale est alors avec r_c à chaque E_{lj} , donnant des solutions

$$\varphi_{lmj} = u_{lj} Y_{lm}(r) \quad (3.22)$$

Pour chaque lmj , une fonction d'onde lisse,

$$\phi_{lmj}(r) = u_{lj} Y_{lm}(r) \quad (3.23)$$

est générée pour une contrainte fortement lissée à φ_{lmj} en r_c est déterminé. Par la suite les orbitales :

$$|\chi_{lmj} \rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)] |\phi_{lmj} \rangle \quad (3.24)$$

sont construites. Comme ϕ et V^L sont respectivement égaux à φ satisfont l'équation de Shrödinger à E_{ij} . χ est nulle à l'extérieur de r_c . A présent les $Q_{nm}(r)$ peuvent être construites puisque nous savons qu'elles doivent être prises en compte pour évaluer la différence entre la vraie densité de charge et $\phi\phi^*$.

$$Q_{nm}(r) = \varphi_n^*(r)\varphi_m(r) - \varphi_n^*(r)\phi_n^*(r)\phi_m(r) \quad (3.25)$$

où n et m sont pris sur tous les lmj . En pratique, le lissage doit être appliqué aux Q_{nm} dans le but de faciliter l'utilisation de calcul des densités de charge. Si ceci est réalisé, le lissage est construit pour préserver les moments des Q_{nm} d'origine. De la même façon, nous pouvons construire le $|\beta_n\rangle$:

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_m\rangle \quad (3.26)$$

Avec

$$B_{mn} = \langle \phi_n | \chi_m \rangle \quad (3.27)$$

Les composantes résultantes du pseudopotentiel, V^L et D_{nm} , sont déterminées par l'identité suivante :

$$[T + V + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|] |\phi_n\rangle = E_n [1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|] |\phi_n\rangle \quad (3.28)$$

Les D_{nm} sont retenues si :

$$D_{nm} = B_{nm} + E_{nm} q_{nm} \quad (3.29)$$

Une importante particularité de ce pseudopotentiel est le fait que comme les procédés d'itérations sont auto-cohérents, la contribution de l'augmentation de charge à l'intérieur de la sphère change avec les fonctions d'onde. Cette charge contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham. Comme cette contribution est décrite comme étant une partie du pseudopotentiel, on peut estimer que le pseudopotentiel se développe durant le calcul. Dans tous les cas, l'évolution de l'augmentation de la charge et sa contribution au potentiel permettent de grandes valeurs de r_c (donnant des pseudopotentiels très lisses) qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans l'exactitude du calcul [28].

Les pseudopotentiels de Troulier et Martins

N. Trouleir et J. L. Martins ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à norme conservée. Tout d'abord, ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de noeuds :

$$R_l^{ps}(r) \begin{cases} R_l^{AE} & \dots\dots\dots r \geq r_{cl} \\ r^l \exp(p(r)) & \dots\dots\dots r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (3.30)$$

Avec :

$$P(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (3.31)$$

Les sept coefficients du polynôme $P(r)$ sont déterminés à partir des sept conditions suivantes :

-(i) conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_{cl}} r^{2l+1} \exp[2P(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.32)$$

(ii)-(vi) la continuité de pseudofonction d'onde et de ses quatre premières dérivées à r_{cl} :

$$P(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad (3.33)$$

$$P'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad (3.34)$$

$$P''(r_{cl}) = 2V_{AE}''(r_{cl}) - 2\epsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} P'(r_{cl}) - [P'(r_{cl})]^2 \quad (3.35)$$

$$P^{(3)}(r_{cl}) = 2V_{AE}'(r_{cl}) + 2 \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} P'(r_{cl}) - 2 \frac{2(l+1)}{r_{cl}} P''(r_{cl}) - 2P'(r_{cl})P''(r_{cl}) \quad (3.36)$$

$$P^{(4)}(r_{cl}) = 2V_{AE}''(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3} P'(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2} P''(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} P^3(r_{cl}) - 2[P''(r_{cl})]^2 - 2P'(r_{cl})P^{(3)}(r_{cl}) \quad (3.37)$$

-(vii) la courbure nulle du pseudopotential écranté à l'origine.

$$V_{scr,l}'' = 0 \quad (3.38)$$

$$C_2^2 + C_4(2l+1) = 0 \quad (3.39)$$

Ces sept conditions sont utilisées pour obtenir un pseudo potentiel bien lisse [28, 32]. Les calculs de notre travail sont effectués en utilisant ce type de pseudopotential (norme conservée).

CHAPITRE 4

RÉSULTATS

Beaucoup de propriétés physiques dépendent d'une réponse du système à une certaine forme de perturbation. La théorie de la fonctionnelle de densité de perturbation (DFPT) est une technique particulièrement puissante et flexible qui permet le calcul théorique des propriétés des matériaux dans le cadre de la fonctionnelle de densité, ce qui facilite la compréhension des mécanismes quantiques microscopiques et mécanique derrière ce procédés, ainsi que fournir un terrain d'essai rigoureux pour les développements théoriques. La réponses du système à des perturbations extérieures peuvent être calculés à l'aide de la DFT avec l'ajout d'un certain potentiel perturbateur. Nous allons maintenant examiner l'application de la théorie des perturbations de DFT, et l'utilisation de ce formalisme pour établir des équations permettant le calcul des excitation/réponse pour les semi conducteurs III-V à l'aide du code abinit. L'abinit est un paquet dont le principal programme permet de retrouver l'énergie totale, densité de charge et de la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et les solides périodiques) dans la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant des pseudopotentiels et une base d'onde plane. Ce code comprend également des options pour optimiser la géométrie en minimisant les forces, ou pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire en utilisant ces forces, ou de générer des matrices dynamiques, des charges effectives et des tenseurs diélectriques. Les états excités peuvent être calculés au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (pour les molécules). En plus du code abinit principale, différents programmes utilitaires sont fournis.

4.1 Détails de calcul

Dans ce mémoire nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiel et les ondes planes implémentée dans le code abinit pour étudier les propriétés élastiques et diélectriques des composés AIP, AlAs, GaP et GaAs. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Les pseudopotentiels qu'on a utilisés sont celle de Troullier et Martins, qui fait intervenir l'orbital s et p . Pour le gallium un autre choix qui fait intervenir

4.2. TEST DE CONVERGENCE EN FONCTION DU NOMBRE DE POINTS SPÉCIAUX

l'orbital d de plus est examiné.

