

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université 8 Mai 1945, Guelma



THESE

Présentée à la faculté des Mathématiques, de l'informatique
et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Physique de la matière condensée

Par
Mr. Souadkia Mourad

**Semi-conducteurs polaires : Etude des propriétés structurales,
vibrationnelles et thermodynamiques**

Devant le jury

Président:	BOUFELFEL Ahmed	Pr. Université de Guelma
Encadreur:	BENNECER Badis	Pr. Université de Guelma
Examineurs:	BOUHEMADOU Abdelmadjid	Pr. Université de Sétif
	BRAGHTA Amar	Pr. Université de Guelma
	BELKHIR Hafid	Pr. Université de Annaba
	MERADJI Hocine	Pr. Université de Annaba

2013

إلى:

الوالدين العزيزين

زوجتي وأبنائي

محمد إقبال، عبد النور، آمنة وحنان

إخوتي و أخواتي

كل من ساهم في انجاز هذا العمل و لو بدعوة في ظهر الغيب

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire LPG de l'université de Guelma. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse, Pr Badis Bennecer pour l'opportunité qu'il m'a offert de travailler sous sa supervision, son suivi permanent, ses précieux conseils dont j'ai bénéficié durant le déroulement de la thèse.

Mes grands remerciements s'adressent à Mr Ahmed Boufelfel , Professeur à l'université de Guelma et directeur du laboratoire LPG qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie également Mr Hafid Belkhir, Mr Hocine Meradji Professeurs à l'université de Annaba, Mr Abdelhamid Bouhemadou Professeur à l'université de Sétif et Mr Amar Braghta Professeur à l'université de Guelma d'avoir accepter d'examiner ce travail et de faire d'être membre du jury.

j'exprime également toute ma reconnaissance au Dr Fateh Kalarasse, qui ma grandement fait profiter de ces fructueuses discussion sur les codes de calcul. Son aide a souvent été précieuse.

Un grand remerciement s'adressent à la communauté d'ABI NI T pour avoir proposé un code de calcul libre et je n'oublie pas tous les membres de forum d'abinit.

En outre, je conserve des souvenirs très agréables des discussions scientifiques passionnées avec mes amis: A. Hamidani et A. Mellouki.

Je n'oublie pas de remercier aussi: K. Zanat, A. Maghnaoui, R. Benchikh, F. Amairia, S. karfef et L. Kalaraesse pour leurs encouragements et un grand remerciement s'adressent à M. Boualleg.

Enfin, je remercie tout les membres de ma famille, proches et lointains, qui m'ont soutenue ne serait ce que par une invocation. Je remercie aussi tout ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Mr Mourad Souadkia

ABSTRACT

We present ab initio calculations of structural, lattice dynamical, thermodynamic properties of SrX (X = S, Se, Te and O) and their pressure dependence in both B1 (NaCl) and B2 (CsCl) phases. Static calculations predict the B1–B2 transition to occur at 17.7, 13.6, 12.3 and 30.6 GPa for SrS, SrSe, SrTe and SrO, respectively. The inclusion of zero-point vibrations lowers these values. At zero pressure, the calculated phonon dispersions agree well with the measured ones for the B1 phase of SrO and at Γ point of SrS and SrSe, respectively. A pressure-induced soft transverse acoustic (TA) phonon mode is identified at the zone boundary X point of the Brillouin zone of all compounds. The B2 phase is stable at high pressure. The Born effective charge and the electronic dielectric constants are calculated and also evaluated in function of the pressure. We have also used the calculated dispersions in conjunction with the quasi-harmonic approximation to predict temperature and pressure dependence of various quantities such as the thermal expansion coefficient, the bulk modulus, entropy and the heat capacity. Our results for the thermal expansion coefficient show that it decreases with pressure. The predicted transition pressure decreases with temperature. We have also studied the effect of composition (x) on structural properties of SrS_{1-x}Se_x, SrS_{1-x}Te_x and SrSe_{1-x}Te_x, for B1 phase. By using the density-functional perturbation theory (DFPT) and the virtual-crystal approximation (VCA). The variation of the phonon frequencies at the high symmetry points, the electronic and static dielectric constant, the Born effective charge and the elastic constants as a function of the composition (x) is also studied. All these properties follow a quadratic law in x and the value of the bowing parameter for SrS_{1-x}Te_x is large than the obtained for the two other alloys. The structural and elastic properties for simple cubic supercells with $x = 0.25$, $x = 0.5$ and $x = 0.75$ have been computed and are in good agreement with those obtained from VCA and other calculations.

keywords : II-VI compounds ; Phonon ; Thermodynamic properties ; Phase transition ; Abinitio calculation ; Virtual-crystal approximation ; Supercell.

Nous présentons une étude de premiers principes des propriétés structurales, vibrationnelles, thermodynamiques et transition de phase pour SrX (X=S, Se, Te et O). Nos résultats statiques pour la pression de transition de la phase NaCl à la phase CsCl sont 17.7, 13.6, 12.3 et 30.6 GPa pour SrS, SrSe, SrTe et SrO, respectivement. Ces valeurs diminuent quand on inclus l'effet de l'énergie de point zéro. À pression nulle, les spectres des phonons obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles pour SrO. Au point Γ , nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales, pour SrSe et SrTe dans la phase B1. Sous pression la phase B1 devient dynamiquement instable, les modes acoustiques transversaux au point X ont des valeurs négatives. À haute pression la phase B2 devient stable. La charge effective de Born et la constante diélectrique optique sont calculées et évaluées en fonction de pression. Les grandeurs thermodynamiques : la dilatation thermique, la chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, le module de compressibilité thermique sont calculés en fonction de la température et de la pression. La pression de transition calculée diminue en fonction de température. Nous avons aussi, étudié les propriétés structurales des alliages ternaires $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la phase B1, en fonction de la concentration (x). En utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) et l'approximation du cristal virtuel (VCA), la charge effective de Born, la constante diélectrique statique et électronique, les fréquences de phonon aux points de haute symétrie Γ , X et L , les constantes élastiques sont calculés en fonction de la composition (x). Toutes ces propriétés suivent une loi quadratique en fonction de la concentration (x), et on constate que, la déviation pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ est grande comparée aux deux autres alliages. La méthode de supercellule a été utilisée pour différentes concentration de x ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) pour calculer les propriétés structurales et élastiques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus avec la méthode VCA.

Mots-Clés : Semiconducteurs II-VI ; Phonon ; Propriétés thermodynamiques ; Transition de phase ; Calcul ab-initio ; L'approximation du cristal virtuel (VCA) ; Supercellule (SC)

المخلص:

في هذه الرسالة قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الإهتزازية و الترموديناميكية للمركبات SrX ($X= S, Se, Te, O$) من المجموعة II-VI من الجدول الدوري للعناصر. التي تتبلور على الشكل البلوري NaCl كلور الصوديوم في الحالة المستقرة. كما قمنا أيضا بدراسة ضغط الطور التحولي بين الطور (بنية كلور الصوديوم NaCl) و الطور (بنية كلور السيزيوم CsCl). ضغط الطور التحولي الذي تحصلنا عليه يوافق النتائج التجريبية حيث كان 12.3, 13.6, 17.7 GPa , و 30.6 بالنسبة للمركبات SrO, SrTe, SrSe, SrS على التوالي. كما قمنا بدراسة تأثير طاقة النقطة صفر على الضغط التحولي حيث تبين لنا ان هذه القيم تنخفض. عند الضغط المنعم، حساب الطيف الفونوني كان مطابق للحسابات التجريبية بالنسبة للمركب SrO . عند زيادة الضغط يصبح الطور كلور الصوديوم غير مستقر بينما الطور كلور السيزيوم يصبح مستقرا عند الضغط المرتفع حيث كل ترددات الاهتزاز تكون موجبة. كما قمنا بحساب الشحنة الفعالة ليورن و ثابت العزل الضوئي بدلالة الضغط.

باستعمال التقريب شبه توافقي قمنا بحساب السعة الحرارية، الأنتروبي، التمدد الحراري، و معامل الإنضغاطية بدلالة درجة الحرارة و الضغط. كما قمنا أيضا بحساب ضغط تحول الطور بزيادة درجة الحرارة، حيث كان التناسب عكسيا.

بالنسبة للخلائط $SrS_{1-x}Se_x$, $SrS_{1-x}Te_x$, $SrSe_{1-x}Te_x$ ، قمنا بحساب الخواص البنيوية، الخواص الميكانيكية و كذلك الإهتزازية بدلالة التركيز x

في غياب النتائج التجريبية و النظرية تعتبر هذه النتائج من أهم النتائج المتحصل عليها.

الكلمات الدلالية: أنصاف النواقل VI-II؛ الخواص الاهتزازية؛ الخواص الترموديناميكية، طور التحول؛ المبدأ الأول في الحساب؛ الخلائط

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
Bibliographie	5
1 Présentation des Matériaux : Structure cristalline	9
1.1 Introduction	9
1.2 Semi-conducteurs polaires	9
1.3 Caractéristiques des semi-conducteurs SrX (X=S, Se, Te et O)	10
1.3.1 Description de la phase B1	10
1.3.2 Description de la phase B2	13
Bibliographie	16
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	18
2.1 Introduction	18
2.2 L'équation de Schrödinger	19
2.3 L'approximation de Hartree	21
2.4 L'approximation de Hartree-Fock	21
2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
2.5.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	23
2.5.2 La théorie de Kohn-Sham	24
2.6 Résolution de l'échange et corrélation	26
2.6.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)	26
2.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	28
2.7 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham	30
2.8 Conclusion	31
Bibliographie	33
3 Les propriétés vibrationnelles, élastiques et la DFPT	35
3.1 Introduction	35
3.2 L'approximation adiabatique	36

3.3	L'approximation harmonique et les constantes des forces interatomiques	37
3.4	Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité	38
	3.4.1 La matrice dynamique et la densité électronique	38
	3.4.2 Équations de la DFPT	44
3.5	Les semiconducteurs polaires	45
	3.5.1 Le splitting LO–TO	45
	3.5.2 La charge effective de Born et le tenseur diélectrique par le calcul <i>abinitio</i>	46
3.6	Constantes élastiques	47
	3.6.1 Loi de Hooke et le tenseur des constantes élastiques	47
	3.6.2 Notation de Voigt	49
3.7	Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique	49
	3.7.1 Déformation	49
	3.7.2 Tenseur des constantes élastiques	50
3.8	Calcul ab-initio des constantes élastiques	51
	3.8.1 Méthode Contrainte–Déformation	51
	3.8.2 Méthode DFPT	51
3.9	Conclusion	52
	Bibliographie	53
4	Propriétés thermodynamiques et transition de phase	55
4.1	Introduction	55
4.2	L'approximation quasi-harmonique et les propriétés thermodynamiques	56
	4.2.1 Équation d'état	56
	4.2.2 Paramètre de Grüneisen et dilatation thermique	58
	4.2.3 Chaleur spécifique à volume constant	59
	4.2.4 Entropie	61
4.3	Transition de Phase	61
	4.3.1 Définition	61
	4.3.2 Coexistence de phases	62
	4.3.3 Stabilité et transition : Critère de Gibbs-Duhem	63
	4.3.4 Classification thermodynamique des transitions de Phase	64
	Les transitions du premier ordre	64
	Les transitions du second ordre	64
	4.3.5 Transition structurale	65
4.4	Conclusion	65
	Bibliographie	66
5	Implémentations : Ondes planes et Pseudopotentiels	68
5.1	Introduction	68
5.2	Base d'ondes planes	68
	5.2.1 Théorème de Bloch	68
	5.2.2 Base d'ondes planes : l'énergie de coupure	69
5.3	Echantillonnage de la zone de Brillouin	70

5.4	Les pseudopotentiels	72
5.4.1	L'approche pseudopotentiel	72
5.4.2	Pseudopotentiels à norme conservée	74
5.4.3	Correction non linéaire de cœur	76
5.4.4	Pseudopotentiels de Troullier-Martins	77
5.4.5	Pseudopotentiels de Hartwigsen Goedecker et Hutter	80
5.4.6	Pseudopotentiels ultra-doux (US-PP)	81
5.4.7	Pseudopotentiels PAW	85
5.5	Conclusion	86
	Bibliographie	87
6	Résultats et Discussions	89
6.1	Introduction	89
6.1.1	Le choix du code de calcul	89
6.1.2	Paramètres de convergence	90
	Première Partie	91
6.2	Chalcogénures de Strontium	91
6.2.1	Détails de calcul	91
6.2.2	Propriétés structurales	92
6.2.3	Changement de phase et pression de transition statique	95
6.2.4	Propriétés vibrationnelles et l'effet de la pression	98
	Spectre des phonons et la densité d'états des phonons dans la phase B1	98
	Spectre des phonons et la densité d'état des phonons dans la phase B2	102
	Fréquences de vibration aux points de haute symétrie en fonction de pression pour la phase B1 et B2	106
6.2.5	Propriétés diélectriques	107
6.2.6	Propriétés Thermodynamiques	114
	L'effet de l'énergie de point zéro et l'équation d'état	114
	Module de compressibilité en fonction de la température et de la pression	114
	Dilatation thermique	118
	Capacité calorifique à volume constant C_V	120
6.2.7	Pression de transition en fonction de la température	123
	Deuxième Partie	126
6.3	Oxyde de Strontium	126
6.3.1	Détail de calcul	126
6.3.2	Propriétés structurales	126
6.3.3	Propriétés vibrationnelles sous pression	127
6.3.4	La fonction diélectrique et la charge effectives de Born	132
6.3.5	Propriétés Thermodynamiques	134
6.3.6	Transition de Phase B1-B2	136
	Troisième Partie	140

6.4	Les alliages ternaires	140
6.4.1	Introduction	140
6.4.2	Méthode de calcul	140
	Approximation du Cristal Virtuel (VCA)	140
	La Supercellule (SC)	141
	Détails de calcul	141
6.4.3	Propriétés structurales	142
6.4.4	Propriétés élastiques	144
6.4.5	Propriétés dynamiques et diélectriques	147
	Conclusion	153
	Bibliographie	156

TABLE DES FIGURES

1.1	Structure cristalline du chlorure de sodium. Le réseau spatial est cfc et la base comporte un ion Cl^- en (0 0 0) et un ion Na^+ en $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	11
1.2	Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie [25]	13
1.3	Structure cristalline du chlorure de césium. Le réseau est cubique simple et la base comporte un ion Cl^- en (0 0 0) et un ion Cs^+ en $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	14
1.4	Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie [25]	15
5.1	Schematic illustration of all-electron (solid lines) and pseudoelectron (dashed lines) potentials and their corresponding wave function. The radius at which all-electron and pseudoelectron values match is designated r_c	73
6.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrS.	93
6.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrSe.	93
6.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrTe.	94
6.4	Enthalpie en fonction de la pression dans les phases B1 (trait plein) et B2 (pointillé) pour SrS, SrSe et SrTe.	97
6.5	Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrS à $P = 0$ et à $P = 71$ (en GPa), dans la phase B1.	99
6.6	Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrSe à $P = 0$ et à $P = 77$ (en GPa), dans la phase B1.	100
6.7	Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrTe à $P = 0$ et à $P = 98$ (en GPa), dans la phase B1.	101
6.8	Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrS à $P = 0$ et à P_t (en GPa), dans la phase B2.	103
6.9	Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrSe à $P = 0$ et à P_t (en GPa), dans la phase B2.	104

6.10	Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrTe à $P = 0$ et à P_t (en GPa), dans la phase B2.	105
6.11	La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie en fonction de volume pour SrS dans la phase B1 et la phase B2.	108
6.12	La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie en fonction de volume pour SrSe dans la phase B1 et la phase B2.	109
6.13	La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie en fonction de volume pour SrTe dans la phase B1 et la phase B2	110
6.14	La variation de la constante diélectrique optique et la charge effective de Born en fonction de la pression pour SrS.	112
6.15	La variation de la constante diélectrique optique et la charge effective de Born en fonction de la pression pour SrSe.	113
6.16	La variation de la constante diélectrique optique et la charge effective de Born en fonction de la pression pour SrTe.	113
6.17	L'énergie libre en fonction du volume pour SrS dans la phase B1 et la phase B2.	115
6.18	L'énergie libre en fonction du volume pour SrSe dans la phase B1 et la phase B2.	116
6.19	L'énergie libre en fonction du volume pour SrTe dans la phase B1 et la phase B2	117
6.20	Module de compressibilité pour différentes pressions en fonction de la température pour SrS dans la phase B1 et la phase B2.	118
6.21	Module de compressibilité pour différentes pressions en fonction de la température pour SrSe dans la phase B1 et la phase B2.	119
6.22	Module de compressibilité pour différentes pressions en fonction de la température pour SrTe dans la phase B1 et la phase B2.	119
6.23	Dilatation thermique volumique $\alpha(T)$ pour différentes pressions en fonction de la température pour SrS. Ligne solide nos résultats. Pour la phase B1 ; carrés (0 GPa), triangles en haut (8 GPa), triangles en bas (16 GPa) et pour la phase B2 ; cercles (22 GPa), carrés (30 GPa) et triangles (40 GPa) sont les résultats calculés reportés dans la Ref. [35].	120
6.24	Dilatation thermique volumique $\alpha(T)$ pour différentes pressions en fonction de la température pour SrSe.	121
6.25	Dilatation thermique volumique $\alpha(T)$ pour différentes pressions en fonction de la température pour SrTe.	121
6.26	Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour SrS, dans la phase B1 et la phase B2.	122
6.27	Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour SrSe, dans la phase B1 et la phase B2.	122
6.28	Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour SrTe, dans la phase B1 et la phase B2.	123