Les configurations électroniques de valence, sans couplage spin-orbit, des atomes constituant les composés étudiés sont :

Al : $3s^23p^1$

As : $3d^{10}4s^24p^3$

P : $3s^23p^3$

Ga : $4s^24p^1$ et Ga : $3d^{10}4s^24p^1$.

Pour l'intégration dans la zone de Brillouin nous avons utilisé la méthode des points spéciaux de Monkhorst et Pack (MP) [33]. Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé la fonctionnelle de Perdew et Wang [34] (LDA).

4.2 Test de convergence en fonction du nombre de points spéciaux

Pour obtenir les bonnes valeurs du rayon de coupure $ecut$ qui donne le nombre d'ondes planes et de nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

Test de convergence du $ecut$

En premier lieu, on fixe la maille des points k à (4 4 4) et on varie $ecut$, en utilisant des paramètres du réseau expérimentaux.

Pour les matériaux AIAs et GaAs on a trouvé que $ecut$ convenable pour notre étude est 28 Ha, et pour les deux autres matériaux c'est à dire AlP et GaP $ecut$ convenable est 26 Ha (voir les figures 4.1–4.4).

Test de convergence du nombre de points

Une fois qu'on a choisis $ecut$ convenable, on fixe ce dernier et on change le nombre de points $ngkpt$. Les résultats sont représentés dans les figures 4.5–4.8.

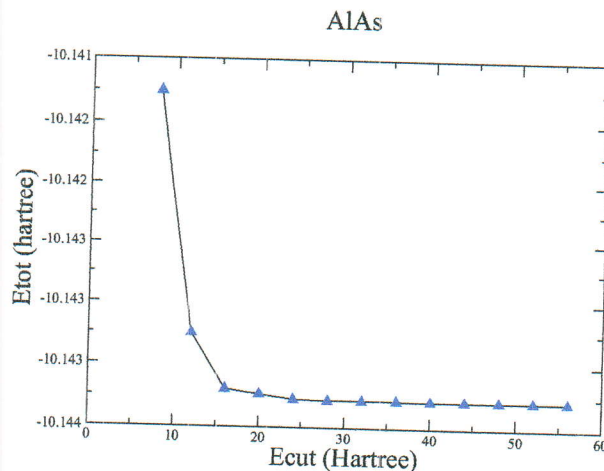


FIG. 4.1: Convergence de l'énergie totale de AIAs en fonction du $ecut$.

4.2. TEST DE CONVERGENCE EN FONCTION DU NOMBRE DE POINTS SPÉCIAUX

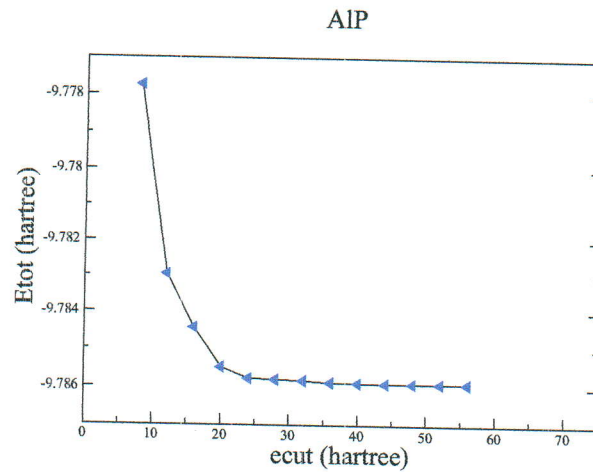


FIG. 4.2: Convergence de l'énergie totale de AlP en fonction du *ecut*.

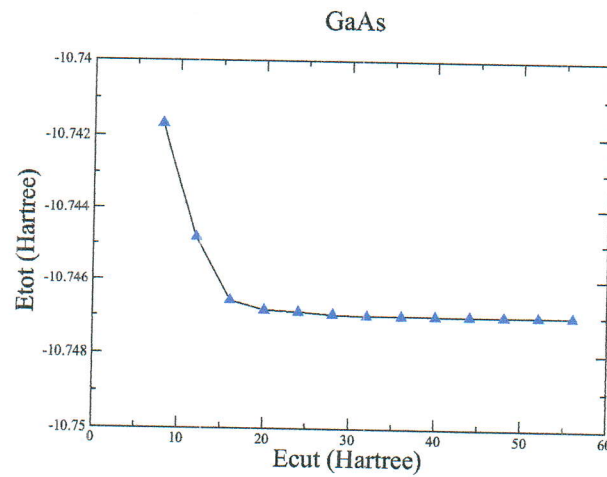


FIG. 4.3: Convergence de l'énergie totale de GaAs en fonction du *ecut*.

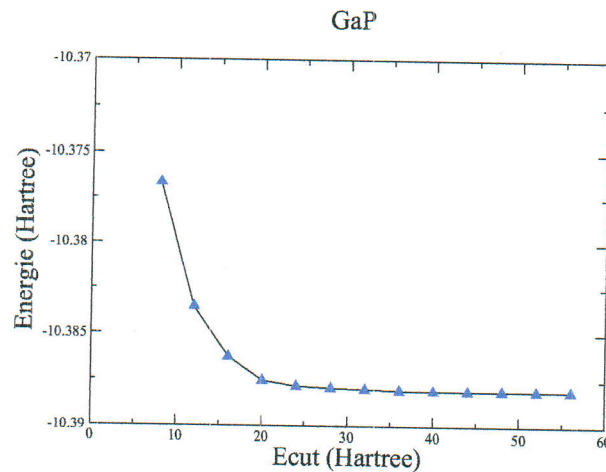


FIG. 4.4: Convergence de l'énergie totale de GaP en fonction du *ecut*.

4.2. TEST DE CONVERGENCE EN FONCTION DU NOMBRE DE POINTS SPÉCIAUX

Alors, à partir de cet étude une maille de points de (4 4 4) sera suffisante pour notre étude dans le cas des quatres matériaux.
Le tableau 4.1 rèsume le nombre de points ainsi que le rayon de coupure convenables pour chaque matériau.

TAB. 4.1: E_{cut} et maille de points utilisés.

	AlAs	AIP	GaAs	GaP
maille de points	4 4 4	4 4 4	4 4 4	4 4 4
E_{cut}	28	26	28	26

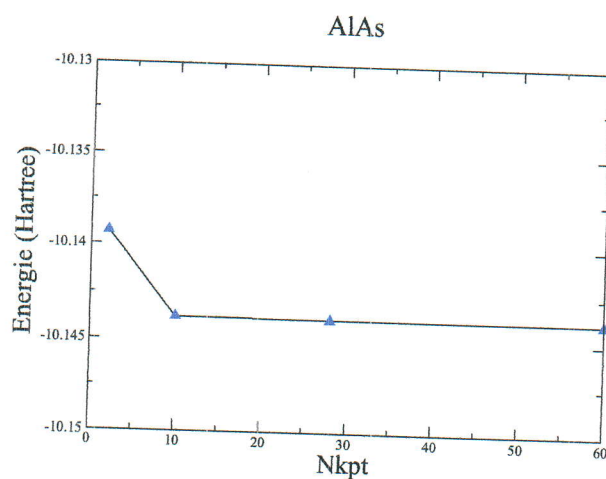


FIG. 4.5: Convergence de l'énergie totale de AlAs en fonction du nombre de points.

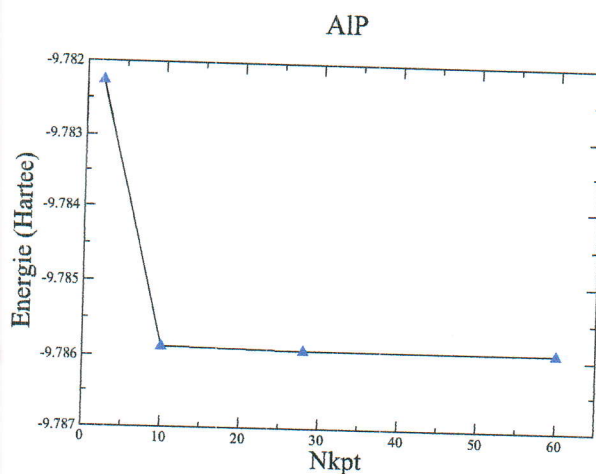


FIG. 4.6: Convergence de l'énergie totale de AIP en fonction du nombre de points.

4.3 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, diélectrique,...).

Les semi-conducteurs III-V tels que GaAs, GaP, AlP et AlAs sont de type zinc blende. Cette structure apparentée à celle du diamant (Si,Ge,...), est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre le long de la direction [111] d'un quart de diagonale.

Chaque sous- réseau étant occupé par les éléments d'un groupe donné soit III ou V. Dans la structure zinc blende un atome de type donné est entouré de quatre atomes de l'autre type et forme avec ceux-ci des liaisons covalentes partiellement ioniques. Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes (voir figure 4.9) :

$(0\ 0\ 0)$; $(0\ 1/2\ 1/2)$; $(1/2\ 0\ 1/2)$; $(1/2\ 1/2\ 0)$; $(1/4\ 1/4\ 1/4)$; $(1/4\ 3/4\ 3/4)$; $(3/4\ 1/4\ 3/4)$; $(3/4\ 3/4\ 1/4)$, l'unité de longueur étant le paramètre de maille a .

Pour en conclure sur la structure zinc blende, elle est invariante par 24 opérations de symétrie, à cause de l'absence de centre de symétrie.

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression B' , on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points $E_{tot}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} + \left(\frac{V_0}{V} \right) B' - 1 \right) \right] \quad (4.1)$$

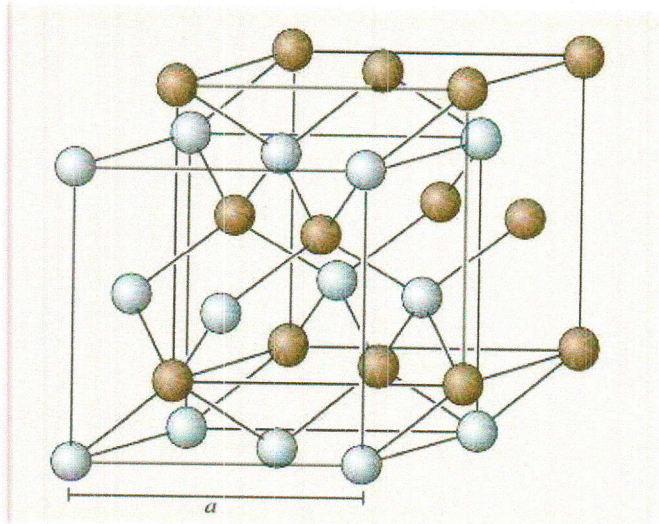


FIG. 4.9: Structure zinc blende.

4.3. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

Les figures 4.10 4.13 représentent l'ajustement des points $E_{tot}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (4.1) pour les composés AlAs, AlP, GaAs et GaP, respectivement.

La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{tot}(V)$ avec l'équation d'état de Murnaghan [35].

Dans notre travail, on a déterminé les propriétés structurales des composés GaP et GaAs en utilisant deux types de pseudopotentiel ; l'un utilise les électrons de la couche s et p et l'autre utilise les électrons de la couche d aussi. L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés AlAs, AlP, GaAs et GaP pour les deux cas est rassemblé dans le tableau 4.2.

Avec $()_s$ indique que la valeur est calculé à partir du pseudopotentiel qui utilise les orbitales s et p.

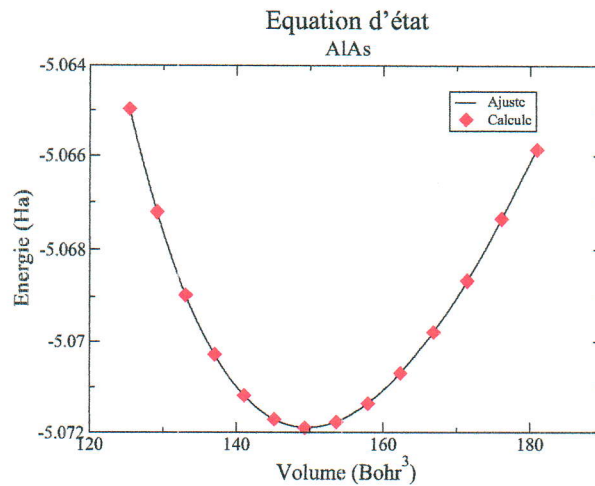


FIG. 4.10: Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive pour l'élément AlAs .