6.29	Pression de transition de la phase B1–B2 en fonction de la température pour SrS (carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l’effet de l’énergie de point zéro).	124
6.30	Pression de transition de la phase B1–B2 en fonction de la température pour SrSe (carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l’effet de l’énergie de point zéro).	125
6.31	Pression de transition de la phase B1–B2 en fonction de la température pour SrTe (carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l’effet de l’énergie de point zéro).	125
6.32	Variation de l’énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrO.	127
6.33	Spectre des phonons et les densités d’états des phonons (DOS) calculés pour différentes pressions dans la phase NaCl pour SrO, les résultats expérimentaux sont : carrés vides sont de la Ref. [48], Cercles pleins sont de la Ref. [49], cercles vide sont de la Ref. [50].	129
6.34	Spectre des phonons et les densités d’états des phonons (DOS) calculés pour différentes pressions dans la phase CsCl pour SrO.	131
6.35	La variation des fréquences des phonons au points de haute symétrie dans la phase B1 et B2 pour SrO.	132
6.36	Charge effective de Born et constant diélectrique électronique en fonction de pression dans la phase B1 et B2.	133
6.37	Dilatation thermique en fonction de la tempéraure et de la pression dans la phase B1 et la phase B2 pour SrO. résultats expérimentaux : carré Ref. [55] et cercle plein Ref. [58]	136
6.38	Chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température et de la pression dans la phase B1 et la phase B2 pour SrO.	137
6.39	Transition de phase B1-B2 pour SrO : statique T=0 K (avec l’effet de l’énergie de point zéro), à 300 k et à 900 k.	137
6.40	Pression de transition de la phase B1 à la phase B2 en fonction de pression pour SrO.	138
6.41	Volume à T= 0 K et 300 K en fonction de la pression pour SrO dans les deux phases. Résultats expérimentaux : carré Ref. [56], triangle Ref. [44]	139
6.42	Variation de paramètre du maille en fonction de la concentration (x); ligne continue obtenue par l’ajustement quadratique, ligne pointillée obtenue par la loi de Végard.	142
6.43	Dépendance en composition de module de compressibilité, ligne pointillé obtenue à partir de la loi de dépendance linéaire.	143
6.44	Dépendance en composition des constantes élastiques. La ligne continue est l’ajustement quadratique	146
6.45	Dépendance des fréquences de point de haute symétrie Γ , X et L en fonction de la concentraion dans la phase B1, ligne continue est l’ajustement quadratique.	148

6.46	Dépendance en composition de constante diélectrique électronique et statique, ligne continue est l'ajustement quadratique.	150
6.47	Dépendance en composition de la charge effective de Born.	150

LISTE DES TABLEAUX

6.1	Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' des composés SrS, SrSe and SrTe dans les phases NaCl(B1) et CsCl (B2).	94
6.2	Pression de transition P_t (en GPa), volumes de transition de phase (en Å ³) et le changement relatif du volume $\left(\frac{\Delta V}{V_0(B1)}(\%) \right)$ pour SrS, SrSe et SrTe.	96
6.3	Fréquences des phonons (en cm^{-1}) dans la phase NaCl aux points de haute symétrie Γ , X et L , pour SrS, SrSe and SrTe.	107
6.4	Charge effective de Born et la constante diélectrique optique pour SrS, SrSe et SrTe dans la structure NaCl à pression nulle et la structure CsCl à pression de transition.	111
6.5	Capacité calorifique à volume constant C_v dans la phase B1 et la phase B2 pour SrS, les valeurs entre parenthèse sont les résultats théoriques du Ref. [35]	123
6.6	Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' pour SrO dans la phase B1 et B2.	128
6.7	Fréquences des phonons (en cm^{-1}) dans la phase NaCl aux points de haute symétrie Γ , X et L , pour SrO.	132
6.8	Grandeurs thermodynamiques calculées en fonction de la température et de la pression pour SrO dans la phase B1 et la phase B2.	135
6.9	Pression de transition (en GPa), volume de transition (Å ³) et le changement relatif du volume, (les valeurs entre parenthèse avec l'effet de l'énergie de point zéro).	138
6.10	Position des atomes constituant la supercellule de l'alliage SrS _{1-x} Se _x , pour les différentes compositions $x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$ dans la phase NaCl.	141
6.11	Paramètre de réseau calculé a_0 en (Å), module de compressibilité B en (GPa) pour SrS _{1-x} Se _x , SrS _{1-x} Te _x et SrSe _{1-x} Te _x en fonction de x	144

6.12	Les constantes élastiques calculées (en GPa) pour SrS, SrSe et SrTe dans la phase NaCl au volume d'équilibre.	145
6.13	Constantes élastiques pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$ calculées par la méthode VCA et SC au volume d'équilibre.	149
6.14	Paramètre de bowing b (en cm^{-1}) pour les points de haute symétrie Γ , X et L , dans la phase NaCl pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$, respectivement.	149
6.15	Constante diélectrique optique pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la structure NaCl, respectivement, pour différente concentration (x).151	
6.16	Fréquence de phonon au point Γ (en cm^{-1}), la charge effective de Born, la fonction diélectrique statique et électronique pour SrS, SrSe et SrTe dans la phase B1.	152

INTRODUCTION

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, vibrationnelles, thermodynamiques et transitions de phase des différentes phases du SrX (X= S, Se, Te et O) et aussi les propriétés structurales, élastiques et dynamiques de leurs alliages ternaires tels que $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la phase B1, en fonction de la concentration (x). L'étude de ces composés sous pression est importante car ils se présentent sous plusieurs formes solides. La phase B1 est la phase stable à température et pression ambiantes, elle est de structure de type NaCl. La phase B2 de haute pression est de structure de type CsCl [1–4].

Aujourd'hui et à cause de l'avancement de l'étude expérimentale, il est possible d'analyser les propriétés structurales des cristaux dans les conditions de haute pression et de haute température, mais ce domaine en pression et en température reste limité par le dispositif expérimental. Parallèlement à ces avancées expérimentales ont été développées des théories permettant une bonne description des phases solides et de leur structure électronique. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité (il est possible d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience) et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément. Parmi les méthodes qui ont été développées pour atteindre ce but, les méthodes ab-initio qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler

à partir de la résolution de l'équation de mécanique quantique. Ces méthodes ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [5] qui est désormais devenue un outil standard pour comprendre les propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique, complétant ainsi les connaissances expérimentales par des simulations numériques [6–8].

Cependant, même si la **DFT** est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Récemment, une approche perturbative a été développée : la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (**DFPT**) [9–13], cette approche permet d'obtenir la matrice dynamique avec un effort de calcul comparable à celui dans un système non perturbé. Aussi, cette technique a été appliquée avec succès pour les semi-conducteurs élémentaires et binaires.

Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique, ils se séparent en deux branches : les méthode dites : **tous électrons** et les méthodes **pseudopotentiels** [14]. Ces dernières méthodes nécessitent de séparer les électrons de cœur, qui sont traités dans l'approximation de cœur gelé et des électrons de valence qui sont traités explicitement. Cependant le Strontium (Sr), possède des électrons dits de semi-cœur. Ces électrons peuvent être traités explicitement dans la valence ou implicitement par la correction de cœur non linéaire (**NLCC**) [15], pour cela nous avons effectué un calcul de ces propriétés, en utilisant un pseudopotentiel pour l'atome Sr qui est traité seulement l'état $5s^2$ au valence, nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales lorsque les électrons de semi-cœur sont traités comme des électrons de valence (10 électrons), que lorsqu'il sont traités dans l'approximation de cœur gelé.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur les semi-conducteurs de II-VI, les chalcogénures de strontium SrX ($X = S, Se, Te$ et O), grâce à leur importance technologique ces matériaux occupent un rôle principale en physique des semi-conducteurs, ils trouvent leurs applications dans les catalyseurs, en micro-électronique, dans la fabrication des dispositifs émettant de la lumière et dans les détecteurs infrarouges [16–21].

Les composés étudiés dans ce travail ont fait l'objet de nombreux travaux expéri-

mentaux et théoriques concernant les propriétés structurales ainsi que la stabilité et transition de phase, élastiques, optiques, électroniques et structure de bande [22–50].

À notre connaissance, il existe peu d'études expérimentales et théoriques sur les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques de ces composés. Uğur [51] a calculé le spectre de phonon pour SrS par la méthode (PP–PW) et DFPT avec l'approximation GGA dans la phase B1 et la phase B2 à pression nulle. L'auteur prévoit que la phase B2 est dynamiquement instable. Cheng et al. [35] en utilisant des calculs du pseudopotentiel en conjonction avec le modèle quasi-harmonique de Debye pour prédire les propriétés thermodynamiques et pression de transition en fonction de température et de pression dans les deux phases pour SrS. Expérimentalement, Kaneko et al. [52] ont mesuré les fréquences longitudinales et transversales optiques au centre de la zone de Brillouin pour SrS et SrSe dans la phase B1. Pour SrO et dans la phase B1, la dispersion de phonon à 300 k, constante diélectrique et les fréquences de phonon optiques au centre de la zone de Brillouin à 17 et 300 k, la capacité calorifique, et les constantes élastiques sont déterminés expérimentalement [53–59]. Théoriquement, Schütt et al. [60] ont utilisé la méthode DFPT et l'approximation LDA, pour étudier les spectres des phonons pour XO (X= Mg, Ca et Sr) dans la phase B1 et à pression zéro. Le paramètre de Grüneisen et la dilatation thermique linéaire pour SrO et CaO dans la phase B1 sont calculés par Ruppin [61]. Aoumeur–Benkabou et al. [62] ont étudié les propriétés structurales et thermodynamiques pour SrO dans la structure NaCl par la dynamique moléculaire. Récemment, Guo [63] a calculé les constantes élastiques et les propriétés thermodynamiques sous pression dans la phase B1 et B2 pour SrO par la méthode de Hartree–Fock–LCAO.

Concernant l'effet de pression sur les propriétés vibrationnelles, thermodynamiques dans la phase B1 et la phase B2 ainsi que la variation de la pression de transition en fonction de la température, à notre connaissance, il n'y a pas des données expérimentales ni théoriques et nos résultats sont nouveaux et servent comme des prédictions pour ces matériaux.

Pour les alliages ternaires, S. Ladidi et al. [64–66] ont étudié les propriétés structu-

rales, électroniques, optiques et thermodynamiques (détermination de la température critique de stabilité de ces alliages ternaires) en utilisant la méthode (FP-LAPW). Par contre, il n'y a pas de travaux expérimentaux ou théoriques dans la littérature concernant les propriétés élastiques et vibrationnelles des alliages ternaires $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la phase B1, en fonction de la concentration (x).

Ce travail a été effectué par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

Le manuscrit est organisé comme suit :

Dans le chapitre un, la description de la structure cristalline de la phase B1 et la phase B2 pour ces composés. Le chapitre deux, nous donne un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que les approximations utilisées pour traiter l'échange et la corrélation. Le chapitre trois, traitera la méthode de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) pour l'étude des propriétés dynamiques. Dans le chapitre quatre, on rappellera les propriétés thermodynamiques et l'approximation quasi-harmonique ainsi que la transition de phase. Le chapitre cinq, sera consacré à la notion de pseudopotentiel et l'importance des ondes planes et on citera les grandes familles de pseudopotentiels. Au chapitre six, nous présentons les résultats de nos calculs des différentes propriétés pour les composés binaires SrX ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ et O), ainsi que les alliages ternaires $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$.

Finalement, l'ensemble des résultats acquis est résumé dans la conclusion.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. A **91** (1985) 11.
- [2] H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **49**(1994) 15341.
- [3] H.G. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, Phys. Rev. B **32** (1985) 4066.
- [4] Y. Sato and R. Jeanloz, J. Geophys. Res. **86** (1981) 11 ; J. Geophys. Res. **86** (1981) 773.
- [5] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **1133** (1965) 140.
- [6] X. Zhang, L. Yu, A. Zakutayev and A. Zunger, Adv. Funct. Mater. **22** (2012) 1425.
- [7] A. Roy, J. W. Bennett, K. M. Rabe and David Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 037602.
- [8] J. W. Bennett, K. F. Garrity, K. M. Rabe and David Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 017603.
- [9] X. Gonze, Phys. Rev. B **55** (1997) 10337.
- [10] X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B **55** (1997) 10355.
- [11] X. Gonze, D.C. Allan and M.P. Teter, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3603.
- [12] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73** (2001) 515.

- [13] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, Phys. Rev. B **43** (1991) 7231.
- [14] David J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers 1994.
- [15] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. L. Hutter, Phys. Rev. B **58** (1998) 3641.
- [16] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, Phys. Stat. Sol. B **89** (1978) 663.
- [17] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids. **52** (1991) 211.
- [18] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. **66** (1992) 515.
- [19] C. Noguera, Physics and Chemistry of oxides surface. Combridge University Presse. Combridge, 1996.
- [20] V. R. Choudhary, A. M. Rajpart and A. S. Mamman, J. Catal. **178** (1988) 576.
- [21] J. H. Cho, R. Kim, K. W. Lee, G. Y. Yeom, J. Y. Kim and J. W. Park, Thin Solid Films. **350** (1999) 173.
- [22] Xiao-Ling Zhu, Hong Zhang, Gang Chen and Xin-Lu Cheng, Phys. Status Solidi B **248** (2011) 2864.
- [23] R. Khenata, H. Baltache, M. R erat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs and B. Abbar, Physica. B **339** (2003) 208.
- [24] S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia, F. El Haj Hassan, Physics. Procedia. **2** (2009) 1205.
- [25] K. Syassen. N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fisher and J. Evers, Phys. Rev. B **35**(1987) 4052.
- [26] M. Dadsetani and A. Pourghazi, Phys. Rev. B **73** (2006) 195102.
- [27] F. Marinalli, H. Dupin and A. Lichanot, J. Phys. Chem. Solids. **61** (2000) 1707.
- [28] L.Y. Lu, J.J. Tan, O.U. Jia and X.R. Chen, Physica. B **399**(2007) 66.
- [29] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhattou, B. Soudini and H. Abid, Phys. Stat. Sol. B **241** (2004) 2529.

- [30] A. Hasegawa and A. Yanase, *J. Phys. C* **13** (1980) 1995.
- [31] R. Pandey, P. Lepak and J.E. Jaffe, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 4976.
- [32] D. Varsheny, N. Kaurav, R. Kinge and R.K. Singh, *Comput. Mater. Sci.* **41** (2008) 529.
- [33] Y. Cheng, L.Y. Lu, O.H. Jia and X.R. Chen, *Chin. Phys. B* **17** (2008) 1355.
- [34] X.C. Yang, A.M. Hao, J. Yang, Y.H. Han, G. Peng, C.X. Gao and G.T. Zou, *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 1807.
- [35] Y. Cheng, L.Y. Lu, O.H. Jia and Q.Q. Gou, *Commun. Theor. Phys.* **49** (2008) 1611.
- [36] P. Bhardwaj, S. Singh, N.K. Gaur, *J. Mol. Struct : THEOCHEM* **897** (2009) 95.
- [37] W.Y. Ching, F. Gan and M.Z. Huang, *phys. Rev. B* **52** (1995) 1596.
- [38] I.B. Shameen Banu, M. Rajagopalan, B. Planivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, *J. Low Temp. Phys.* **112** (1998) 211.
- [39] O. E. Taurian, M. Springborg and N. E. Christensen, *Solid. State. Commun.* **55** (1985) 351.
- [40] R. Pandey, J. E. Jaffe and A. Kunz Barry, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 9228.
- [41] H. Zhang and M. S. T. Bukowinski, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 2495.
- [42] G. Kalpana, B. Palanivel and M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4.
- [43] A. Zupan, I. Patek, M. Causà and R. Dovesi, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 799.
- [44] K. N. Jog, R. K. Singh and S. P. Samyal, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 6047.
- [45] M. J. Mehl, R. J. Hemley and L. L. Boyer, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8685.
- [46] P. Cortona and A. V. Monteleone, *J. Phys : Condens. Matter* **8** (1996) 8983.
- [47] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar and B. Bouhafs, *Physica. B* **344** (2004) 334.
- [48] S. P. Singh, S. Gupta and S. C. Goyal, *Physica. B* **391** (2007) 307.
- [49] P. Bhardwaj, S. Singh and N. K. Gaur, *Materials Research Bulletin* **44** (2009) 1366.

- [50] N. Marzari, D. J. Singh, *J. Phys. Chemistry of Solids* **61** (2000) 321.
- [51] S. Uğur. *Mater. Sci. Eng. B* **162** (2009) 116.
- [52] Y. Kaneko, K. Morimoto and T. Koda, *J. Phys. Soc. Jap.* **51** (1982) 2247.
- [53] K. H. Rieder, R. Migoni and B. Renker, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3374.
- [54] M. Galtier, A. Montaner et G. Vidal, *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972) 2295.
- [55] P. R. Son and R. A. Bartels, *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972) 819.
- [56] R. A. Bartels and V. H. Vetter, *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972) 1991.
- [57] E. Gmelin, *Zeitschrift Naturforschung Teil A* **24** (1969) 1794.
- [58] K. H. Rieder, B. A. Weinstein, M. Cardona and H. Bilz, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 4780.
- [59] Z. P. Chang and E. K. Graham, *J. Phys. Chem. Solids* **38** (1977) 1355.
- [60] O. Schütt, P. Pavone, W. Windl, K. Karch and D. Stranch, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3746.
- [61] R. Ruppin, *Solid State Communications* **10** (1972) 1053.
- [62] F. Z. Aoumeur Benkabou and B. Belgoumène, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **28** (2004) 65.
- [63] Y. D. Guo, X. L. Cheng, L. P. Zhou, Z. J. Liu and X. D. Yang, *Physica. B* **373** (2006) 334.
- [64] S. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. labidi and F. EL Haj Hassan, *J. Phys : Condens. Matter* **20** (2008). 445213
- [65] S. Labidi, M. labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. EL Haj Hassan, *Chinese Journal of Physics* **48** (2010) 126.
- [66] S. Labidi, M. labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. EL Haj Hassan, *Physica B* **404** (2009) 4100.