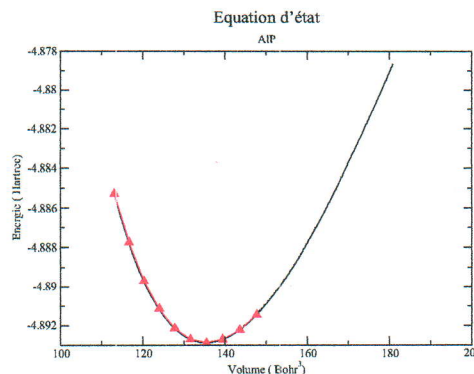


FIG. 4.11: Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive pour l'élément AlP .

A partir de ces résultats on remarque que l'erreur sur le paramètre du réseau varie entre 0.96% et 4.18% pour un calcul effectué avec un pseudopotentiel qui fait intervenir seulement les orbitales s et p . Tandis que, cet erreur sera diminué à 1.73% et 3.75% pour un calcul effectué avec un pseudopotentiel qui utilise les électrons de la couche d aussi. Comme on remarque que l'erreur sur le module de compressibilité varie entre 2.37% et 11.69% pour un calcul en utilisant les orbitales s et p , cet erreur varie entre 1.76% et 12.25% pour le deuxième cas.

A partir de nos résultats, on remarque que les résultats les plus fiables (plus proches à l'expérimental) sont celles qui sont obtenues à partir du pseudopotentiel qui utilise les électrons de l'orbitale d .

4.4 Propriétés élastique des matériaux

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre les déformations subies par un objet et le système de forces qui lui est appliqué.

Sous l'action d'une force externe, les dimensions d'un corps solide varient. Il en résulte une déformation. Le type de déformation du solide est lié au comportement de ce dernier.

On distingue trois types de comportements ; un comportement plastique, visqueux et enfin un comportement élastique c'est bien le cas qui nous intéresse.

En pratique, si on se limite aux petites déformations, l'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à l'étude d'un certain nombre de déformations simples et à la détermination des constantes élastiques correspondantes.

La loi de Hook établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte pour des déformations suffisamment faibles.

4.4.1 Constantes élastiques pour les monocristaux

A l'échelle microscopique, la contrainte et la déformation sont liées par le tenseur d'élasticité et on écrit

$$\bar{\sigma} = \bar{c} \cdot \bar{\epsilon} \quad (4.2)$$

où \bar{c} est un tenseur de second ordre dont les 6×6 éléments représentent les constantes d'élasticité. $\bar{\sigma}$, \bar{c} et $\bar{\epsilon}$ sont écrits dans la notation de Voigt [37].

Dans notre travail, nous avons calculé les constantes d'élasticités c'est à dire c_{11} , c_{12} et c_{44} , en utilisant l'équation :

$$c_{jK} = \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{\epsilon}_j \partial \bar{\epsilon}_K} |_{\tau, \epsilon} \quad (4.3)$$

Avec E est l'énergie du système et $|\tau, \epsilon$ indique que la variation est obtenue à partir d'un déplacement de l'atome τ et de champ électrique ϵ constants.

Les résultats sont listés dans le tableau 4.3.

A partir de ces résultats, on remarque que l'erreur relatif varie entre 5.07% et 33.65%, comme on a trouvé que l'erreur est vraiment énorme pour le cas de c_{12} du

elles sont donnés par :

$$G_R = 5(c_{11} - c_{12})c_{44}/[4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})], \quad (4.4)$$

et

$$G_V = (c_{11} - c_{12} + 3c_{44})/5 \quad (4.5)$$

et pratiquement on prend la moyenne pour G

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (4.6)$$

ainsi, le module de Young et le coefficient de Poisson seront donnés par :

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (4.7)$$

et

$$\nu = \frac{3B - E}{6B}. \quad (4.8)$$

En utilisant les valeurs des constantes élastiques qu'on a calculé et les relations (4.6), (4.7) et (4.8) nous avons calculés les valeurs des modules d'élasticité pour les semi conducteurs AlP, AlAs, GaP et GaAs. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau 4.4.

En générale, une valeur élevée du module de cisaillement G nous donne une indica-

TAB. 4.4: Modules d'élasticité (en GPa).

	AlAs	AlP	GaAs	GaP
B	76.532 _s	71.336 _s	51.463 _s	51.440 _s
	-	-	74.623 _d	84.143 _d
G_v	42.989 _s	45.079 _s	48.819 _s	48.822 _s
	-	-	48.326 _d	50.486 _d
G_r	38.910 _s	40.274 _s	47.753 _s	47.758 _s
	-	-	44.475 _d	47.569 _d
G	40.950 _s	40.676 _s	48.286 _s	48.290 _s
	-	-	46.400 _d	49.027 _d
E	74.295 _s	74.785 _s	95.773 _s	95.789 _s
	-	-	85.265 _d	95.289 _d
ν	0.338 _s	0.325 _s	0.189 _s	0.189 _s
	-	-	0.309 _d	0.311 _d
B/G	1.86 _s	1.75 _s	1.06 _s	1.06 _s
	-	-	1.67 _d	1.71 _d

tion sur la nature directionnelle des liaisons entre les atomes. Tandis que, le module de compression B décrit l'effet de la pression hydrostatique. Le rapport B/G est une mesure de la ductilité ou fragilité des matériaux. La valeur critique pour cette classification est environ 1.75. Si $B/G > 1.75$ le matériau est ductile, si $B/G < 1.75$ le matériau est fragile [39].

A partir de nos résultats, on remarque que AlAs est ductile, tandis qu'on a pas pu identifier la nature du composé AlP. Par contre, on a trouvé que les éléments GaAs et GaP sont fragiles dans les deux calculs; ces résultats sont en accord avec leur nature covalente.

4.4.3 Vitesse du son et température de Debye

La vitesse d'une onde élastique est déduite de la mesure du temps de la transition et de la longueur de l'échantillon. Tandis qu'on peut mesurer les constantes élastiques à partir de la vitesse et la densité de l'échantillon.

Les relations utilisées pour obtenir les constantes d'élasticité à partir de la vitesse et la densité de quelques rangés interatomiques sont :

$$\begin{aligned} V_{T100} &= \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} & ; & & V_{L100} &= \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}; \\ V_{T110} &= \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}} & ; & & V_{L110} &= \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}}; \\ V_{T111} &= \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3\rho}} & ; & & V_{L111} &= \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}}, \end{aligned}$$

où V_T est la vitesse transversale, V_L vitesse longitudinale et ρ la densité.

Le tableau 4.5 résume la vitesse longitudinale et transversale pour les rangés 100, 110 et 111.

TAB. 4.5: Vitesse du son (Km/s).

	[100]		[110]		[111]	
	V_T	V_L	V_T	V_L	V_T	V_L
AlAs	3.73 _s	5.45 _s	2.81 _s	5.91 _s	3.165 _s	6.13 _s
AlP	3.92 _{exp} ¹	5.66 _{exp} ¹	4.26 _{exp} ¹	6.24 _{exp} ¹	4.56 _{exp}	8.59 _{exp}
	4.85 _s	6.744 _s	3.31 _s	7.55 _s	3.96 _s	7.75 _s
GaAs	5.09 _{exp} ¹	7.97 _{exp} ¹	2.89 _{exp} ¹	8.44 _{exp} ¹	3.27 _{exp} ¹	6.43 _{exp} ¹
	3.07 _s	4.26 _s	2.43 _s	4.66 _s	2.66 _s	4.78 _s
GaP	3.20 _d	4.44 _d	2.53 _d	4.85 _d	2.07 _d	6.56 _d
	3.34 _{exp} ¹	3.45 _{exp} ¹	2.47 _{exp} ¹	5.24 _{exp} ¹	2.79 _{exp} ¹	3.69 _{exp} ¹
	3.45 _s	4.80 _s	2.35 _s	6.17 _s	3.14 _s	5.12 _s
	3.84 _d	5.39 _d	2.82 _d	5.99 _d	3.20 _d	7.60 _d
	3.14 _{exp} ¹	4013 _{exp} ¹	3.08 _{exp} ¹	6.45 _{exp}	3.47 _{exp} ¹	4.78 _{exp} ¹

¹Ref. [36]

On remarque que les vitesses du son mesurés expérimentalement sont plus grands à celles calculés.

La température de Debye est l'une des grandeurs fondamentales dans l'étude des propriétés des solides. A basse température, la température de Debye déterminée

4.4. PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUE DES MATÉRIAUX

à partir des constantes d'élasticité est très proche à celle déterminée à partir de la chaleur spécifique. Elle est donnée par [39]

$$\theta_D = \left(\frac{3N}{4\pi V_0} \right)^{1/3} \frac{h v_m}{k_B} \quad (4.9)$$

où

$$v_l = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho}, \quad (4.10)$$

$$v_t = \sqrt{G/\rho} \quad (4.11)$$

et

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (4.12)$$

v_l , v_t , et v_m sont les vitesses longitudinale, transversale et moyenne, respectivement. h la constante de Planck et k_B celle de Boltzmann. N et V_0 représente le nombre d'atomes dans la cellule élémentaire et le volume, respectivement. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau 4.6. Les résultats de ce tableau montrent que l'erreur

TAB. 4.6: Vitesse longitudinale et transversale (en km/s), température de Debye (en K)

	AlAs	AlP	GaAs	GaP
$\rho(g/cm^3)$	3.815 _s	2.394 _s	5.936 _s	4.557 _s
	-	-	5.480 _d	4.558 _d
	3.730 _{exp} ¹	2.360 _{exp} ¹	5.317 _{exp} ¹	4.129 _{exp} ¹
Erreur $\rho\%$	2.22 _s	1.42 _s	10.42 _s	9.39 _s
	-	-	2.97 _d	9.41 _d
v_l	15228.758 _s	18997.184 _s	13752.840 _s	13095.209 _s
	-	-	15536.513 _d	14877.544 _d
v_t	4023.274 _s	10959.184 _s	8879.033 _s	8455.467 _s
	-	-	90558.676 _d	8519.446 _d
v_m	9473.803 _s	12167.641 _s	9745.137 _s	9280.123 _s
	-	-	10048.050 _d	9464.932 _d
θ_D	531.273 _s	705.422 _s	563.475 _s	554.380 _s
	-	-	565.724 _d	565.434 _d
	450 _{exp} ¹	687 _{exp} ¹	370 _{exp} ¹	493 _{exp} ¹
Erreur $\theta_D\%$	15.29 _s	2.61 _s	34.33 _s	11.07 _s
	-	-	34.59 _d	12.81 _d

¹Ref. [36].

varie entre 1.42% et 10.42% pour les densités des matériaux et entre 2.61% et 34.33% pour la température de Debye, pour un calcul qui utilise les électrons de la couche s et p. L'erreur varie entre 2.97% et 9.41% pour les densités et entre 12.81% et 34.59% pour la température de Debye, pour un calcul qui utilise les électrons de la couche d de plus. La température de Debye est d'autant plus élevée que le solide est rigide et que sa masse volumique (ρ) est faible.

4.5 Propriétés diélectriques

Enfin, l'attention va maintenant être mis à l'examen des propriétés diélectriques des cristaux c'est à dire à l'examen de leur réponse à des champs électriques homogènes.

Un milieu diélectrique est caractérisé par l'apparition d'une polarisation électrique sous l'action d'un champ électrique extérieure c'est à dire si un milieu isolant placé dans une région où règne un champ électrique, modifie l'orientation et l'intensité du champ. Le champ électrique pénètre à l'intérieur du matériau isolant et agit sur les porteurs de charges de la matière, d'où le nom de diélectrique donné à ce type de corps.

Le tenseur de permittivité diélectrique est définie, dans le régime linéaire, à l'aide de [40] :

$$D_{mac,\alpha} = \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha,\beta} \epsilon_{max,\beta} \quad (4.13)$$

qui, en utilisant l'électrostatique simple, peut être écrite comme

$$D_{mac,\alpha} = \epsilon_{max,\beta} + 4\pi \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha,\beta} P_{max,\beta} \quad (4.14)$$

Avec $D_{mac,\alpha}$ est le champ de déplacement macroscopique et $\epsilon_{max,\beta}$ est le dépistage champ électrique macroscopique dans des directions α et β , respectivement, et $P_{max,\beta}$ est la polarisation macroscopique. Physiquement, par conséquent, le tenseur de permittivité diélectrique peut être vu d'intégrer l'effet du dépistage au sein du solide, comme c'est le coefficient de proportionnalité entre le champ de déplacement et le domaine de dépistage dans le cristal lui-même. En général, le champ de déplacement et de la polarisation comprennent les contributions ioniques. En utilisant l'équation (4.14), la contribution électronique au tenseur de permittivité diélectrique, ϵ^{α} peut être écrite [40].

$$\epsilon^{\alpha} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_{max,\alpha}}{\partial \epsilon_{max\beta}} \quad (4.15)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \sigma_{\alpha\beta} \frac{4\pi}{\Omega} 2E_{el}^{\epsilon^{\alpha}\epsilon^{\beta}} \quad (4.16)$$

Ou

$$E_{el}^{\epsilon^{\alpha}\epsilon^{\beta}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \epsilon_{\alpha} \partial \epsilon_{\beta}} \quad (4.17)$$

Avec Ω est le volume de la maille, $E_{el}^{\epsilon^{\alpha}\epsilon^{\beta}}$ est la généralisation mixtes dérivés de l'équation.