CHAPITRE 1

PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX : STRUCTURE CRISTALLINE

1.1 Introduction

A la suite de l'invention du transistor par Bardeen, Brattain et Shokley en 1948, les semi-conducteurs sont devenues les matériaux les plus étudiés de la physique du solide, aussi on a beaucoup progressé dans les connaissances de leurs propriétés fondamentales et de leurs fonctionnements dans des dispositifs de plus en plus performants. Parmi les semi-conducteurs figurent en bonne place les éléments du groupe IV, les semi-conducteurs du groupe III-V et II-VI [1–5].

1.2 Semi-conducteurs polaires

Les cristaux semi-conducteurs appartiennent principalement à la classe des isolants covalents [6], les éléments semi-conducteurs simples sont ceux qui appartiennent à la colonne IV du tableau périodique, le silicium et le germanium étant les deux semi-conducteurs fondamentaux les plus importants [7]. En plus des éléments semi-conducteurs, il existe une variété de composés semi-conducteurs. Une large classe, les semi-conducteurs III-V, est constituée des cristaux ayant la structure de la blende composés d'éléments des colonnes III et V du tableau périodique [7–9]. Les cristaux

semi-conducteurs constitués à partir des éléments des colonnes II et VI [7] du tableau périodique commencent à avoir un caractère fortement ionique ainsi que covalent. Ceux-ci sont appelés semi-conducteurs polaires [6] et sont classés comme des cristaux ioniques. Tous les composés de semi-conducteurs polaires IIA-VIA possèdent la structure du chlore de sodium sauf les composés BeS, BeSe et BeTe ont la structure de zinc blende et MgTe et BeO ont la structure de wurtzite [10]. Ces semi-conducteurs, possèdent des propriétés électroniques et optiques spéciales et avantageuses pour des applications technologiques à savoir : la détection et l'émission des radiation infrarouge (IR), dans les catalyseurs, en micro-électronique et dans la fabrication des diodes électroluminescentes (LSDs) et les diodes laser (LDs) [11–16].

1.3 Caractéristiques des semi-conducteurs SrX (X=S, Se, Te et O)

Les chalcogénures de strontium SrX (X= S, Se, Te et O) forment un important système ionique. Dans les conditions normales de température et de pression, ces composés se cristallisent dans la structure NaCl. Sous l'effet de la pression, ils se transforment à la structures CsCl [17–19]. Ils sont des semi-conducteurs de type IIA–VIA. Les configurations électroniques atomiques des atomes constituant les composés étudiés sont :

Sr : [Kr]. $5s^2$

O : [He]. $2s^22p^4$

S : [Ne]. $3s^23p^4$.

Se : [Ar]. $3d^{10}4s^24p^4$

Te : [Kr]. $4d^{10}5s^25p^4$

1.3.1 Description de la phase B1

Dans cette structure, figure 1.1, les ions Cl^- constituent un réseau cubique à face centrées (CFC) ; ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau c'est à dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

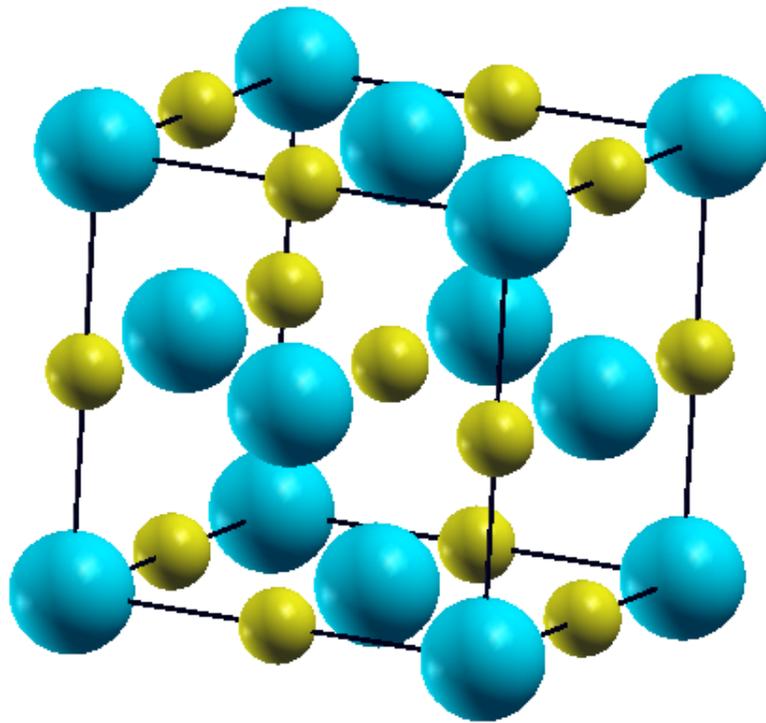


FIGURE 1.1: Structure cristalline du chlorure de sodium. Le réseau spatial est cfc et la base comporte un ion Cl^- en $(0\ 0\ 0)$ et un ion Na^+ en $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$.

Cette structure correspond à deux réseaux CFC [6,20,21] d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(\frac{1}{2} 0 0)$, $(0 \frac{1}{2} 0)$ ou $(0 0 \frac{1}{2})$ c'est à dire de $\frac{a}{2}$ selon arête du cube. Les ions, par exemple l'origine sur l'anion ayant les positions [22] :

$$Cl^- : (0 0 0) (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$$

$$Na^+ : (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) (\frac{1}{2} 0 0) (0 \frac{1}{2} 0) (0 0 \frac{1}{2})$$

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situé à la même distance de $\frac{a}{2}$, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cation à la même distance $\frac{a}{2}$. L'indice de coordination est donc 6 pour les Na^+ et 6 pour les Cl^- : coordination 6-6. Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin [23] est $Fm\bar{3}m$ et celle de Schoenflies [23] est (O_h^5) .

Condition d'existence de la structure de type NaCl

soit r^+ est le rayon de cation Na^+ et r^- est le rayon d'anion Cl^- , la condition d'existence de la structure de type NaCl est [24] :

$$0.414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.732$$

Première zone de Brillouin

Les propriétés physiques du système se calculent en général dans l'espace des \vec{k} et qu'il suffit de tenir compte des états \vec{k} appartenant à une maille élémentaire du réseau réciproque. Cette maille élémentaire qui est le plus petit volume est appelée la première zone de Brillouin. Pour la structure de type NaCl la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure 1.2), nous avons aussi noté les points de haute symétrie par les lettres Γ , X , L , etc. Les coordonnées des points de haute symétrie sont [25] :

$$\Gamma : (0 0 0)$$

$$X : (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$$

$$L : (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$$

$$W : (\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2})$$

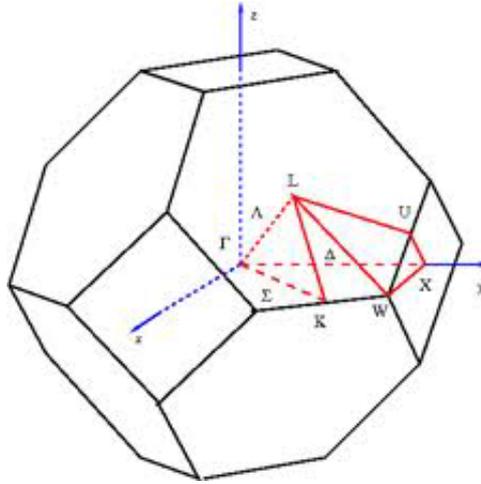


FIGURE 1.2: Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie [25]

$$U : \left(\frac{1}{4} \frac{5}{8} \frac{5}{8}\right)$$

$$K : \left(\frac{3}{8} \frac{3}{4} \frac{3}{8}\right)$$

1.3.2 Description de la phase B2

Dans cette structure, figure 1.3, les anions Cl^- forment un réseau cubique simple : ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs^+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$, les positions des ions sont (origine sur l'anion) [6, 20–22] :

$$Cl^- : (0 \ 0 \ 0)$$

$$Cs^+ : \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$$

Chaque ion est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée et le nombre de coordination est donc huit. On dit aussi que c'est une coordination 8–8. Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin [23] est $Pm\bar{3}m$ et celle de Schoenflies [23] est (O_h^1)

Condition d'existence de la structure de type CsCl

soit r^+ est le rayon de cation Cs^+ et r^- est le rayon d'anion Cl^- , la condition d'existence

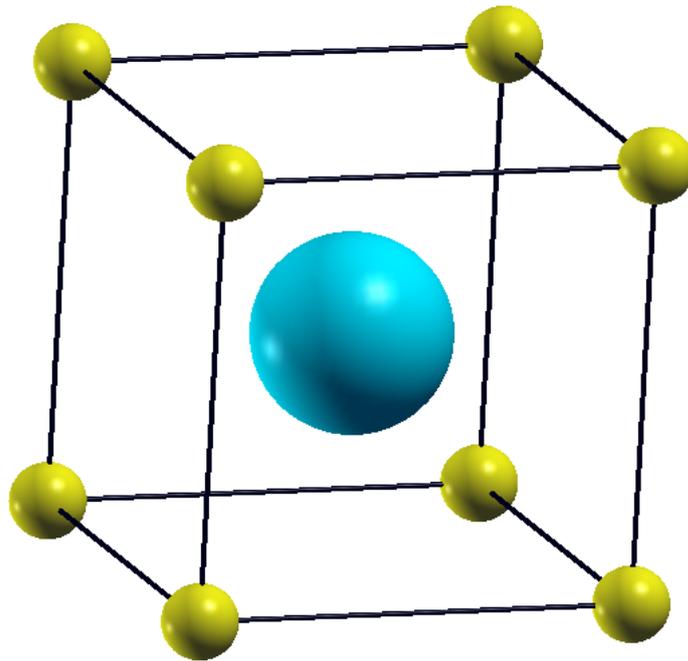


FIGURE 1.3: Structure cristalline du chlorure de césium. Le réseau est cubique simple et la base comporte un ion Cl^- en $(0\ 0\ 0)$ et un ion Cs^+ en $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$.

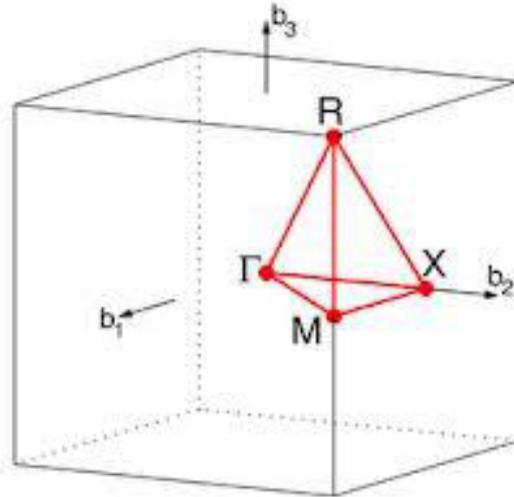


FIGURE 1.4: Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie [25]

de la structure de type CsCl est [24] :

$$0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 1$$

Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin ainsi les points de haute symétrie sont illustrés dans la figure 1.4.

Les coordonnées des points de haute symétrie sont [25] :

$$\Gamma : (0 \ 0 \ 0)$$

$$R : (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$$

$$X : (0 \ \frac{1}{2} \ 0)$$

$$M : (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Aven and J. S. Prever, *Physics and Chemistry of II-VI compounds*, North Holland, Amsterdam (1967).
- [2] J. L. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1971).
- [3] K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 13, Academic Press, New York (1981).
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [5] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer (3rd,.) (2005).
- [6] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, W. B. Saunders Company, Philadelphia. (1976)
- [7] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd (2005).
- [8] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*, John Wiley & Sons (1992).
- [9] Y. Yang, W. Li. Lei Yu, X. Sun, L. Xu. Lantain Hou, *Infrared physics & Technology* 38 (1997) 9.

- [10] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials data*, Eds. (2005).
- [11] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, Phys. Stat. Sol. B **89** (1978) 663.
- [12] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids. **52** (1991) 211.
- [13] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. **66** (1992) 515.
- [14] C. Noguera, *Physics and Chemistry of oxides surface*. Combridge University Presse. Combridge, 1996.
- [15] V. R. Choudhary, A. M. Rajpart and A. S. Mamman, J. Catal. **178** (1988) 576.
- [16] J. H. Cho, R. Kim, K. W. Lee, G. Y. Yeom, J. Y. Kim and J. W. Park, Thin Solid Films. **350** (1999) 173.
- [17] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. A **91** (1985) 11.
- [18] H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **49**(1994) 15341.
- [19] H.G. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, Phys. Rev. B **32** (1985) 4066.
- [20] M. Razeghi, *Fundamentals of solids state engineering*, 2nd Edition, Northestern University Evanston, Il. USA, Springer (2006).
- [21] Hung T. Diep, *Physique de la matière condensée*, Dunod 2003.
- [22] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 5^e édition wei 1994, xie 1999.
- [23] A. Mujica, A. Rubio, A. Moñoz and R. J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 863.
- [24] J. F. Marucco, *Chimie des solides*, EDP Sciences, 2004.
- [25] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge university press (2004)

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

2.1 Introduction

Une molécule ou un solide n'est rien d'autre qu'un ensemble de N_n noyaux et de N électrons en interaction, et l'expression formelle de l'hamiltonien d'un tel système est bien connue. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en forte interaction, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Un formalisme datant des années 1960 appelée **Density Functional Theory (DFT)** est à la base de nombreux calculs numériques dont les résultats sont généralement en très bon accord avec l'expérience. Bien que ses fondements soient assez anciens, ce n'est qu'après l'accroissement significatif de la puissance de calcul qu'on s'est rendu compte de la force de cette théorie, ce qui a finalement rapporté un prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998.

Dans ce chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), qui se fonde sur le théorème de Hohenberg–Kohn. Les principes sont très généraux, et on explicite le formalisme utilisé, en particulier la dérivation des équation de Kohn–Sham et l'importance de la notion de fonctionnelle d'échange–corrélation. Pour simplifier les notations, on adopte dans ce chapitre les unités atomiques

$$e = 1, \hbar = 1 \text{ et } m_e = 1$$

2.2 L'équation de Schrödinger

L'ensemble des propriétés d'un système constitué d'électrons et de noyaux, en principe, peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde Ψ du système.

$$H\psi = i\frac{\partial}{\partial t}\psi \quad (2.1)$$

où H est l'opérateur Hamiltonien du système {n noyaux+N électrons} donné par :

$$H = T_{nn} + T_{ee} + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad (2.2)$$

En notant R_j la position du $J^{\text{ème}}$ noyau et r_k la position du $K^{\text{ème}}$ électron :

- Terme d'énergie cinétique des noyaux

$$T_{nn} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 \quad (2.3)$$

- Terme d'énergie cinétique des électrons

$$T_{ee} = - \sum_k \frac{1}{2} \nabla_{r_k}^2 \quad (2.4)$$

- Interaction coulombienne attractive noyaux-électron

$$V_{ne} = \sum_{j,k} \frac{Z_j}{|r_k - R_j|} \quad (2.5)$$

- Interaction coulombienne répulsive électron-électron

$$V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq m} \frac{1}{|r_k - r_m|} \quad (2.6)$$

- Interaction coulombienne répulsive noyaux-noyaux

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (2.7)$$

La résolution de l'équation (2.1) est très difficile car elle comporte un grand nombre de degré de liberté. On peut les réduire en s'intéressant dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendant du temps :

$$(T_{nn} + T_{ee} + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}) \psi = E\psi \quad (2.8)$$

où E est l'énergie de l'état fondamental, décrit par ψ .

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simple et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et des molécules. Mais malheureusement, la résolution de cette équation devient de plus en plus difficile lorsque le nombre de particules augmente et pratiquement impossible pour un solide (le nombre de particule est de l'ordre de 10^{24}). Cette difficulté nous oblige à passer par des approximations.

Une première simplification peut être effectuée en adoptant l'approximation de **Born-Openheimer** [1] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En fait, vu le rapport des masses ($\frac{m_e}{M_n} = \frac{1}{1830}$), il est raisonnable de négliger T_{nn} en comparaison avec T_{ee} de sorte que l'énergie des noyaux se réduit à l'énergie d'interaction noyaux-noyaux V_{nn} . Dans ce contexte, les noyaux apparaissent comme des particules classiques et leur position devient un paramètre du système. L'énergie totale du système se décompose en une partie purement nucléaire et une partie électronique. On l'écrit sous la forme

$$E_{tot} = E(\{R\}) = E_{nn}(\{R\}) + E_{ee}(\{R\}) \quad (2.9)$$

On peut noter que :

- le terme V_{nn} ne dépend que de la position de noyau et n'agit pas sur les niveaux électroniques, il est donc constant pour une position fixée du noyau.
- le terme V_{ne} est vu par les électrons comme un potentiel fixe, que l'on peut considérer comme extérieur.

la nouvelle fonction d'onde du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est trop complexe. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

2.3 L'approximation de Hartree

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, le hamiltonien se réécrit comme une somme de terme monoélectronique. L'approche développée par Hartree [2,3] consiste à modéliser l'interaction de Colomb par un potentiel effective $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par :

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^* \frac{1}{|r' - r|} \quad (2.10)$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{ee}} \psi_i(r) \quad (2.11)$$

2.4 L'approximation de Hartree-Fock

En 1930, **Fock** [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree (2.11) ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Le défaut est corrigé en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange.

La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [5] formé par les

fonctions d'onde monoélectroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange.

$$\psi(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

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

On obtient ainsi les équation de Hartree-Fock :

$$[T_{ee} + V_{en} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\psi(r)\})] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.13)$$

avec :

$$\begin{cases} V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^* \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{Fock} = - \left[\sum_j \int dr' \psi_i(r') \psi_j(r')^* \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_j(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (2.14)$$

Le système d'équation (2.13) se résout d'une manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'ondes.

Limites de l'approche de Hartree-Fock

Cette approche comporte des approximations souvent inacceptables comme l'absence de corrélation entre électrons de spin opposés : la probabilité de présence d'un électron en \mathbf{r} dépend de celle des autres électrons en \mathbf{r} . Ces corrélation ne sont pas bien décrites, reste toujours surestimées. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configuration. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configuration augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut pas donc traiter que des système avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable.

2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée d'utiliser la densité comme variable à la place de la fonction d'onde a été suggérée par Thomas et Fermi dans les années vingt [6, 7]. La méthode de Thomas–Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats des électrons libres. Cette approche pose quelques problèmes. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules, elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas. Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.5.1 Les théorèmes de Hohenberg–Kohn

La DFT s'articule autour des deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn [8] et qui s'énoncent comme suit :

Théorème 1 L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(r)$. Donc, l'énergie fondamentale d'un système peut s'écrire :

$$E[n(r)] = F_{HK}[n(r)] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (2.15)$$

où $n(r)$ est la densité électronique et $F_{HK}[n(r)]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique dite fonctionnelle de Hohenberg–Kohn, et ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système. Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte. Le terme $\int V_{ext}n(r)dr$ représente l'interaction électrons–noyaux.

Théorème 2 la fonctionnelle $E[n(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $n(r)$ quand la densité atteint la valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min E[n(r)] \quad (2.16)$$

la valeur minimale de $E[n(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

Pour l'instant, nous avons juste qu'une fonctionnelle $E[n(r)]$ 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 [9] va reprendre ces idées et reformuler la théorie sous une forme permettant d’envisager certaines approximations.

2.5.2 La théorie de Kohn–Sham

Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg–Kohn en une théorie exploitable d’un point de vue pratique :

- **Première approximation**

Le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $n(r)$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d’interaction inter-électronique. La fonctionnelle, $F_{HK}[n(r)]$ pour ce système s’écrit :

$$F_{HK}[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (2.17)$$

où $T_s[n(r)]$ est l’énergie cinétique du gaz d’électrons sans interaction, et $E_H[n(r)]$ est une fonctionnelle correspondante à la composante de Hartree de l’énergie de répulsion électron-électron.

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.18)$$

$E_{xc}[n(r)]$ l’énergie d’échange–corrélacion est une fonctionnelle additionnelle décrivant l’interaction inter-électronique non fournie à partir du système non interactif. Dans la théorie de la Fonctionnelle de la densité, la fonctionnelles d’échange–corrélacion $E_{xc}[n(r)]$ contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif.

$$E_{xc}[n(r)] = (T[n(r)] - T_s[n(r)]) + (V_{e-e}[n(r)] - V_H[n(r)]) \quad (2.19)$$

Malheureusement, il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie.

• **Deuxième approximation (Introduction des orbitales)**

La formulation exacte de l'énergie cinétique T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N k_i \langle \psi_i^* | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_e} | \psi_i \rangle \quad (2.20)$$

où les ψ_i sont les spin-orbitales naturelles et k_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq k_i \leq 1$. Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg- Kohn, une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[n(r)] = \sum_i^N \langle \psi_i^* | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_e} | \psi_i \rangle \quad (2.21)$$

cette équation n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à N orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ($k_i = 1$ pour les N orbitales et $k_i = 0$ pour le reste) en d'autre terme la fonction d'onde du système de référence est donnée par un déterminant de Slater avec la contrainte que les fonctions monoélectroniques satisfont la condition d'orthonormalisation.

Si les particules sont indépendantes, l'hamiltonien peut s'écrire comme une somme d'opérateur n'agissant que sur une particule, de sorte que nous obtenons une équation de Schrödinger pour chaque particule.

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_e} + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.22)$$

$$V_{eff}(r) = V_H[n(r)] + V_{xc}[n(r)] + V_{ext}(r) \quad (2.23)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.24)$$

où les ψ_i sont les états à une seule particule et $V_H[n(r)]$ est le potentiel de Hartree des électrons, $V_{ext}(r)$ est le potentiel dû au noyaux et $V_{xc}[n(r)]$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

$$V_{xc}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.25)$$

Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. 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 $E_{xc}[n(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

2.6 Résolution de l'échange et corrélation

2.6.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

En 1965, Kohn -Sham [9] proposaient l'approximation de la densité locale (**LDA**), elle est basée sur le fait que, la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autre terme, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \approx \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] dr \quad (2.26)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $n(r)$.

En d'autres, on postule qu'en chaque point (r), on remplace le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $n(r)$. Dans l'approximation LDA le potentiel d'échange-corrélation prend la forme :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] + n(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.27)$$

La fonctionnelle d'échange–corrélacion peut être divisée en une contribution d'échange et une de corrélacion

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] = \varepsilon_x(n(r)) + \varepsilon_c(n(r)) \quad (2.28)$$

La contribution d'échange est déterminée analytiquement pour le gaz homogène

$$\varepsilon_x^{hom}[n(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(r)^{\frac{1}{3}} \quad (2.29)$$

Enfin, la contribution de corrélacion a été déterminée exactement par des techniques Monte–Carlo quantique par Ceperly et Adler [10], et plus récemment Ortiz et Ballone [11]. Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]$ comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [12], Perdew–Zunger [13] et M. Teter–Pade [14], que nous utiliserons pour calculer les propriétés structurales et vibrationnelles du composé SrO et aussi des alliages ternaires. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

Fonctionnelle de M. Teter–Pade

Selon *S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, Separable dual–space Gaussian pseudopotentials [14]*, dans cette approximation, l'énergie d'échange–corrélacion prend la forme d'un polynôme rationnel

$$\varepsilon_{xc} = - \frac{a_0 + a_1 r_s + a_2 r_s^2 + a_3 r_s^3}{b_1 r_s + b_2 r_s^2 + b_3 r_s^3 + b_4 r_s^4} \quad (2.30)$$

où r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité n et a_i, b_i les coefficients du polynôme ε_{xc} , donnés par :

$$a_i(\zeta) = a_i + \delta a_i f(\zeta)$$

avec

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(2^{\frac{1}{2}} - 1)}$$

Chaque coefficient est ajusté entre $\zeta = -1$ et $\zeta = 1$. Les valeurs de a_i , δa_i , b_i , δb_i sont données dans la Ref. [14].

Malgré que l'approximation de la densité locale (**LDA**) est simple dans sa forme et donne de bons résultats sur le système ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle connaît des défaillances dans quelques cas du fait qu'elle néglige certains effets relatifs à la non-localité de la densité, ce qui est typiquement le cas pour les interaction de Van der Waals. Outre le problème de la bande interdit, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et sur-estime les énergies de cohésion [15]. Pour cela, différents améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange et corrélation. Une autre démarche consiste à aller au delà de la LDA.

2.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Une première étape réalise dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}^{GGA}[n(r)]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla n(r)|$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}^{GGA}[n(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons, et elle est de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] \approx \int n(r) f(n(r), |\nabla n(r)|) dr \quad (2.31)$$

où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

A l'instar de ε_{xc}^{LDA} en LDA, la grandeur f doit être paramétrée d'une façon analytique afin de faciliter les calculs. Il existe nombreuses formes de f , dont les plus couramment utilisées sont celles introduites par Becke [16], Perdew et Wang [17] et Perdew, Burke et Ernzerhof [18]. Nous avons utilisé cette dernière fonctionnelle pour étudier les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés SrX (X=S, Se et Te). Ce type d'approximation amélioré les valeurs des énergies de cohésion. Elles peut aussi améliorer la description des longueurs de liaison et le paramètre du réseau.

Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

Fonctionnelle de Perdew–Burke et Ernzerhof (PBE)

Selon *J. Perdew, k. Kurke et M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple [18]*, l'énergie d'échange et corrélation peut être séparée en un terme de corrélation et un terme d'échange (où la densité dépend du sens du spin (up↑ ou down↓)) :

$$E_{xc}^{GGA-PBE}[n \uparrow + n \downarrow] = E_x^{GGA-PBE}[n \uparrow + n \downarrow] + E_c^{GGA-PBE}[n \uparrow + n \downarrow] \quad (2.32)$$

la fonctionnelle d'échange est donnée par :

$$\begin{aligned} E_x^{GGA-PBE}[n \uparrow + n \downarrow] &= \int d^3r n \epsilon_x^{hom}(n) F_x(s) \\ &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{4}{3}} F_x(s) d^3r \end{aligned} \quad (2.33)$$

où $s = \frac{\sqrt{\nabla n}}{2n(3\pi n)^{\frac{1}{3}}}$ donc la forme de $F_x(s)$ est choisit à l'aide de :

- $F_x(0) = 1$, le cas de LDA, qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons.
- pour s grand, $F_x(s) \rightarrow$ constante.

donc :

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{\left(1 + \frac{\mu s^2}{k}\right)} \quad (2.34)$$

où $k = 0.804$ et $\mu = 0.235$

la fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_c^{GGA-PBE}[n \uparrow + n \downarrow] = \int d^3r n [\epsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (2.35)$$

où $\zeta = \frac{(n \uparrow - n \downarrow)}{n}$ est le polarisation de spin, r_s est le rayon d'une sphère d'électron libre, et t est le dimension de gradients $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$. Ici $\phi = \frac{[(1+\zeta)^{\frac{2}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{2}{3}}]}{2}$ et $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}}$,

$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ est le rayon de Bohr, k_F est le vecteur d'onde de Fermi, et

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \quad (2.36)$$

où

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(-\frac{\epsilon_c^{hom}}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.37)$$

où $\gamma \simeq 0.031091$ et $\beta \simeq 0.066725$

Il existe d'autre approximation pour calculer l'énergie d'échange–corrélation $E_{xc}[n(r)]$ telles que ADA (Average density approximation) et WDA (weighted density approximation) [20, 21], LDA+U, GGA+U et les fonctionnelles hybrides [22], pour plus de détail concernant ces approximations voir chapitre 8 et Appendix B du Ref. [22].

2.7 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn–Sham se fait d'une façon auto–cohérente. On commence par construire une densité de départ n_{in} correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité cristalline initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$n_{in} = n_{cristal} = \sum_{at} n_{at} \quad (2.38)$$

cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant (V_c) [19].

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi n(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à V_{ee}) et du potentiel nucléaire (V_{nn}). Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et corrélation (V_{xc}).

L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue, lorsque les éléments de la

matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et les vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice :

$$(H - \varepsilon_m S)C_p^m = 0 \quad (2.40)$$

Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les orbitales ψ_i de Kohn-Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique n^{out} :

$$n^{out}(\vec{r}) = \sum_{occupes} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.41)$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. On compare ensuite n^{out} à n^{in} , si elles sont différentes, on détermine une nouvelle n^{in} en mélangeant n^{in} et n^{out} . Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de le faire comme suit :

$$n_{n+1}^{in} = (1 - \alpha)n_k^{in} + n_k^{out} \quad (2.42)$$

où α représente le paramètre de mélange et k correspond à la $k^{ième}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, n_{k+1}^{in} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (la différence entre n^{out} et n^{in}) fixé initialement soit atteint. Lorsque la convergence est atteinte la procédure de convergence quand la différence ($n^{out} - n^{in}$) est inférieure à la précision imposée. La densité de charge ainsi obtenue correspond à l'énergie de l'état fondamental du système considéré.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité. D'autre part, nous avons mis en évidence les simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie. Nous avons commencé par l'approximation de Born–Oppenheimer, Hartree et Hartree–Fock pour résoudre l'équation de Schrödinger. Et par la suite nous avons présenté les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les équations de Kohn–Sham. Cette théorie est précise mais pour la rendre utilisable, une approximation doit être introduire pour le

terme d'échange–corrélation : l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) qui améliore la description du système étudié dans certains cas.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Born et J. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89-110 (1928)
- [3] D. R. Hartree : *The Calculation of Atomic Structures*. John Wiley and Sons, 1957.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930)
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev. 81,385 (1951)
- [6] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927)
- [7] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei. 6, 602 (1927)
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964)
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)
- [10] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 7, 45 (1980)
- [11] G. Ortiz et P. Ballone, Phys. Rev. B 3, 50 (1994)
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [14] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996)
- [15] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi et R. Car, Phys. Rev. B 53, 1180 (1996)

- [16] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [17] J. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [18] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [19] D. J. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers 1994
- [20] O. Gunnarsson, M. Jonson and B. I. Lundqviste, Phys. Lett. A 59, 177 (1976)
- [21] O. Gunnarsson, M. Jonson and B. I. Lundqviste, Phys. Rev. B 20, 3136 (1979)
- [22] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge university press (2004)

CHAPITRE 3

LES PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES, ÉLASTIQUES ET LA DFPT

3.1 Introduction

L'approximation de Born–Oppenheimer a permis de découpler l'étude des mouvements électroniques et ioniques (l'idée de cette approximation est introduite au chapitre 1). Jusqu'à présent, nous avons travaillé à géométrie fixe. En réalité, les ions ne sont pas immobiles sur le réseau, mais oscillent autour de leurs positions d'équilibre. La description de ces mouvements ioniques fait généralement appel au concept de phonons qui traduisent l'occupation des oscillateurs harmonique quantiques associés aux modes propres de vibration du cristal. Beaucoup des propriétés des matériaux dépend de calcul de phonon telles que : la capacité calorifique, dilatation thermique, conductivité thermique, supraconductivité, résistivité thermique [1].

Dans le premier chapitre on a vu que la **DFT** est une théorie de base pour prédire les propriétés physiques de l'état fondamental. Dans ce chapitre, on présente la méthode utilisée pour déterminer les propriétés vibrationnelles et élastiques qui est basée sur extension perturbative de la DFT (Density Functional Perturbative Theory **DFPT**). Ces techniques de perturbation, ont été introduites dans la DFT avec succès, et permettent, de calculer des grandeurs pouvant se mettre sous forme d'une dérivée seconde de l'énergie du système par rapport à une perturbation extérieure (champ électrique,

déplacements atomiques, déformation de la maille) avec la même précision ; une étude détaillée peut être trouvée dans les Refs. [2–5].

Dans ce qui suit, on va exposer la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) sur laquelle est basé notre calcul des propriétés dynamiques des composés SrX (X=S, Se, Te et O), qui est implémentée dans le code ABINIT [6].

3.2 L’approximation adiabatique

Dans l’approximation adiabatique ou de Born–Oppenheimer [7,8], et pour un cristal périodique, l’hamiltonien qui décrit les mouvements des noyaux s’écrit :

$$H_N = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + E(\{R\}) \quad (3.1)$$

où R_I est la coordonnée du i^{ime} noyau de masse M_I , $R = R_I$ l’ensemble de toutes les coordonnées nucléaire, $E(\{R\})$ est l’énergie de l’état fondamental du système d’électrons se déplaçant dans le champ crée par les noyaux fixes placés en R_I . Et l’hamiltonien d’électrons, qui dépend de manière paramétrique des position ioniques, s’écrit :

$$H_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + E_N(R) \quad (3.2)$$

avec Z_I la charge du noyau I, $-e$ la charge de l’électron, et $E_N(R)$ l’énergie d’interaction électrostatique entre les noyaux :

$$E_N(R) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{R_i - R_j} \quad (3.3)$$

En pratique, pour résoudre l’équation du mouvement des noyaux équation (3.1), il faudrait donc résoudre $E(\{R\})$ sur une grille suffisamment grande de l’espace de $E(\{R\})$; l’espace de $E(\{R\})$ est appelé la surface d’énergie de Born–Oppenheimer (Born–Oppenheimer energy surface). Donc, il faudrait recourir à d’autre approximation qui permettent un traitement numériquement beaucoup plus léger.

3.3 L'approximation harmonique et les constantes des forces interatomiques

Le point de départ est un développement en série de l'énergie totale $E(\{R\})$ en fonction des déplacements atomiques. Dans le cadre de l'approximation harmonique qui consiste à limiter ce développement au seconde ordre autour des positions d'équilibre des noyaux, qu'on notera R_I^0 .

On considère donc comme la position des noyaux $R_0 \equiv \{R_I^0\}$ pour laquelle $E(\{R\})$ est minimale, et vaut $E_0 = E(\{R^0\})$.

On effectue un développement limité de l'énergie autour de la position d'équilibre, en négligeant les termes d'ordre supérieur à deux :

$$E(\{R\}) = E_0 + \sum_{I,\alpha} \frac{\partial E(\{R\})}{\partial u_{I,\alpha}} u_{I,\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial u_{I,\alpha} \partial u_{J,\beta}} u_{I,\alpha} u_{J,\beta} \quad (3.4)$$

avec $u_I = R_I - R_I^0$, le vecteur de déplacement de l'atome I par rapport à sa position d'équilibre, et $u \equiv \{u_I\}$ l'ensemble de tous les vecteur de déplacement, $u_{I,\alpha}$, $\alpha = x, y, z$ sont les coordonnées cartésiennes du vecteur u_I .

La force s'annule à l'équilibre, donc le deuxième terme de l'équation (3.4) est nul par construction :

$$F_I = - \frac{\partial E(\{R\})}{\partial R_I} = 0 \quad (3.5)$$

Finalement, l'énergie est donnée approximativement par :

$$E(\{R\}) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial u_{I,\alpha} \partial u_{J,\beta}} u_{I,\alpha} u_{J,\beta} \quad (3.6)$$

Si on définit la matrice des constantes des forces interatomiques (IFC's) par la relation suivante :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta} \quad (3.7)$$

l'équation classique du mouvement de l'atome I de masse M_I est :

$$M_I \frac{d^2 u_{I,\alpha}}{dt^2} = F_I = -\frac{\partial E}{\partial u_{I,\alpha}} \quad (3.8)$$

Et l'équation du mouvement (3.8) peut s'écrire, on introduit les constantes de forces interatomiques :

$$M_I \ddot{u}_I^\alpha = -\sum_{J,\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} u_J^\beta \quad (3.9)$$

La solution de cette dernière équation est recherchée sous la forme d'une fonction de Bloch :

$$u_{\vec{R}} = \frac{1}{\sqrt{M_I}} u_{\vec{q}} e^{i(\vec{q}\vec{R}-\omega t)} \quad (3.10)$$

les valeurs permises du vecteur d'onde q sont choisies de telle sorte qu'elles vérifient les conditions aux limites de Born-Von Kármán.