A partir des résultats listés dans le tableau 4.7, on remarque que l'erreur sur les constantes diélectriques varie entre 19.95% et 44.43% quand on a fait intervenir l'orbital d. Tandis que cet erreur varie entre 3.80% et 41.07% pour le calcul avec un pseudopotentiel qui utilise les électrons de la couche s et p.

4.5.1 Charges effectives de Born

En général, un matériau n'est jamais purement ionique, puisque les électrons sont délocalisés dans l'espace. Des hybridations entre orbitales atomiques donnent

TAB. 4.7: Les constantes diélectriques.

	AlAs	AIP	GaAs	GaP
ε_0	10.51 _s	11.50 _s	17.87 _s	17.45 _s
	-	-	17.58 _d	13.88 _d
	10.1 _{exp} ¹	9.8 _{exp} ¹	12.80 _{exp} ¹	11.11 _{exp} ¹
Erreur ε_0 (%)	3.90 _s	14.78 _s	28.37 _s	36.33 _s
	-	-	27.18 _d	19.95 _d
ε_∞	12.43 _s	8.91 _s	15.49 _s	15.46 _s
	-	-	19.58 _d	11.89 _d
	8.2 _{exp} ¹	7.5 _{exp} ¹	10.86 _{exp} ¹	9.11 _{exp} ¹
Erreur ε_∞ (%)	34.03 _s	15.82 _s	29.89 _s	41.07 _s
	-	-	44.53 _d	23.38 _d

¹Ref. [36].

lieu à des redistributions d'électrons, de sorte que les charges nominales peuvent uniquement servir comme une première estimation de la charge "réelle". Nous verrons qu'il est en fait impossible d'associer en toute rigueur une charge unique à un atome.

On distingue tout d'abord deux grandes catégories qui sont les charges statiques et les charges dynamiques. Ce sont des concepts complètement distincts et de nombreuses définitions coexistent. La différence fondamentale est que les charges statiques sont définies plus ou moins arbitrairement, tandis que les charges dynamiques représentent un concept introduit de façon rigoureuse, mais plus difficile à aborder. Comme nous les verrons, les premières peuvent être déterminées par un calcul d'état fondamental, tandis que les charges dynamiques font appel à une perturbation du cristal.

4.5.2 La charge statique

Pour un atome ou ion isolé, il est a priori facile de définir la charge qu'il porte, puisque le nuage électronique est assez localisé vu l'absence d'interactions avec le monde extérieur ou avec d'autres particules. La situation se complique considérablement dans le cas de molécules ou de solides. S'il paraît naturel de définir la charge statique portée par un atome en partitionnant la densité électronique en différentes contributions qu'on associe aux atomes individuels, on s'aperçoit que ce partitionnement n'est pas univoque. En effet, la définition du volume dans lequel on intègre la densité électronique est arbitraire puisque les frontières d'un atome dans un certain environnement chimique ne sont pas définies. Pour des raisons de symétrie, on pourrait privilégier des volumes sphériques [40].

4.5.3 Les charges effectives de Born

Considérons une onde longue à phonon se propageant le long de la direction [111] dans un cristal polaire à une structure zinc blende. Les ions positifs et négatifs se situent sur des plans distincts perpendiculaires à la direction de propagation. Ainsi,

le tenseur des charges effectives de Born $Z_{K,\alpha\beta}^*$ de l'atome K est le coefficient de proportionnalité entre la variation de la polarisation macroscopique P sous champ électrique nul dans la direction β et un déplacement de l'atome K selon la direction α .

$$Z_{K,\alpha\beta}^* = \Omega \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{K,\alpha}} \Big|_{\varepsilon=0} \quad (4.18)$$

Rappelons que dans cette expression Ω est le volume de la maille.

L'équation (4.18) peut se mettre sous plusieurs formes équivalentes. En effet, la polarisation est simplement égale à l'opposé de la dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique, puisque l'énergie d'un dipôle électrique p plongé dans un champ électrique ε vaut $-p.E$. Ainsi la polarisation dans la direction β peut se mettre sous la forme

$$P_\beta = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\beta} \quad (4.19)$$

De plus, il existe un lien entre l'énergie du cristal et la force agissant sur l'atome K dans la direction α

$$F_{K\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial \tau_{K\alpha}} \quad (4.20)$$

On peut donc transformer la définition du tenseur de charges effectives comme suit [40] :

$$Z_{K,\alpha\beta}^* = \Omega \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{K,\alpha}} \Big|_{\varepsilon=0} = -\frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{K,\alpha} \partial \varepsilon_{K,\beta}} \Big|_{\tau_{K\alpha}, \varepsilon=0} = \frac{\partial F_{K\alpha}}{\partial \varepsilon_\beta} \Big|_{\tau_{K\alpha}=0} \quad (4.21)$$

TAB. 4.8: Charges effectives de Born

	AlAs	AlP	GaAs	GaP
Z_1	2.13 _s	2.28 _s	2.24 _s	2.38 _s
	-	-	2.16 _d	2.13 _d
Z_2	-2.13 _s	-2.28 _s	-2.24 _s	-2.38 _s
	-	-	-2.16 _d	-2.13 _d

4.6 Propriétés piézoélectrique

L'effet piézoélectrique consiste en l'apparition d'une polarisation électrique dans une direction bien déterminée de certains cristaux diélectriques lorsque ceux-ci sont soumis à des tensions mécaniques. Cet effet, appelé **direct**, est réversible, c'est à dire que si on soumet ces cristaux à un champ électrique, ils sont le siège de tension mécaniques et partant de déformations, **effet inverse** [4,37].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué chaque domaine se polarise suivant l'axe du champ. Les côtés opposés des domaines se chargent de façon opposée et s'attirent mutuellement, provoquant une réduction de leur dimension dans la direction du champ électrique (et conjointement un allongement de leurs dimensions perpendiculaires au champ, dans les proportions du coefficient de Poisson). La déformation

TAB. 4.9: Equations piézoélectriques

Variabiles indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs Mécaniques
$\varepsilon, \bar{\sigma}$	$D = d\bar{\sigma} + \varepsilon^\sigma \varepsilon$	$\bar{\varepsilon} = s^\varepsilon \bar{\sigma} + d^t E$
$D, \bar{\sigma}$	$\varepsilon = -g\bar{\sigma} + \beta^\sigma D$	$\bar{\varepsilon} = s^D \bar{\sigma} + g^t D$
$\varepsilon, \bar{\varepsilon}$	$D = e_\varepsilon \varepsilon + e\bar{\varepsilon}$	$\bar{\sigma} = c^\varepsilon \bar{\varepsilon} - e^t \varepsilon$
$D, \bar{\varepsilon}$	$\varepsilon = -h\bar{\varepsilon} + \beta^\varepsilon D$	$\bar{\sigma} = c^D \bar{\varepsilon} - h^t D$

résultante est proportionnelle au carré du module du champ électrique : il s'agit de l'effet de l'électrostriction [4, 41].