3.4 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité

3.4.1 La matrice dynamique et la densité électronique

En mécanique classique les forces agissant sur une particule de coordonnées (\vec{R}) peuvent être obtenues à partir de la première dérivée de l'énergie potentiel (V).

$$\vec{F}_{\vec{R}} = -\nabla_{\vec{R}} V(\vec{R}) \quad (3.11)$$

Par analogie, en mécanique quantique les forces peuvent être déterminées par :

$$\vec{F} = -\nabla_{\vec{R}} \langle E_\lambda \rangle \quad \text{avec} \quad \langle E_\lambda \rangle = \min \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle, \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle = 1. \quad (3.12)$$

En 1939, Hellmann et Feynman [9, 10] ont affirmé que pour n'importe quel paramètre (λ); dans notre cas c'est les coordonnées nucléaires. La première dérivée des valeurs propres d'un Hamiltonian, H_λ , est donnée par la moyenne de la dérivée du l'Hamiltonian :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} &= \left\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \left| \hat{H}_\lambda \right| \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \left| \hat{H}_\lambda \right| \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle + E_\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Ainsi, le théorème de Hellmann-Feynman devient finalement :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \tag{3.14}$$

Ce théorème permet de faire le lien avec la notion de force de la mécanique classique. Il est donc à la base de toutes les études de mouvement, en particulier la recherche d'une position d'équilibre stable ainsi que la vibration autour de cette dernière.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions des atomes jouent le rôle de paramètre ce qui conduit à identifier les paramètres $\lambda \equiv \{\lambda_i\}$ aux coordonnées des ions $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_I\}$ de l'hamiltonien électronique. Si on est dans les conditions d'application du théorème de Hellmann-Feynman, l'expression de la force agissant sur un noyau quelconque I est donnée par :

$$\vec{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = -\left\langle \varphi(\vec{r}; \vec{R}) \left| \frac{\partial H_{BO}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \right| \varphi(\vec{r}; \vec{R}) \right\rangle \tag{3.15}$$

$\varphi(\vec{r}; \vec{R})$ est la fonction d'onde de l'état fondamental électronique de l'hamiltonien de Born-Oppenheimer (3.2) relative aux valeurs des paramètres $\{\vec{R}_I\}$, et H_{BO} est l'hamiltonien électronique de Born-Oppenheimer.

$$\vec{F}_I = \int n(\vec{r}) \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \frac{\partial^2 V_{n,n}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \tag{3.16}$$

où $V_{n,e}$ est l'interaction coulombienne attractive noyaux-électron

$$V_{n,e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$$

et $V_{n,n}$ est l'interaction coulombienne répulsive noyaux-noyaux

$$V_{n,n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Le terme décrit par l'intégrale correspond à la valeur moyenne dans l'état fondamental de la dérivée du potentiel d'interaction électron-noyau. Ce terme relie la force électrostatique à la densité électronique $n(\vec{r})$ associée à la configuration des ions \vec{R}_I dans l'état fondamental. Le calcul de phonon dans l'approximation harmonique exige de connaître les constantes de force comme point de départ. A partir des constantes de force, on peut construire la matrice dynamique pour un point (\vec{q}) de la zone de Brillouin. Les constantes des forces peuvent être calculées à partir de la différenciation de la forces de Hellmann-Feynman (3.16) pour des petits déplacements atomiques autour de leurs positions d'équilibre :

$$\begin{aligned} C_{ij}^{IJ} &= -\frac{\partial F_I}{\partial R_J} \\ &= -\int \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \delta_{IJ} \int n(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r} + \frac{\partial^2 V_{n,n}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \end{aligned} \quad (3.17)$$

L'équation (3.17) montre que pour déterminer les propriétés vibrationnelles du système, il faut connaître la densité de charge électronique de l'état fondamental $n(\vec{r})$, et aussi la réponse linéaire à une perturbation due au mouvement des noyaux $\partial n(\vec{r})/\partial \vec{R}_J$. Ce résultat important a été établi en premier, depuis la fin des années soixante, par De Cicco et Johnson [11] , puis par Pick et al. [12].

Les constantes de force harmoniques des cristaux dans l'approche de la réponse linéaire peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire. Les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons. Alors, dans cette approximation le calcul des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la première et de la seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant en mouvement dans un champ de noyaux fixes.

Les éléments de la matrice des constantes de force, définie par l'équation (3.17), apparaissent comme une somme de deux contributions qui sont définies par la relation

$$C_{ij}^{IJ} = C_{ij}^{IJ,ne} + C_{ij}^{IJ,nn} \quad (3.18)$$

$C_{ij}^{IJ,nn}$ est une contribution purement nucléaire qui provient des interactions ion-ion. Cette contribution ne dépend pas des propriétés électroniques du système et qui peut être calculée explicitement à partir d'une somme d'Ewald

$$C_{ij}^{IJ,nn} = \frac{\partial^2 V_{n,n}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \quad (3.19)$$

$C_{ij}^{IJ,ne}$ est une contribution électronique étant calculée dans le cadre de la **DFPT**.

$$C_{ij}^{IJ,ne} = \int \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \delta_{IJ} \int n(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r} \quad (3.20)$$

Chacune de ces contributions peut être évaluée pour une perturbation périodique de nombre d'onde \vec{q} quelconque. C'est l'intérêt majeur de cette approche par rapport à une approche de type phonon gelé : on peut déterminer tout le spectre de phonon. $C_{ij}^{IJ,ne}$ correspond à la contribution électronique due aux potentiels ioniques $v(\vec{r} - \vec{R}^\alpha - \vec{\tau}_l)$ agissant sur les électrons tels que :

$$V_{n,e} = \sum_{\alpha,l} v(\vec{r} - \vec{R}^\alpha - \vec{\tau}_l) \quad (3.21)$$

où $\vec{R}_I = \vec{R}^\alpha + \vec{\tau}_l$ est la position des ions à l'équilibre et $\vec{\tau}_l$ le vecteur position de l'atome l dans la cellule repérée par \vec{R}^α .

On suppose à présent des déplacements spatiaux \vec{u}_I^α par rapport à l'équilibre. La position de l'atome I s'écrit alors :

$$\vec{R}_I = \vec{R}^\alpha + \vec{\tau}_l + \vec{u}_I^\alpha \quad \text{avec} \quad \vec{u}_I^\alpha = \vec{u}_I(\vec{R}^\alpha) = \sum_{\vec{q}} \vec{u}_I(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^\alpha) \quad (3.22)$$

La méthode de la réponse linéaire calcule directement la transformée de Fourier des constantes de force $C_{lik}^{\alpha\beta}$ qui ont été définies par la relation (3.7). La correspondance

entre la relation est $C_{likj}^{\alpha\beta} \equiv C_{likj}^{IJ}$ avec $I = (\alpha, l)$ et $j = (\beta, k)$. En explicitant les dérivées secondes de l'énergie (relation (3.7)) par rapport aux amplitudes de déplacement $\vec{u}_l(\vec{q})$ pour un vecteur \vec{q} fixe, la transformée de Fourier vérifie :

$$\tilde{D}_{likj}(\vec{q}) = \sum_{\beta} C_{likj}^{\alpha\beta} \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}^{\beta} - \vec{R}^{\alpha}) \right] = \frac{1}{N_{cell}} \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{li}^*(\vec{q}) \partial \vec{u}_{kj}(\vec{q})} \quad (3.23)$$

où N_{cell} représente le nombre de cellules unités du cristal. Les éléments de matrice sont calculés dans l'espace réciproque et se séparent comme les constantes de force en une contribution électronique et ionique :

$$\tilde{D}_{likj}(\vec{q}) = \tilde{D}_{likj}^{elc}(\vec{q}) + \tilde{D}_{likj}^{ion}(\vec{q}) \quad (3.24)$$

La contribution ionique $\tilde{D}_{likj}^{ion}(\vec{q})$ comprend un terme divergent qui est éliminé en séparant le calcul en une somme partielle évaluée dans l'espace direct et en une somme complémentaire calculée dans l'espace réciproque.

La contribution électronique a pour expression :

$$\tilde{D}_{likj}^{elc}(\vec{q}) = \frac{1}{N_{cell}} \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{li}(\vec{q})} \right)^* \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial u_{kj}(\vec{q})} d\vec{r} + \int n(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{n,e}(\vec{r})}{\partial u_{li}(\vec{q}) \partial u_{kj}(\vec{q})} d\vec{r} \quad (3.25)$$

Les fréquences $\omega(\vec{q})$ des phonons sont solutions de l'équation séculaire :

$$\det \left| \omega(\vec{q}) \delta_{ij} \delta_{lk} - \frac{\tilde{D}_{likj}(\vec{q})}{\sqrt{M_l M_k}} \right| = 0 \quad (3.26)$$

les pulsations propres ω de vibration au point \vec{q} considéré correspondent aux valeurs propres de la matrice dynamique du cristal. Leur identification prend dès lors la forme simple d'un problème classique de recherche des valeurs propres.

La matrice dynamique peut être évaluée en n'importe quel point \vec{q} de la 1^{er} zone de Brillouin et ses valeurs propres correspondent aux fréquences propres de vibration en ce point. Il est ainsi possible de reconstruire des courbes de dispersion complètes. En pratique, des techniques existent pour interpoler celles-ci à partir de la connaissance de la matrice dynamique sur une grille de points \vec{q} finie.

Interpolation de Fourier

Pour déterminer l'ensemble des propriétés vibrationnelles du matériau, il faut connaître la matrice dynamique en tout point de la zone de Brillouin, ou du moins, sur une grille de points suffisamment grande. Comme la matrice dynamique est une grandeur variant lentement à l'échelle de la zone de Brillouin, on préfère avoir recours à des techniques d'interpolation, qui permettent, à partir du calcul "exact" de quelques matrices dynamiques, d'obtenir toutes les autres "approximativement". Celle utilisée ici, dite interpolation de Fourier, est basée sur un calcul de la matrice des constantes de force à partir des matrices dynamiques calculées sur une grille régulière de la première zone de Brillouin [13, 14].

Si à partir de la méthode de la réponse linéaire on veut connaître la matrice des constantes de force est en effet la transformée de Fourier inverse de la matrice dynamique $\tilde{D}_{likj}(\vec{q})$ selon :

$$C_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l) = \frac{2\pi}{\Omega_{\text{cell}}} \int_{ZB} \tilde{D}_{likj}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] d\vec{q} \quad (3.27)$$

pour la calculer exactement il faudrait connaître l'ensemble des matrices dynamiques dans toute la zone de Brillouin. En raison du coût d'un calcul de matrice dynamique, on ne peut concrètement les obtenir que pour un nombre réduit de points \vec{q} . On utilise donc une transformée de Fourier discrète, en remplaçant l'intégrale dans (3.27) par une somme sur une grille régulière de points de la zone de Brillouin. Les matrices dynamiques ont donc seulement calculées sur cette grille. La transformée de Fourier discrète donne des constantes de force approximatives dans une supermaille :

$$\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l) = \frac{1}{N_q} \sum_q \tilde{D}_{likj}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] \quad (3.28)$$

l'idée est de se servir de cette matrice des constantes de force approximée $\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ pour obtenir ensuite l'ensemble des matrices dynamiques par transformation de Fourier (on remplace $C_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ par $\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ dans (3.23)). C'est cette méthodologie qui

porte le nom d'interpolation de Fourier : aux points où la matrice dynamique a été déjà calculée, on retombe sur les mêmes matrices, aux points où elles ne l'ont pas été, on retombe sur des matrices approximatives, très proches des matrices réelles si $\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ donne $C_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ avec une bonne précision.

3.4.2 Équations de la DFPT

La densité $n(\vec{r})$ de l'état fondamental est calculée par la résolution des équations de Kohn-Sham monoélectroniques. La réponse linéaire de la densité électronique $\partial n(\vec{r})/\partial \vec{R}_I$ d'un système est traitée dans ce qui est couramment appelé théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité. La réponse linéaire de la densité de charge électronique peut être évaluée par linéarisation de l'équation :

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.29)$$

linéarisation de cette équation conduit à :

$$\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} = 4Re \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \varphi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \quad (3.30)$$

$$\Delta n(\vec{r}) = 4Re \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i^*(\vec{r}) \Delta \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.31)$$

dans laquelle Δ représente l'opérateur différence finie qui est défini de manière générale pour une grandeur G par :

$$\Delta G_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{R_i} \frac{\partial G}{\partial \vec{R}_i} \Delta \vec{R}_i \quad (3.32)$$

les fonctions propres sont soit réelles, ou qu'elles se présentent en paires conjuguées, de sorte que la prescription ne garde que la partie réelle de la formule ci-dessus.

La variation $\Delta \varphi_i(\vec{r})$ des orbitales de Kohn-Sham est obtenue à partir de la théorie des perturbations au premier ordre et vérifie la relation :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_i \right] \Delta \varphi_i(\vec{r}) = [\Delta V_{eff}(\vec{r}) - \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V_{eff}(\vec{r}) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle] \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.33)$$

où la correction au premier ordre du potentiel auto cohérent V_{eff} satisfait

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V_{ne}[n(\vec{r})] + \int \frac{\Delta n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.34)$$

La variation au premier ordre de la valeur propre de Kohn-Sham s'écrit :

$$\Delta \varepsilon_i = \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V_{eff}(\vec{r}) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle \quad (3.35)$$

Les équations (3.33), (3.34) et (3.35) forment un ensemble d'équations linéaires auto-cohérent pour le système perturbé qui est semblable aux équations de Kohn-Sham du système non perturbé.

3.5 Les semiconducteurs polaires

3.5.1 Le splitting LO–TO

Un phénomène bien connu dans les cristaux polaires est la levée de dégénérescence entre les fréquences des modes longitudinaux optiques (LO) et transverses optiques (TO) au voisinage du centre de la zone de Brillouin ($q \rightarrow 0$). Dans un cristal polaire, les déplacements atomiques engendrés par un phonon génèrent des dipôles électriques donnant lieu à une polarisation. Pour un vecteur q donné dans la zone de Brillouin, on distingue deux types de modes. Dans un mode LO, la polarisation est parallèle à q , tandis qu'elle est perpendiculaire à q dans les modes TO. Lorsque q tend vers 0, les atomes des différentes mailles effectuent un mouvement collectif créant un champ électrique macroscopique. Dans un mode LO, la polarisation et le champ électrique générés par le phonon sont dirigés selon q . Ainsi, les dipôles créés sous l'effet de la vibration peuvent interagir avec le champ électrique. Ce phénomène [5] est l'origine du splitting LO-TO.

Calcul ab-initio

La matrice dynamique près du point Γ est exprimée par une partie analytique et une partie non-analytique [12, 15, 16] :

$$D_{IJ}^{\alpha\beta}(q) = {}^{an}D_{IJ}^{\alpha\beta}(q) + {}^{na}D_{IJ}^{\alpha\beta}(q) \quad (3.36)$$

où ${}^{an}D_{IJ}^{\alpha\beta}(q)$ est la matrice dynamique calculée avec un champ macroscopique nul, et :

$$\lim_{q \rightarrow 0} {}^{na}D_{IJ}^{\alpha\beta}(q) = \frac{4\pi}{\Omega} e^2 \frac{(q \cdot Z_I^*)_\alpha (q \cdot Z_J^*)_\beta}{q \epsilon^\infty q} \quad (3.37)$$

où ϵ^∞ est la contribution électronique au tenseur diélectrique obtenue dans le cas où les ions sont supposés immobiles. Z_J^* est la charge effective de Born de l'atome J . On voit que la quantité ${}^{na}D_{IJ}^{\alpha\beta}(q)$ pour $q \rightarrow 0$ tend vers une limite, non nulle, qui dépend de la direction de q . Donc, les fréquences TO correspondent aux valeurs propres de la partie analytique ${}^{an}D_{IJ}^{\alpha\beta}(q)$, et le second terme de (3.36) est la contribution additionnelle qu'il faut prendre en compte pour les modes LO et qui détermine l'amplitude du splitting LO-TO.

3.5.2 La charge effective de Born et le tenseur diélectrique par le calcul *abinitio*

Nous avons vu dans le paragraphe précédent, que les déplacements atomiques engendrés par un phonon génèrent des dipôles électriques donnant lieu à une polarisation. Pour prendre en compte l'effet de cette polarisation au centre de la zone de Brillouin, on définit le tenseur des charges effectives de Born $Z_{I,\alpha\beta}^*$ de l'atome I 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 I selon la direction α . Et aussi, le tenseur diélectrique $\epsilon_\infty^{\alpha\beta}$ représente la variation de polarisation macroscopique induite dans le solide en présence d'un champ électrique macroscopique. Dans le cadre de la DFPT on peut calculer la charge effective de Born et le tenseur diélectrique en fonction des dérivées de cette polarisation :

$$Z_{I,\alpha\beta}^* = \Omega \frac{\partial P_\beta}{\partial u_I^\alpha(q=0)} \Big|_{E=0} \quad (3.38)$$

$$\epsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\beta}{\partial E_\alpha} \Big|_{u_I(q=0)=0} \quad (3.39)$$

où Ω le volume de la maille et u_I le déplacement induit.

Pour un système à symétrie cubique (notre cas) $Z_{I,\alpha\beta}^*$ et $\epsilon_\infty^{\alpha\beta}$ sont scalaires et isotropes, ont une forme diagonale et possèdent seulement une composante indépendante, $Z_I^* = Z_{I,xx}^* = Z_{I,yy}^* = Z_{I,zz}^*$ et $\epsilon_\infty = \epsilon_\infty^{xx} = \epsilon_\infty^{yy} = \epsilon_\infty^{zz}$.

Finalement, on donne l'expression de la *règle de la somme acoustique* (ASR) qui traduit simplement que si on déplace tous les atomes de la même quantité (translation globale), on engendre aucune polarisation dans le cristal. Mathématiquement, cette condition s'exprime simplement par une somme sur les atomes I d'une composante donnée du tenseur Z^* .

$$\sum_I Z_{I\alpha\beta}^* = 0 \quad (3.40)$$

Ceci constitue en général un bon indicateur de la convergence des charges effectives. En pratique, un écart de l'ordre de $0.01e^-$ est généralement considéré comme très bon.