La piézoélectricité est représentée par un tenseur de rang trois, e_{ijk} qui relie la déformations $\bar{\varepsilon}$ et la polarisation P dans un cristal

$$P_i = e_{ijk} \bar{\varepsilon}$$

Le même tenseur intervient dans l'effet piézélectrique inverse pour relier le champ électrique appliqué E aux contraintes $\bar{\sigma}$ subies par le cristal :

$$\bar{\sigma} = e_{ijk} \varepsilon_i \quad (4.22)$$

L'effet piézoélectrique peut être traduit par quatre couples d'équations reliant les tenseurs mécaniques de déformation $\bar{\varepsilon}$ et de contrainte $\bar{\sigma}$ aux vecteurs du champ électrique $\vec{\varepsilon}$ et de l'induction \vec{D} [42].

ou $()^t$ indique une transposée de la matrice considérée.

$()^x$ indique que la grandeur considérée est définie à x constant ou nul.

D : Induction électrique en C/m^2

ε : Champ électrique en V/m

ε_d : Permittivité électrique en F/m

β : Imperméabilité diélectrique en m/F

$\bar{\varepsilon}$: Tenseur de déformation

$\bar{\sigma}$: Tenseur de contrainte

s : Souplesse en m^2/N

c : Raideur en N/m^2

Canstante piézoélectrique d : Traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à induction nulle ou constante en C/N

Canstante piézoélectrique h : Traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ à induction nulle ou constante en N/C

Canstante piézoélectrique e : Traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant en $C.m^2$

Canstante piézoélectrique g : Traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction nulle ou constante en m^2/C

L'un des importants objectifs de notre travail est la détermination du tenseur piézoélectrique. pour calculer les tenseurs piézoélectriques, on utilise les équations suivantes :

$$e_{\alpha j} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial \bar{\varepsilon}_j} | \varepsilon \quad (4.23)$$

$$e_{\alpha j} = -\frac{\partial \sigma_{\alpha}}{\partial \varepsilon_j} |_{\bar{\varepsilon}} \quad (4.24)$$

Les constantes piézoélectriques sont obtenues à partir des relations suivantes [43].

$$d_{\alpha j} = \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \varepsilon_{\alpha}} |_{\sigma} \quad (4.25)$$

$$\delta \bar{\varepsilon}_j = g_{\alpha j} \delta D_{\alpha} \quad (4.26)$$

$$\delta \varepsilon_{\alpha} = -g_{\alpha j} \delta \sigma_j \quad (4.27)$$

$$\delta \sigma_j = -h_{\alpha j} \delta D_{\alpha} \quad (4.28)$$

$$\delta \varepsilon_{\alpha} = -h_{\alpha j} \delta \bar{\varepsilon}_j \quad (4.29)$$

Comme les semi conducteurs III-V ont une structure cubique (zinc blende) et grace aux opérations de symétrie, tous les éléments des tenseurs seront nuls sauf un élément.

Les résultats sont listés dans le tableau 4.10.

A partir des résultats, on peut dire qu'on a trouvé une variation des valeurs en

TAB. 4.10: Constantes piézoélectriques

	AlAs	AlP	GaAs	GaP
$d (PC/N)$	-0.661_s	-3.55_s	-5.522_s	-2.987_s
	-	-	-4.450_d	-2.00_d
$g(m^2/C)$	-0.006_s	-0.034_s	-0.079_s	-0.079_s
	-	-	-0.025_d	-0.015_d
$h(GN/C)$	-0.319_s	-1.97_s	-4.534_s	-4.534_s
	-	-	-1.450_d	-1.131_d

changeant le pseudopotentiel ; par exemple on a trouvé que d pour l'élément GaAs est égal à -5.522 pour le premier calcul et égal à -4.450 pour le deuxième calcul. Tandis que cette variation sera énorme pour le calcul de h pour le même élément qui est égal à -4.534 pour le premier calcul et -1.450 pour le deuxième.

Le coefficient de couplage

Les coefficients de couplage électromécanique sont généralement notés k_{ij} . Ils sont compris entre 0 et 1 et peuvent être vus comme une sorte de rendement : ils traduisent la faculté d'un matériau piézoélectrique à transformer l'énergie mécanique qu'il reçoit en énergie électrique et inversement.

$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad (4.30)$$

4.6. PROPRIÉTÉS PIÉZOÉLECTRIQUE

Le coefficient K peut s'exprimer à partir des coefficients mécanique, électrique et piézoélectrique du matériau pour un résonateur et un mode de vibration donnée. Si on considère le cas simple d'un barreau vibrant selon le premier mode d'extension (ou compression), le coefficient électromécanique est donné par cette équation [43] :

$$K^2 = \frac{d}{\sqrt{\epsilon^\sigma s^\epsilon}} \quad (4.31)$$

S^ϵ est la souplesse définie à champ électrique constant. ϵ^σ est la constante diélectrique définie à contrainte constante. A partir de nos résultats, on remarque que coefficient

TAB. 4.11: Le coefficient de couplage

	AlAs	AlP	GaAs	GaP
d_{14}	-0.66_s	-3.55_s	-5.522_s	-2.987_s
	-	-	-4.450_d	-2.00_d
ϵ_{11}	12.43_s	11.50_s	17.87_s	15.46_s
	-	-	19.69_d	13.91_d
$S_{44}(10^{-2}GP^{-1})$	1.88_s	1.76_s	1.78_s	1.85_s
	-	-	1.699_d	1.43_d
$K_{14}\%$	0.013_s	0.078_s	0.097_s	0.055_s
	-	-	0.074_d	0.044_d

de couplage K_{14} varie entre 0.013% et 0.097%.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons appliqué la théorie de la fonctionnelle perturbative de la densité afin d'étudier les propriétés élastique et diélectrique des semi conducteurs III-V cristallisant dans la structure zinc blende, le manque d'un centre de symétrie dans cette structure conduit à la naissance des effets piézoélectriques. Les pseudopotentiels qu'on a utilisés sont celle de Trouilier et Martins (à norme conservée), un fait intervenir l'orbital s et p et un autre qui fait intervenir l'orbital d de plus.