3.6 Constantes élastiques

3.6.1 Loi de Hooke et le tenseur des constantes élastiques

Si on applique une contrainte à un solide il subit une déformation. Cette déformation est dite élastique si, en relâchant la contrainte, le solide reprend sa forme d'origine. Si la déformation est suffisamment faible, elle sera linéairement proportionnelle à la contrainte, c'est la loi de Hooke [17], qui est définie grâce aux constantes élastiques.

Dans le cas tridimensionnel, on définit le tenseur de déformation η de la manière suivante : Soit x_1, x_2 et x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2$ et $X_3 = x_3 + u_3$ les coordonnées après déformation. E l'énergie et Ω_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par [18] :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.41)$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux η_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{\Omega_0} = \frac{E_0}{\Omega_0} + \sum_{ij} C_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} \quad (3.42)$$

avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{\eta=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta=0} \quad (3.43)$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{kl} \partial \eta_{ij}} \quad (3.44)$$

donc

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (3.45)$$

Et on définit, le tenseur des contraintes :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_{ij}} \right) \quad (3.46)$$

On se place près d'un point d'équilibre : l'énergie est minimale :

$$C_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta=0} = 0 \quad (3.47)$$

donc

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \eta_{kl} \quad (3.48)$$

L'équation (3.48) définit la loi de Hooke. Sous une petite déformation, le réseau de Bravais déformé \hat{a} est obtenu à partir de réseau initial a par la relation suivante (les matrices a et \hat{a} sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$\hat{a} = (I + \eta)a \quad (3.49)$$

où I est la matrice identité.

3.6.2 Notation de Voigt

On appelle notation de Voigt une convention permettant de réduire le nombre d'indices utilisés pour décrire un tenseur symétrique. Cette notation permet notamment de représenter sous forme matricielle des tenseurs d'ordre, 4 comme le tenseur des modules élastiques. Soit, η et σ étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension six [18]. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. Ce changement est simplifié grâce à la notation de Voigt. Dans cette notation, les indices '11', '22', '33', '12', '13', et '23' sont respectivement représentés par un indice '1', '2', '3', '6', '5' et '4'. par exemple, $C_{1312} \rightarrow C_{56}$. Alors, l'équation (3.48) peut être écrite sous la forme :

$$\sigma_i = C_{ij}\eta_j \quad (3.50)$$

Et, en écriture matricielle, on a :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \eta_3 \\ \eta_4 \\ \eta_5 \\ \eta_6 \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation (3.45) permettent la déductions le triangle inférieur.

3.7 Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique

3.7.1 Déformation

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contraintes et énergie). Plusieurs déformations différentes doivent

être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Dans ce qui suit δ est un incrément infinitésimal.

1. Déformation par la dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = x_1(1 + \delta) \\ X_2 = x_2(1 + \delta) \\ X_3 = x_3(1 + \delta) \\ E = 9B\Omega_0 \frac{\delta^2}{2} \\ B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \end{array} \right. \eta = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

2. Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = x_1(1 + \delta) \\ X_2 = x_2 \\ X_3 = x_3 \\ E = \Omega_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2} \end{array} \right. \eta = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

3. Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = x_1 + \delta(x_2 + x_3) \\ X_2 = x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\ X_3 = x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\ E = 6\Omega_0 C_{44} \delta^2 \end{array} \right. \eta = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{pmatrix} \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

3.7.2 Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [19] et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

Conditions de stabilité mécanique [20] :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases} \quad (3.56)$$

3.8 Calcul ab-initio des constantes élastiques

Pour évaluer chacun des tenseurs, il faut calculer la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux variables correspondants. Pour cela, différentes méthodes existent dans la littérature. Dans ce contexte, nous présentons, seulement deux méthodes qui nous intéressent dans notre calcul.

3.8.1 Méthode Contrainte–Déformation

Nielson et Martin [21] ont développé le calcul du tenseur des constantes élastiques dans les calculs ab-initio qui utilise la méthode contrainte–déformation (stress–strain method). Une fois le tenseur des contraintes calculé, ils ont utilisé la loi de Hooke pour calculer $\left(\frac{\sigma}{\delta}\right)$ qui nous donne la valeur de la constante élastique.

3.8.2 Méthode DFPT

Une autre méthode est disponible actuellement qui utilise la DFPT, son principe [22–24] sur l'utilisation des dérivées premières des fonctions d'onde par rapport à la perturbation (ici le déplacement atomique ou la déformation) repose sur l'évaluation des dérivées seconde de l'énergie. Le calcul des dérivées premières des fonctions d'ondes se fait de manière autocohérente, ce qui donne un calcul assez long. Mais une fois connues, on peut évaluer très rapidement toutes les dérivées secondes que l'on

souhaite. Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode implémentée dans le code ABINIT [6]

3.9 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés vibrationnelles et élastiques. Nous avons tout d'abord présenté l'approximation adiabatique et l'approximation harmonique, par la suite nous avons présenté la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (**DFPT**) qui est une extension perturbative de la **DFT**. On a également vu les expressions des différentes grandeurs dynamiques telles que : la constante de force (**IFC**) et la matrice dynamique, le splitting LO-TO, la charge effective de Born Z^* et le tenseur diélectrique électronique ϵ_∞ . Ensuite, nous avons présenté, la loi de Hooke et nous avons donné le tenseur des constantes élastiques pour le système à symétrie cubique et aussi nous présentons, les méthodes de calcul de constantes élastiques telles que : la méthode contrainte-déformation et la méthode **DFPT**.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, W. B. Saunders Company, Philadelphia. (1976)
- [2] X. Gonze, Phys. Rev. B 55, 10337 (1997)
- [3] X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B 55, 10355 (1997)
- [4] X. Gonze, J. C. Charlier, D. C. Allan and M. P. Teter, Phys. Rev. B 50, 13035 (1994)
- [5] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal corso and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. Vol 73 (2001)
- [6] The abinit code is a common project of the Univrsité Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors, URL : <http://www.abinit.org>.
- [7] M. Born et J. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- [8] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge universiyu press (2004)
- [9] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig)
- [10] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939)
- [11] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, Proc. R. Soc. London Ser. A 310, 111 (1969)
- [12] R. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, Phys. Rev. B 1, 910 (1970)

- [13] S. Goedecker, SIAM Journal on Scientific Computing 18, 1605 (1997)
- [14] S. Goedecker, Comp. Phys. Commun. 76, 294 (1993)
- [15] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press (1954)
- [16] W. Cochran and A. R. Covley, J. Phys. Chem. Solids 23, 447-450 (1962)
- [17] Martin H. Sadd, *Elasticity theory, applications, and numerics*, Elsevier Butterworth-Heinemann (2005)
- [18] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystal : Their representation by tensors and matrices*. Oxford University Press, (1985)
- [19] S. Adachi, *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd (2005)
- [20] B. B. Karki, G.J. Ackland, J. Crain, J. Phys : Condens. Matter **9** (1997) 8579.
- [21] O. Nielson and R. M. Martin, Phys. Rev. B 32, 3792 (1985)
- [22] D. Hamann, X. Wu. K. Rabe and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 71, 35117 (2005)
- [23] [abinit/doc/theory/vanderbilt-anaddb-notes.pdf](#)
- [24] [abinit/doc/theory/elasticity-oganove.pdf](#)

4.1 Introduction

Dans le calcul de premiers principes, les propriétés thermodynamiques d'un système sont déterminées, la plupart du temps par les degrés de libertés de vibration du réseau [1], alors la connaissance complète du spectre de vibration avec exactitude est nécessaire pour le calcul de ces propriétés.

L'approximation harmonique consiste de point départ de toutes les théories de la dynamique du réseau. Dans cette théorie les vibrations dans un cristal sont traitées sans interactions entre les phonons, et les fréquences de vibration ne sont pas modifiées par la variation du volume. Mais, à l'équilibre les fréquences de vibration dépendent du volume du cristal. De plus, cette théorie ne permet pas d'expliquer un certain nombre de faits expérimentaux que nous avons rencontrés, en particulier la dilatation thermique des solides et la capacité calorifique.

La théorie des vibrations du réseau discutées jusqu'ici, chapitre 3, est la théorie harmonique [2] qui est limitée l'expression de l'énergie potentielle aux termes quadratiques par rapport aux déplacements relatifs des atomes. L'absence totale des termes anharmonique dans ce modèle harmonique engendrent plusieurs anomalies, puisque l'énergie potentielle dépend explicitement du volume d'équilibre. En effet, il est pos-

sible d'exprimer la quantité dont les fréquences des modes normaux varient lorsque les vecteurs du réseau à l'équilibre varient de \vec{R} à $(1 + \varepsilon)\vec{R}$.

La façon la plus simple pour calculer les effets anharmoniques est de prendre l'approximation harmonique à n'importe quelle géométrie cristalline, même si elle ne correspond pas à la structure d'équilibre : c'est l'approximation quasiharmonique [3, 4]. Cette dernière concerne la simplicité de l'approximation harmonique (HA). De plus, un autre avantage de l'approximation quasi-harmonique est qu'elle représente les effets de l'énergie de point zéro, qui ne seraient pas accessibles à la dynamique moléculaire [5]. Dans ce chapitre, on utilise la notation suivante (P), (T) et (V) pour la pression, la température et le volume, respectivement.

4.2 L'approximation quasi-harmonique et les propriétés thermodynamiques

4.2.1 Équation d'état

Pour, une température T et volume V donnés, l'état d'équilibre d'un cristal est déterminé par la minimisation de l'énergie libre de Helmholtz [6]

$$F(V, T) = E - TS \quad (4.1)$$

où E est l'énergie interne et S est l'entropie.

l'énergie interne E et l'entropie S sont reliées par :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (4.2)$$

Pour établir l'équation d'état du système à partir de l'équation (4.1), nous écrivons la pression comme :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (4.3)$$

La contribution vibrationnelle à l'énergie libre pour chaque mode j est donnée par [6] :

$$F_{vib j} = \frac{\hbar\omega_j}{2K_B T} \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right] \quad (4.4)$$

Donc, on peut écrire la contribution vibrationnelle de l'énergie libre pour tous les modes [6] :

$$F_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3nN} \hbar\omega_j + k_B T \sum_{j=1}^{3nN} \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right] \quad (4.5)$$

Dans l'approximation quasiharmonique, l'énergie libre de Helmholtz est donnée par [7] :

$$F(V, T) = E(V) + F_{vib} \quad (4.6)$$

En remplace (4.5) dans (4.6), on trouve :

$$F(V, T) = E(V) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3nN} \hbar\omega_j + k_B T \sum_{j=1}^{3nN} \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right] \quad (4.7)$$

où E est l'énergie interne statique. Le second terme vient de l'énergie de point zéro (free energy from zero point motion), le troisième terme est le seul qui dépend de la température. ω_j est la fréquence de phonon de mode j .

Si les niveaux d'énergie successifs du système considéré sont séparés par des énergies très inférieures à l'énergie $k_B T$, c'est à dire sont très proches les uns des autres. Donc on peut remplacer la sommation dans l'équations (4.7) par intégrale [8,9], et on écrit se la forme [10] :

$$F(V, T) = E(V) + \int_0^{\omega_{max}} \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + K_B T \ln[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}] \right\} g(\omega) d\omega \quad (4.8)$$

où n est le nombre d'atome par cellule unitaire, N est le nombre de cellules unitaires, k_B est la constante de Boltzmann et ω_{max} la fréquence maximum du phonon. $g(\omega)d\omega$ est la densité des phonons données par [11] :

$$g(\omega) = \frac{1}{3nN} \sum_{q,L} \delta(\omega - \omega(q, L)) \quad (4.9)$$

Pour établir l'équation d'état, on remplace (4.7) dans (4.3), on trouve :

$$\begin{aligned} P(V, T) &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) - \left(\frac{\partial F_{vib}}{\partial V} \right)_T \\ &= - \frac{\partial E}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_q \sum_j \gamma_j(q) \varepsilon(\omega_j(q)) \end{aligned} \quad (4.10)$$

où $\gamma_j(q)$ est le paramètre de Grüneisen sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin et une variation de volume, pour le mode (q, j) . Il est défini, comme étant l'opposé de la dérivée logarithmique de la fréquence du mode par rapport au volume :

$$\gamma_j(q) = - \frac{\partial \omega_j(q)}{\partial V} \frac{V}{\omega_j(q)} = - \frac{\ln \omega_j(q)}{\partial \ln V} \quad (4.11)$$

avec $\varepsilon(\omega_j(q))$ est l'énergie vibrationnelle moyenne pour le mode de phonon (q, j) , qui est donnée par :

$$\varepsilon(\omega_j(q)) = \hbar \omega_j(q) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_j(q)}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (4.12)$$

4.2.2 Paramètre de Grüneisen et dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique volumique α peut être obtenu à partir de l'équation d'état (4.10) donné par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.13)$$

où B le module de compressibilité, défini par $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$, donc on peut évaluer le module de compressibilité par rapport à la température à partir de l'équation d'état, définit :

$$\begin{aligned} B(T) &= V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right) \\ &= V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} + V \left(\frac{\partial^2 F_{vib}(\omega, T)}{\partial V^2} \right)_T \end{aligned} \quad (4.14)$$

D'abord, nous définissons la quantité :

$$C_V = \sum_{\vec{q},j} \frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{\Omega} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega_j(\vec{q})] - 1} \quad (4.15)$$

qui est la contribution du mode normal q, j à la chaleur spécifique.

Donc, on peut définir le paramètre de Grüneisen globale :

$$\gamma = \frac{\sum_{\vec{q},j} \gamma_j(\vec{q}) C_{vj}(\vec{q})}{\sum_{\vec{q},j} C_{Vj}(\vec{q})} \quad (4.16)$$

Dans le cas où γ est une constante, l'expression (4.13) peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{V B_T} \quad (4.17)$$

La représentation (4.17) préserve ces deux formes limites [12]. Dans un solide réel quelconque, les γ_{qj} ne sont pas les mêmes pour tous les modes normaux, et γ dépend alors de la température. Néanmoins, l'équation (4.16) tend vers une valeur constante lorsque $T \rightarrow 0$, et vers une autre valeur à des températures élevées par rapport à θ_D (température de Debye). Par conséquent, la dépendance asymptotique en température du coefficient de dilatation thermique, même dans le cas général, sera

$$\begin{cases} \alpha \simeq T^3, & T \rightarrow 0 \\ \alpha \sim \text{constante}, & T \gg \theta_D \end{cases} \quad (4.18)$$

4.2.3 Chaleur spécifique à volume constant

Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire que la variation d'énergie interne au cours de la transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés [14] :

$$\Delta E = W + Q \quad (4.19)$$

Pour une transformation infinitésimale on a :

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (4.20)$$

Pour un système décrit par les coordonnées P , V et T , exprimons une variation infinitésimale de l'énergie interne à l'aide de coordonnées indépendantes T et V :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.21)$$

À volume constant :

$$dE = \delta Q \quad (4.22)$$

Lorsqu'un système absorbe une quantité de chaleur infinitésimale δQ et que sa température passe de T à $T + dT$, on définit la chaleur spécifique à volume constant par [2] :

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{dT} \quad (4.23)$$

On en déduit d'après (4.21) et (4.23) que :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (4.24)$$

Par définition, dans l'approximation harmonique la chaleur spécifique est donnée par [11] :

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (4.25)$$

où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, N est le nombre de cellules unitaires, k_B est la constante de Boltzmann et ω_{max} la fréquence maximum du phonon. $g(\omega)d\omega$ est la densité des phonons donnée par [11] :

$$g(\omega) = \frac{1}{3nN} \sum_{q,L} \delta(\omega - \omega(q, L)) \quad (4.26)$$

q est le vecteur d'onde et L mode de phonon. La normalisation $g(\omega)$ est faite de la manière suivante :

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (4.27)$$

Les caractéristiques expérimentales de la capacité calorifique des solides non organiques sont les suivantes [2] :

- Au voisinage de la température ambiante, la valeur de la capacité calorifique de presque tous les solides monoatomiques est proche de $3Nk_B$.
- Aux températures plus basses, la capacité calorifique décroît considérablement et au voisinage de zéro, varie en T^3 dans les isolants et en T dans les métaux.

4.2.4 Entropie

En 1850, Clausius démontre que le rapport $(\frac{Q}{T})$, où Q est la quantité de chaleur contenue dans un système fermé et T sa température, ne peut que croître ou rester constante. Il appelle cette nouvelle entité l'*entropie* [9]. Il montre que l'entropie S d'un système isolé ne décroît jamais, c'est une autre formulation du deuxième principe de la thermodynamique. L'entropie est la mesure du désordre de la matière et de l'énergie que l'on utilise en thermodynamique. À ce stade, il suffit de savoir que lorsque la matière et l'énergie se désorganisent, l'entropie augmente, postulat du deuxième principe de la thermodynamique [13]. Dans l'approximation harmonique, l'entropie est donnée par [11] :

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (4.28)$$

où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, N est le nombre de cellules unitaires, k_B est la constante de Boltzmann et ω_{max} la fréquence maximum du phonon.

4.3 Transition de Phase

4.3.1 Définition

Les caractéristiques macroscopiques d'un même système physique peuvent être très différentes, suivant les conditions de température, de densité et de pression. Nous connaissons bien, dans la vie courante, les états, ou phase possibles d'un même corps pur, par exemple les états gazeux, liquide, solide. A pression donnée, le passage d'une phase à une autre se produit de manière abrupte pour une valeur critique de la température : l'eau bout toujours à $100^{\circ}C$ sous la pression atmosphérique. Ce phénomène représente un cas particulier de transitions de phases.

D'une manière générale, l'apparence macroscopique d'un corps dépend d'une part des forces qui s'exercent sur les particules qui le composent, et qui ont tendance à les organiser selon des structures particulières, d'autre part de l'agitation thermique, qui entraîne une désorganisation des particules. Les corps considérés se stabilisent ainsi dans un état statistique moyen (ou phase) d'énergie totale minimale [9]. Les forces impliquées peuvent être des forces soit intérieures au corps considéré (interaction entre les particules), soit extérieures (par exemple un champ magnétique ou un champ électrique). Dans certains cas, deux minima d'énergie de même valeur sont possibles, correspondant à des structures différentes dans l'un ou l'autre des deux états possibles : on a ainsi une transition de phase.

Pour mieux comprendre la notion de transition de phase, supposons que les trois variables : la pression (P), la température (T) et le volume (V) soient libres. On peut alors définir un potentiel généralisé $\phi(P, T, V)$ qui représente l'énergie potentielle du système, dans un état qui peut être hors d'équilibre. Si l'on fixe les variables P et T , l'état stable du système correspond au minimum de la fonction $\phi_{P,T}(V)$.

Pour étudier les phénomènes de transition de phases, on peut utiliser l'approche de la physique statistique [15] qui fait intervenir les potentiels intermoléculaires ou les interactions entre les particules. On peut aussi s'en tenir à une description à l'aide de la thermodynamique classique, en principe, c'est l'approche la plus simple, pour tenter de déterminer les transitions de phases.

4.3.2 Coexistence de phases

L'étude thermodynamique d'un corps pur se fait généralement à l'aide de deux variables, par exemple P et T . Les autres variables s'en déduisent à l'aide de relations connues. Supposons qu'un tel système puisse se trouver simultanément dans deux phases différentes. Soit N_1 le nombre de molécules du système dans la phase (1), N_2 dans la phase (2). Au cours de la transition de phase, les molécules peuvent passer d'une phase à l'autre, $N_1 + N_2 = N$ restant constant.

Si chacune des phases est homogène, on peut écrire l'enthalpie libre sous la forme :

$$G(P, T) = G_1(P, T) + G_2(P, T) = \mu_1(P, T)N_1 + \mu_2(P, T)N_2 \quad (4.29)$$

où μ le potentiel chimique.

Si N_1 varie de dN_1 , on obtient :

$$dG = dG_1 + dG_2 = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = (\mu_2 - \mu_1) dN_2 \quad (4.30)$$

Le système est en équilibre si l'enthalpie libre G est minimum, c'est-à-dire si $dG = 0$, quel que soit dN_1 . Il ne peut donc y avoir équilibre entre deux phases que si $\mu_1 = \mu_2$. Supposons que $\mu_1 > \mu_2$, alors G est minimum si $N_1 = 0$ et $N_2 = N$, il n'y a pas d'équilibre possible entre les phases : tout le système se trouve dans la phase (2). De même si $\mu_2 > \mu_1$, tout le système se trouve dans la phase (1).

La condition $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ donne l'équation d'une courbe dans le diagramme (P, T). De même il ne peut y avoir coexistence de trois phases que si $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$, ce qui donne les coordonnées d'un point, le point triple.

4.3.3 Stabilité et transition : Critère de Gibbs-Duhem

Une transition de phase se produit lorsqu'une phase devient instable, dans des conditions thermodynamiques données, décrites à l'aide de variables intensives (P, T, H, etc.). On sait que l'on peut décrire l'état thermodynamique d'un système ou d'un matériau à l'aide de potentiels thermodynamiques. Ces potentiels s'expriment à l'aide des variables d'état qui caractérisent le système.

On peut montrer en thermodynamique, qu'une phase stable correspond à un minimum des potentiels thermodynamiques, l'énergie libre (F) et l'enthalpie libre (G). Plus généralement, imaginant des transformations virtuelles Δ des grandeurs thermodynamiques X à partir de l'équilibre, on a un critère de stabilité d'équilibre qui peut s'écrire [16] :

$$\Delta E + P\Delta V - T\Delta S \geq 0 \quad (4.31)$$

où ΔE , ΔV et ΔS sont des variations virtuelles de l'énergie interne E , du volume V et de l'entropie S , à partir de l'équilibre. C'est le **critère de stabilité de Gibbs-Duhem**.

On peut déduire à partir de l'équation (4.31), qu'un équilibre stable est caractérisé par un minimum des potentiels F (à T et V constants), G (à T et P constants), H (à S et P constants), E (à S et V constants) et par un maximum de l'entropie (E et V constants).

4.3.4 Classification thermodynamique des transitions de Phase

En 1933, le physicien P. Ehrenfest [14] a proposé une classification des transitions de phase à partir des potentiels thermodynamiques.

Les transitions du premier ordre

Qui s'accompagnent de discontinuité de grandeurs thermodynamiques, comme l'entropie et la densité, elles sont associées à des dérivées premières de potentiels thermodynamiques. On a ainsi, par exemple,

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \\ H &= \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right) \end{aligned} \quad (4.32)$$

à la transition de phase, ces grandeurs correspondant à des dérivées du premier ordre du potentiel G sont discontinues (la chaleur latente est associée à la discontinuité de l'entropie).

Les transitions du second ordre

Pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées du premier ordre sont continues alors que certaines dérivées secondes par rapport à des variables d'état sont discontinues. Ainsi peut-on s'écrire, par exemple :

$$\begin{aligned}
\frac{C_P}{T} &= - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \\
k_P V &= - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T
\end{aligned} \tag{4.33}$$

C_P et k_P sont respectivement la chaleur spécifique et la compressibilité à pression constante, à la transition ces grandeurs sont discontinués.

De plus l'absence d'une chaleur latente à la transition est un bon critère qui permet de la classer comme un transition du second ordre (ou encore d'ordre supérieur).

4.3.5 Transition structurale

Beaucoup de substances à l'état solide subissent une transition de phase qui est associée à un changement de structure : au cours de la transition, l'arrangement des atomes est modifié et il est associé à un changement de symétrie du cristal. On dit que ce sont des transition structurales [16]. Ce changement, ou cette rupture, de symétrie se caractérise par le passage d'une phase de haute symétrie à une phase de basse symétrie qui est provoqué par le déplacement d'atomes du solide (transformation solide–solide [17]).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'approximation quasiharmonique comme un traitement simple des effets d'interactions anharmoniques, parmi lesquels la dilatation thermique, le parameter de Grüneisen. On a également vu les expressions des différents grandeurs thermodynamiques telles que : la chaleur spécifique et l'entropie. Ensuite, nous avons présenté le phénomène de transition de phase, en commençant par le co-existence d'une phase puis on donne la classification thermodynamique des transitions de phase et la condition de stabilité ; le critère de **Gibbs-Duhem**.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [2] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 5^e édition wei 1994, xie 1999.
- [3] S. Wei, C. Li and M. Y. Chou, Phys. Rev. B 50, 14587 (1994)
- [4] J. Xie, S. de Gironcoli, S. Baroni and M. Scheffler, Phys. Rev. B 59, 965 (1999)
- [5] S. Baroni, P. Giannozzi and Eyvaz Isaev, Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Vol 71, (2009). DOI :102138/rmg.2009.71.3
- [6] Orson L. Anderson, *Equations of state of solids for geophysics and ceramic science*, Ocford University press (1995) New York Oxford
- [7] A. Otera-de-la- Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Computer Physics Communications 182 (2011) 2232
- [8] J. P. Pérez, *Thermodynamique Fondements et applications*, Masson (1997)
- [9] S. Vauclair, *Éléments de Physique statistique*, InterEdition (1993)
- [10] A. R. Oganov, J. G. Michael and D. G. Price, J. Chem. Phys. **118** (2003) 10174.
- [11] C. Lee and X. Gonze, Phys. Rev. B 51, 8610 (1995)
- [12] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, W. B. Saunders Company, Philadelphia. (1976)
- [13] P. W. Atkins, *Éléments de chimie physique*, 2^e édition, DeBoek université (1996)

- [14] E. Belorizky et W. Gorecki, *Introduction à la mécanique statistique*, Office des publications universitaires (OPU).
- [15] C. Ngô et H. Ngô, *Physique statistique*, Dunod, 2^e édition (1995)
- [16] P. Papon, J. Leblond et P. H. E. Meijer, *Physique des transitions de phases*, Dunod (1999)
- [17] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz and R. J. Needs, Rev. Mod. Phys. Vol. 75, 863 (2003)

5.1 Introduction

La résolution numérique des équations de Kohn–Sham nécessite l’utilisation de certaines méthodes liées à la mise en oeuvre pratique d’un code de calcul. Ces méthodes sont différentes soient dans leur approche théorique ou aussi dans leur vitesse de calcul, leurs précisions et leurs applications, mais leur point commun est la résolution du problème de façon autocohérente.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode utilisée dans cette thèse pour résoudre en pratique les équations de Kohn–Sham. Cette méthode est basée sur les ondes planes comme base d’expansion pour la fonction d’onde et l’approche pseudopotentiel [1–3], implémentés dans le code Abinit [4]

5.2 Base d’ondes planes

5.2.1 Théorème de Bloch

F. Bloch [5] démontra un important théorème qui établit que les solutions de l’équation de Schrödinger pour un potentiel périodique ont la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{(i\vec{K}\cdot\vec{r})} \quad (5.1)$$

où la fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ a la périodicité du réseau cristallin, c'est-à-dire :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5.2)$$

où \vec{R} est un vecteur primitif du réseau et l'indice k signale que la fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ dépend du vecteur d'onde K . Le résultat 5.1 est une forme de théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde monoélectronique d'un réseau cristallin $\psi_k(r)$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin.

5.2.2 Base d'ondes planes : l'énergie de coupure

La fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ peut être développée en série de Fourier sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs G du réseau réciproque du cristal :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}^n e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (5.3)$$

Ainsi les fonctions d'onde peuvent s'écrire :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}^n e^{i(\vec{K} + \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (5.4)$$

où Ω est le volume de la cellule de simulation, et n est l'indice de bandes.

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre des vecteurs \vec{G} et \vec{K} . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure, E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique. La taille de la base est déterminée par E_{cut} , et on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieurs à E_{cut} .

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (5.5)$$

qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (5.6)$$

où N_k est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. D'un point de vue de calcul, une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision de calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. On doit donc déterminer un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée. Pour déterminer E_{cut} , il est nécessaire d'effectuer des études de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} .

Le choix d'utilisation d'une base d'ondes planes pour les fonctions d'ondes présente de nombreux avantages :

- simplification dans le calcul des éléments de matrice de l'Hamiltonien.
- l'utilisation des transformées de Fourier rapide (FFT) permettent de passer rapidement de l'espace réelle à l'espace réciproque et vice-versa.
- les ondes planes forment un ensemble complet et orthonormal indépendantes des positions atomiques.
- le nombre d'onde planes est contrôlé à l'aide de E_{cut} .

5.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules fictives, mais elle s'obtient par l'équation (2.15) et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (**BZ**). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'hamiltonien en une infinité de points K afin de pouvoir déterminer l'énergie totale du système, pour simplifier ce problème :

- On remplace l'intégrales par une somme discrète :

La densité $n(r)$ s'écrit

$$n(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_{ZB} dk n_{k,i}(r) \quad (5.7)$$

avec

$$n_{k,i}(r) = |\psi_{k,i}(r)|^2 \quad (5.8)$$

pour un calcul numérique, on remplace l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète de N_k points

$$\frac{1}{\Omega} \int_{BZ} dk \longrightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (5.9)$$

- Prise en compte des symétries :

Afin de réduire le nombre de termes à calculer dans la somme (5.9), on doit prendre en compte les symétries du système considéré : ceci permet de diminuer le nombre de points K en se limitant à la zone de Brillouin irréductible (IBZ). En introduisant le poids w_k de chaque point K

$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} n_{k,i}(r) = \frac{1}{N_{irred}} \sum_k^{IBZ} w_k n_{k,i}(r) \quad (5.10)$$

Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer l'énergie totale dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [6], Joannopoulos et Cohen [7], Evarestov et Smirnov [8] ou celle de Monkhorst et Pack [9].

Méthode de Monkhost et Pack

La méthode proposée par (MP) [9] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points K . L'idée de base de cette méthode est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point K , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la \mathbf{BZ} , en un point unique. Aussi, elle a l'avantage de déterminer les points K par une formule valable quel que soit le cristal :

$$\vec{K}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i \quad (5.11)$$

où les \vec{G}_i sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque, et $n_i = 1, 2, 3, \dots, N_i$.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé cette méthode qui implémentée dans le code ABINIT. La procédure de déterminer la taille de la grille de point K à utiliser, et comme pour E_{cut} , par des tests de convergence.

5.4 Les pseudopotentiels

5.4.1 L'approche pseudopotentiel

Bien que le théorème de Bloch nous permette l'utilisation d'une base d'onde planes pour la description des orbitales de Kohn–Sham, la description fine des orbitales de cœur nécessite de prendre en compte un nombre important d'onde planes. En plus, il faut être capable de suivre les oscillations rapides des états de valence dans la région de cœur, oscillations permettant d'assurer l'orthogonalité avec les états de cœur requise par le principe d'exclusion de Pauli. Pour toutes ces raisons, une résolution basée directement sur tous les états de la fonction d'onde n'est donc pas envisageable numériquement.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels [10,11]. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que les électrons de cœur, fortement liés au noyau. On peut dès lors supposer que la densité électronique au cœur de l'atome comme constante et indépendante de l'environnement : c'est **l'approximation de cœur gelé**. En terme de densité, cela revient à supposer [2]

$$n(\vec{r}) = n_{cœur}^{atomique}(\vec{r}) + n_{valence}^{solide}(\vec{r}) \quad (5.12)$$

Il faut souligner que cette séparation entre électrons de cœur et électrons de valence n'est pas toujours très claire : tout dépend de l'atome, de son environnement et du degré d'approximation considéré.

En plus de cette séparation entre électrons de cœur et de valence, la méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à remplacer le potentiel dû au noyau et aux électrons de cœur par un potentiel fictif qui donne lieu aux mêmes fonctions d'ondes de valence au

Reprinted figure with permission from : M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Reviews of Modern Physics, Volume 64, 1045-1097 (1992), Copyright (1992) by the American Physical Society. URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045>

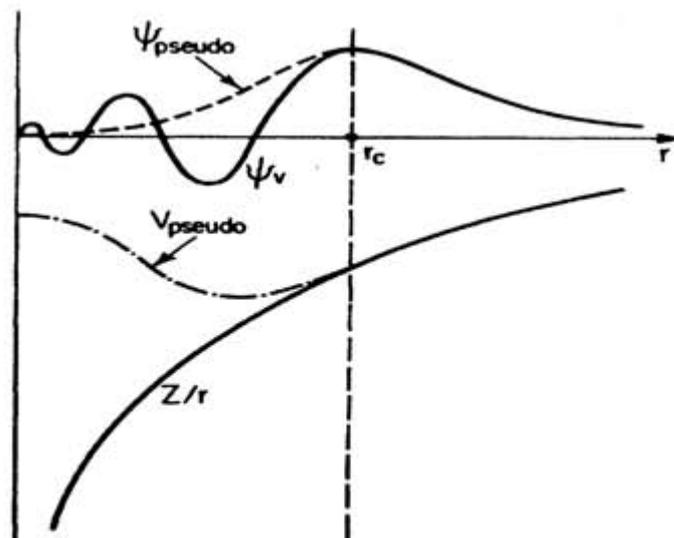


FIGURE 5.1: Schematic illustration of all-electron (solid lines) and pseudoelectron (dashed lines) potentials and their corresponding wave function. The radius at which all-electron and pseudoelectron values match is designated r_c .

delà d'un certain rayon de coupure r_c . Cependant, en-dessous de cette distance, les fonctions d'onde sont remplacées par les pseudofonctions plus douces que les fonctions d'onde réelles [12]. Le tracé de la pseudofonctions d'onde et le pseudopotentiel comparé avec le potentiel réel et la fonction d'onde exacte est schématisé dans la figure (5.1).

Les pseudopotentiels ont les caractéristiques suivantes :

1. Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudopotentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'hamiltonien de tous électrons (pour les énergie des états de valence)
2. À l'extérieur de la rayon de coupure, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de tous électron coïncide.

En resumé, l'utilisation d'un pseudopotentiel permet de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique.

Il existe de très nombreuses manière de créer un pseudopotentiel. On citera en particulier les pseudopotentiels :

- les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al. [13]
- les pseudopotentiels "dual-space Gaussians" introduit par Goedecker et al. [14, 15]
- les pseudopotentiels "ultra-doux" introduits par Vanderbilt [16]
- les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Wave) introduits par Blöchl [17]

Pour un potentiel donné deux caractéristiques sont importantes : sa douceur et sa transférabilité. Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur de E_{cut} . Plus ce paramètre est choisi petit plus le potentiel est considéré comme doux. La transférabilité du potentiel est sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré. En pratique ces contraintes sont contradictoires. Il faut donc trouver un équilibre approprié.

5.4.2 Pseudopotentiels à norme conservée

Dans les années soixante dix, les chercheurs ont travaillé sur le concept de pseudopotentiel, en cherchant à reproduire dans une gamme d'énergie la plus large possible le potentiel réel dans différents environnements. C'est le concept de transférabilité : un pseudopotentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide.

L'énergie du système étant une fonctionnelle de la densité, il est nécessaire pour la décrire précisément à l'extérieur de la région de cœur, les pseudofonctions d'onde et les vraies fonctions d'onde doivent être identiques. Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel [13].

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudopotentiels à norme conservée ont été élaborés. Un pseudopotentiel est créé pour chaque moment angulaire et doit pour une configuration électronique atomique donnée satisfaire quatre propriétés :

1. Pour une configuration atomique donnée, les énergies propres de valence de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.