La compréhension des corrélations entre la structure et les propriétés physiques des cristaux est très importante pour l'optimisation et l'innovation de nouveaux matériaux à application technologique.

A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité. Pour notre cas, on a trouvé que tous les matériaux sont stables. Comme on a trouvé que AlAs est ductile tandis qu'on a pas pu identifier l'élément AlP. Par contre, on a trouvé que les élément GaAs et GaP sont fragiles dans les deux calculs ; ces résultats sont en accord avec la nature covalente semi ionique du ces deux matériaux mais n'est pas convenable pour l'élément AlAs.

Les propriétés élastiques des solides sont de prés liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. Notre travail nous a permet le calcul de la température de Debye et les vitesses du son longitudinal et transversal, ces résultats sont proches aux résultats expérimentaux surtout pour le calcul en utilisant le pseudopotentiel qui fait intervenir les électrons de la couche *d*.

Des expériences sur des cristaux soumis à des excitations externes pourraient nous donner des informations sur l'interaction structure/excitations donc sur les relations entre la structure et les propriétés physiques.

Actuellement, ce type de mesures porte surtout sur des perturbations statiques induites par pression et température. Notre approche porte sur l'interaction cristal/champ électrique, permet de donner des informations sur les propriétés diélectrique

et piézoélectrique des matériaux.

Finalement, on peut dire que le choix du type de pseudopotentiel convenable est une opération indispensable pour la réalisation d'une étude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Daniel Auguié. Pierre Vigier, *Physique de la matière condensée*, 1989.
- [2] Emanuel Mooser, *Introduction à la physique des solides*, P.P.U. Romandes 1993.
- [3] John Frederick Nye, *Propriétés physiques des cristaux*, 1961
- [4] Jean, Marie Dorlot, J. Paul Bailon et Jacques Masoumave, *Matériaux*, E.P. Montrea 1991
- [5] M. S. Dresselhaus, *Solid state physics"Transport Properties of Solids"*, 2001
- [6] David Sherrill, *the Born Oppenheimer Approximation*, School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, 2005.
- [7] Thèse de magister : *Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de quelques spinelles*, présenté par Zerarga Fares, université de M'sila, promotion 2007/2008.
- [8] Bernard Silvi, *Méthode Hartree-Fock*, Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie(FRANCE).
- [9] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [10] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie de la fonctionnelle de la densité](http://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [12] Thèse de magister ; *Etude de premier principes de la structure électronique des matériaux du groupe II-VI*, présentée par Mesri Dalila, Université Djillali Liabes De Sidi Bel Abbes, promotion 1999/2000.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation* . Phys. Rev., 140 :A1133, 1965.
- [14] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966)
- [15] P.D. De Cicco and F.A. Johnson. . Proc. R. Soc. London Ser. A, 310 :111, 1969.
- [16] R. Pick, M.H. Cohen, and R.M. Martin. *Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation*. Phys. Rev. B, 1 :910, 1970.
- [17] X. Gonze. *Adiabatic density-functional perturbation theory*. Phys. Rev. A, 52 :1096, 1995.

BIBLIOGRAPHIE

- [18] :Thèse de doctorat, *Berry Phase Calculations of the Rotational and Pseudorotational g-factor in Molecules and Solids*, présenté par Davide Ceresoli, promotion 2002
- [19] :Thèse de doctorat, *Density Functional and Linear Response Studies of sp Materials*, présenté par Jens Kunstmann, université Vonder Fakultät für Mathematik und Physik.
- [20] M. J. Mehl, B. M. Klein and D. A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic Compounds : Principles and Practice*, Volume I : *Principles*, Ch. 9 (pp. 195–210), J. H. Westbrook and R. L. Fleisher, eds. John Wiley and Sons, London 1995.
- [21] O. H. Nielson and R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, 32 (1985) 3792.
- [22] *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [23] J. M. Ziman, F.R.S, *Principles of the theory of solids*, (Cambridge University Press) (1972).
- [24] G.C. Fletcher, *The Electron Band Theory of Solids*, North-Holand Publishing company, London (1971).
- [25] N.W. Ashcroft. N.D. Mermin. *Solid State Physics*, Hault-Saunders International Editions 1981.
- [26] :Thèse de magister, *Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semiconducteur $GaAs_xSb_{1-x}$* , présentée par Mezrag Fadila, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, promotion 2003/2004
- [27] E. Fermi, *Nuovo cimento* 11, 157 (1934).
- [28] Thèse de magister, *Etude des propriétés vibrationnelles et optiques des composés $A^I B^{II} C^V$ ($LiMgX$, $X=N,P,As$), $LiCdP$ et $LiCdAs$* représenté par A. Melouki, université 8 mai 1945 de Guelma , promotion 2007
- [29] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [30] J. C. Philips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [31] D. Vandebilt, *Phys. Rev.* 41, 7892 (1990).
- [32] N.Troullier and J. L. Martins, *Phys. B* 43, 1993 (1991)
- [33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [34] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [35] F. D. Murmaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.
- [36] *Properties of groupe I V, III V and II VI semi conductors.* 2005
- [37] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod 1983.
- [38] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials* ,2005
- [39] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzavyi and B. Johansson, J. Wills and O. Eriksson. *J. Appl. Phys.* 84, 4891 (1998).
- [40] X. Gonze and C. Lee. *Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors and interatomic force constants from density-function perturbation theory.* *Phys.Rev.B*, 55 :10355, 1997.

BIBLIOGRAPHIE

- [41] [http ://fr.wikipedia.org/wiki/électrostriction](http://fr.wikipedia.org/wiki/électrostriction).
- [42] Thèse de doctorat, *Modélisation causale et commande d'un actionneur piézoélectrique à onde progressive*, Université Lille I , Frédéric Giraud, 2002
- [43] Physical review B 72, 035105 , *Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory*, 2005