2. Les fonctions d'onde tout-électron $\phi(\vec{r})$ et les fonctions d'onde obtenues avec le pseudopotentiel $\phi^{ps}(\vec{r})$ doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure r_c

$$\phi(\vec{r}) = \phi^{ps}(\vec{r}) \quad r > r_c \quad (5.13)$$

3. Les propriétés de diffusion du site atomique sont conservées en imposant la continuité des dérivées logarithmiques des fonctions radiales d'énergie ε^v sur la sphère de rayon r_c

$$\left(\frac{\partial \ln \phi(r, \varepsilon^v)}{\partial r} \right)_{r=r_c} = \left(\frac{\partial \ln \phi^{ps}(r, \varepsilon^v)}{\partial r} \right)_{r=r_c} \quad (5.14)$$

4. A l'intérieur des r_c , les pseudofonctions d'onde diffèrent des fonctions d'ondes tout électron, mais l'intégrale, entre 0 et r_c de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudopotentiel doivent être identiques, ce qui impose la même quantité de charge dans la sphère de rayon r_c pour les deux fonctions.

$$Q_l = \int_0^{r_c} r^2 |\phi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\phi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (5.15)$$

Cette propriété garantit via le théorème de Gauss que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme. Cette condition a pour conséquence importante d'assurer la conservation des propriétés de diffusion des sites atomiques au-delà de r_c .

Enfin, cette procédure conduit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux conditions 3 et 4.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{(scr),l}^{ps}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}[n](r) \right] \phi_l^{ps}(r) = \epsilon_l \phi_l^{ps}(r) \quad (5.16)$$

donc on trouve :

$$V_{(src),l}^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\phi_l^{ps}(r)} \frac{d^2 \phi_l^{ps}(r)}{dr^2} \quad (5.17)$$

Donc $V_{(src),l}^{ps}$ et $\phi_{(src),l}^{ps}$ sont solutions du problème, avec $V_l^{ps} = V_{(src),l}^{ps}$ le pseudopotentiel cherché et $\phi_l^{ps} = \phi_{(src),l}^{ps}$ la fonction d'onde associée.

La dernière étape consiste à définir un pseudo-potentiel ionique $V_{ion,l}^{ps}$ en éliminant l'écrantage produit par les électrons de valence. Le pseudo-potentiel ionique est obtenu à partir du pseudo-potentiel atomique de référence $V_{(src),l}^{ps}$ auquel on soustrait les potentiels de Coulomb et d'échange corrélation dus aux électrons de valence.

En introduisant la densité de valence,

$$n_v(\vec{r}) = \sum_{nl \text{ etats de valence}} f_{nl} | \phi_{(src),l}^{ps}(r) |^2 \quad (5.18)$$

avec f_{nl} le nombre d'occupation de l'état l , le pseudo-potentiel ionique s'écrit :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{(src),l}^{ps}(r) - V_{Hartree}^{ps}(r) + V_{xc}^{ps}(r) \quad (5.19)$$

$$= V_{(src),l}^{ps}(r) - \int \frac{n(\vec{r}')_v}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}(n_v)}{\delta n_v(\vec{r})} \quad (5.20)$$

Le potentiel ionique des charges de cœur permet de recalculer l'écrantage lorsque les électrons de valence sont dans un nouveau environnement chimique et d'assurer la "transférabilité" du pseudo-potentiel. Cependant cette construction du pseudo-potentiel n'est pas exacte au point de vue formel car le potentiel d'échange corrélation n'est pas linéaire en fonction de la densité. $V_{xc}(\vec{r}, n_v + n_c) \neq V_{xc}(\vec{r}, n_v) + V_{xc}(\vec{r}, n_c)$. Le pseudo-potentiel ne pourra être utilisé tel quel que si aucun recouvrement existe entre les densités des états de cœur et de valence. Pour améliorer en introduisant une correction non-linéaire de cœur.

5.4.3 Correction non linéaire de cœur

Louie et al. [18], en 1982 ont développé une expression pour générer des pseudopotentiels non linéaires en définissant le pseudopotentiel ionique selon la relation :

$$V_{ion,l}^{ps} = V_{(src),l}^{ps}(r) - V_{Hartree}^{ps}(r) + V_{xc}^{ps}(n_c(r) + n_v(r)) \quad (5.21)$$

avec n_c densité de charge des états de cœur et n_v celle des états de valence.

Puisque les fonctions d'onde de cœur oscillent considérablement dans la région proche du noyau, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour les décrire correctement. L'utilisation de la vraie densité électronique de cœur, à cause de sa variation spatiale très rapide, est difficile à mettre en œuvre. Cependant la densité de charge du cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. L'effet est notamment quasi nul près du noyau où se situe la grande majorité des charges de cœur. On va donc travailler avec une densité partielle de cœur, identique à la vraie densité de charge de cœur au-delà d'un rayon r_0 et libre de choix à l'intérieur de la région limitée par r_0 . La densité partielle de cœur possède la même valeur en r_0 que la vraie densité partielle et elle est déterminée de sorte à produire la plus petite charge intégrée entre 0 et r_0 . Louie et al. [18] ont montré que la fonction de Bessel sphérique j_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur qui s'écrit :

$$n_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin \left(\frac{Br}{r} \right), & \text{si } r \leq r_0; \\ n_c(r) & \text{si } r \geq r_0 \end{cases} \quad (5.22)$$

A et B étant définie par la valeur de la densité et de son gradient en $r = r_0$. Le pseudopotentiel ionique non linéaire est obtenu en remplaçant la vraie densité de charge de cœur par sa densité partielle. Le pseudopotentiel à l'avantage d'être largement transférable.

5.4.4 Pseudopotentiels de Troullier-Martins

La méthode N. Troullier et J. L. Martins [19, 20] est considérée comme une prolongation de la méthode Kerker en (1980) [21] pour générer les pseudopotentiels à norme conservée en imposant à la fonction analytique des conditions de régularité supplémentaires en $r = 0$. On espère ainsi obtenir des potentiels plus doux, c'est à dire décrits avec un nombre réduit d'ondes planes. 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 nœuds, Les pseudofonctions d'onde

pour chaque moment orbital l , ont la forme suivante :

$$\begin{cases} \phi_l^{ps}(r) = r^{l+1}e^{p(r)} \text{ pour } r \leq r_c^l \\ \phi_l^{ps}(r) = \phi_{nl}(r) \text{ pour } r \geq r_c^l \end{cases} \quad (5.23)$$

avec

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (5.24)$$

les coefficients du polynôme sont déterminés en assumant la conservation de la norme ainsi qu'en exigeant la continuité de la première et la deuxième dérivées pour $r = r_c^l$. Sur cette pseudofonction d'onde ϕ_l^{ps} on impose la condition de la conservation de la norme .

$$\int_{r < r_c^l} (\phi_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c^l} (\phi_{nl}(r))^2 dr \quad (5.25)$$

et les conditions de continuité sur la fonction d'onde et ses dérivées jusqu'à l'ordre quatre au point de correspondance $r = r_c^l$

$$\frac{d^j \phi_l^{ps}(r_c^l)}{dr^j} = \frac{d^j \phi_{nl}(r_c^l)}{dr^j}, \quad j = 0, \dots, 4 \quad (5.26)$$

- La continuité de la fonction d'onde

$$\phi_l^{ps}(r_c^l) = r_c^{l+1}e^{p(r_c^l)} = \phi_{nl}(r_c^l) \quad (5.27)$$

$$p(r_c^l) = \log \frac{\phi_{nl}(r_c^l)}{r_c^{l+1}} \quad (5.28)$$

- La continuité de la première dérivée de la fonction d'onde :

$$\frac{d\phi_l^{ps}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1}e^{p(r)}p'(r) = \frac{l+1}{r}\phi_l^{ps}(r) + p'(r)\phi_l^{ps}(r) \quad (5.29)$$

c'est

$$p'(r_c) = \frac{d\phi_{nl}(r_c^l)}{dr} \frac{1}{\phi_l^{ps}(r_c^l)} - \frac{l+1}{(r_c^l)}. \quad (5.30)$$

- La continuité de la dérivée seconde de la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \phi_l^{ps}(r)}{d^2 r} &= \frac{d}{dr} ((l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1}e^{p(r)}p'(r)) \\ &= l(l+1)r^{l-1}e^{p(r)} + 2(l+1)r^l e^{p(r)}p'(r) + r^{l+1}e^{p(r)} [p'(r)]^2 + r^{l+1}e^{p(r)}p''(r) \\ &= \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2(l+1)}{r}p'(r) + [p'(r)]^2 + p''(r) \right) r^{l+1}e^{p(r)}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

à partir de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\frac{d^2\phi_l^{ps}(r)}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(V_{eff}(r) - \varepsilon_{nl}) \right) \phi_l^{ps}(r) \quad (5.32)$$

c'est

$$p''(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2}(V_{eff}(r_c^l) - \varepsilon_{nl}) - 2\frac{l+1}{(r_c^l)}p'(r_c^l) - [p'(r_c^l)]^2 \quad (5.33)$$

• La continuité des dérivés troisième et quatrième de la fonction d'onde. Ceci est assuré si les dérivés des troisième et quatrième de $p(r)$ sont continues, et par la dérivation directe de l'expression de $p''(r)$:

$$p'''(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2}V'_{eff}(r_c^l) + 2\frac{l+1}{(r_c^l)^2}p'(r_c^l) - 2\frac{l+1}{(r_c^l)}p''(r_c^l) - 2p'(r_c^l)p''(r_c^l) \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned} p''''(r_c^l) &= \frac{2m}{\hbar^2}(V''_{eff}(r_c^l) - 4\frac{l+1}{(r_c^l)^3}p'(r_c^l) + 4\frac{l+1}{(r_c^l)^2}p''(r_c^l) \\ &\quad - 2\frac{l+1}{(r_c^l)}p'''(r_c^l) - 2[p''(r_c^l)p'(r_c^l)]^2 - 2p'(r_c^l)p'''(r_c^l) \end{aligned} \quad (5.35)$$

• Pour obtenir le pseudopotentiel V_l^{ps} on inverse l'équation de Schrödinger radiale. Le résultat est donné par :

$$V_l^{ps}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\phi_l^{ps}(r)} \frac{d^2\phi_l^{ps}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \varepsilon_{nl} \quad (5.36)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\frac{l+1}{r}p'(r) + [p(r)]^2 + p''(r) \right) + \varepsilon_{nl} \quad (5.37)$$

on garde seulement l'ordre inférieur de r :

$$V_l^{ps}(r) \simeq \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\frac{l+1}{r}(2c_2r + 4c_4r^3) + 4c_2^2r^2 + 2c_2 + 12c_4r^2 \right) + \varepsilon_{nl} \quad (5.38)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (2c_2(2l+3) + ((2l+5)c_4 + c_2^2)r^2) + \varepsilon_{nl}. \quad (5.39)$$

• La condition supplémentaire considère que le pseudopotentiel $V_l^{ps}(r)$ a une courbure nulle à l'origine. Cette dernière condition implique que

$$(2l+5)c_4 + c_2^2 = 0. \quad (5.40)$$

Les pseudopotentiels de Troullier-Martins sont définies comme :

$$V_l^{ps}(r) = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} (2\frac{l+1}{r}p'(r) + [p(r)]^2 + p''(r)) + \varepsilon_{nl} & \text{pour } r < r_c^l \\ V_l(r) & \text{pour } r > r_c^l \end{cases} \quad (5.41)$$

Troullier-Martins réalise un pseudopotentiel plus doux pour les états de valence $2p$ de la première rangée des éléments de tableau périodique et pour les états de valence d des métaux de transition.

5.4.5 Pseudopotentiels de Hartwigsen Goedecker et Hutter

la méthode de Bachelet, Hamman et Schlüter [22], qui était la première à souligner l'importance du concept de conservation de la norme. Cette méthode a été établie par Hamman en 1979 [13] et affinée par Bachelet, Hamman et Schlüter en 1982 [22]. Ces derniers ont calculé les pseudopotentiels de tous les éléments jusqu'à l'élément Plutonium ($Z=94$). Plusieurs essais ont été succédés pour améliorer la transférabilité des pseudopotentiels. Hartwigsen, Goedecker et Hutter [15] ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudopotentiels de Bachelet, Hamman et Schlüter [22] en gardant la norme conservée dans le cas relativiste par la méthode Gaussienne.

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{local}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} erf\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{local}}\right) + exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \quad (5.42)$$

où erf désigne la fonction d'erreur, Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique et C_1, C_2, C_3 et C_4 sont les paramètres du pseudopotentiel. La contribution non-locale $V_l(\vec{r}, \vec{r}')$ au pseudopotentiel est une somme de termes séparables

$$V_l(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(\vec{r}) p_i^l(r) h_{i,j}^l(r') Y_{l,m}^*(\vec{r}') \quad (5.43)$$

où :

$Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques

l est le numéro quantique associé au moment angulaire

Les projecteurs $p_i^l(r)$ sont de forme Gaussiennes :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)}\exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2}\sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (5.44)$$

où :

Γ représente la fonction gamma, pour tout nombre complexe z tel que $Re(z) > 0$, on définit la fonction gamma par :

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1}e^{-t}dt \quad (5.45)$$

Les projecteurs de $p_i^l(r)$ satisfaire la condition de normalisation

$$\int_0^\infty p_i^l(r)p_i^l(r)r^2dr = 1 \quad (5.46)$$

Dans cette construction, les paramètres du pseudopotential sont calculés par minimisation des différences entre les valeurs propres et les charges dans la sphère atomique de la sphère tout-électron et le pseudo-atome. Dans notre étude nous avons utilisé ce type de pseudopotential.

5.4.6 Pseudopotentiels ultra-doux (US-PP)

En 1990, Vanderbilt [16] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont supposées être égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons au-delà de r_c , comme pour les pseudopotentiels à norme conservée, mais sont les plus douces à l'intérieur. Afin de permettre ceci, la conservation de la norme est supprimé. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, l'énergie maximum des ondes planes (*cutoff*) nécessaire pour les calculs peut être diminuée, qui est l'avantage de ce type de pseudopotential. Cependant, les défauts suivants doivent être pris en compte :

1. les pseudofonctions d'ondes ne sont pas normalisées, puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'ondes de tous les électrons (ils ont donc la même norme) dans la

région interstitielle mais différent dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non diagonal dans l'équation séculaire.

2. la pseudodensité de charge n'est pas obtenu par le calcul $\sum \phi^* \phi$ comme dans le cas de conservation de la norme. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme augmenté a donc besoin d'être ajouté dans la région de cœur.
3. l'abandon de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité des pseudopotentiels.

Cependant, les pseudopotentiels de Vanderbilt ont été utilisés dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est négligeable comparé au coût du calcul total. Dans l'approche de Vanderbilt, l'énergie totale est donnée par :

$$E = \sum_{occ} \langle \phi_j | T + V^{NL} | \phi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) n(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[n] + E_{ii} \quad (5.47)$$

où T est l'opérateur 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 :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^{(0)} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (5.48)$$

où le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions β_{nm} , les coefficients $D_{nm}^{(0)}$ et la composante locale $V^L(r)$. Afin de simplifier, seulement un atome est considéré dans les formules précédentes. β_m sont exprimés dans une représentation angulaire, par des produits d'harmoniques sphériques et de fonction radiales, font disparaître r_c de l'équation. La pseudodensité de charge est donnée par le carré des pseudofonctions d'ondes et par l'augmentation dans la sphère.

$$n(r) = \sum_{occ} \left[\phi_j^*(r) \phi_j(r) + \sum_{mn} Q_{nm}(r) \langle \phi_j | \rangle \langle \beta_m | \phi_i \rangle \right] \quad (5.49)$$

où les $Q_{nm}(r)$ sont les fonctions locales déterminées pendant la génération du pseudopotentiel. Le principe variationnel appliqué aux trois équations précédentes, permet

d'exprimer le déterminant séculaire :

$$H | \phi_j \rangle = \epsilon_j S | \phi_j \rangle \quad (5.50)$$

avec

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (5.51)$$

et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (5.52)$$

où 1 indique l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3r Q_{nm}(r) \quad (5.53)$$

est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par r_c . Les D_{nm} correspondent aux termes $D_{nm}^{(0)}$ avec un terme d'écrantage.

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (5.54)$$

où V indique le potentiel local, donné par la somme du pseudopotentiel local et des potentiels d'échange–corrélation et de Hartree.

Génération des pseudopotentiels de Vanderbilt

La génération des pseudopotentiels ultra–doux débute avec des calculs atomiques pour une configuration de référence. Un échantillon d'énergies de référence, E_{ij} , est sélectionné sur laquelle les états de bandes sont calculés. La solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger ($\phi_{lmj}(r) = u_{ij}(r)Y_{lm}(r)$), est alors résolue dans r_c pour chaque E_{ij} . Une pseudofonction d'onde lisse, $\Phi_{lmj}^{ps}(r) = \hat{u}_{ij}(r)Y_{lm}(r)$, est générée pour chaque triplet $\{lmj\}$ qui la connecte à ϕ_{lmj} en r_c . De la même façon, un potentiel local lisse, V^L , qui raccorde le potentiel de tous les électrons à l'extérieur de r_c est déterminé. Les orbitales suivantes sont alors construites :

$$| \chi_{lmj} \rangle = [E_{ij} - T - V^L(r)] | \Phi_{lmj} \rangle \quad (5.55)$$

si ϕ^{ps} et V^L sont égaux respectivement à ϕ et au potentiel de tous les électrons au-delà de r_c , les ϕ satisfont l'équation de Schrödinger pour E_{ij} , χ est nulle à l'extérieur de r_c . A présent les $Q_{nm}(r)$ peuvent être construites puisque nous avons qu'elles doivent être prises en compte pour évaluer la différence entre la vraie densité de charge et $\phi^*\phi$.

$$Q_{nm}(r) = \phi_n^*(r)\phi_m(r) - \Phi_n^*(r)\Phi_m(r) \quad (5.56)$$

où n et m décrivent alors les valeurs triplet lmj . En pratique, le lissage doit être appliqué aux Q_{nm} dans le but de faciliter l'utilisation du calcul des densités de charge. Les moments Q_{nm} sont préservés. les fonctions $|\beta_n\rangle$ sont construites de la même manière :

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (\beta^{-1})_{mn} |\chi_m\rangle \quad (5.57)$$

avec $\beta_{nm} = \langle \Phi_n | \chi_m \rangle$. les composantes résultantes du pseudopotentiel, V^L et D_{nm} sont déterminées par l'identité suivante :

$$\left[T + V + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \right] |\Phi_n\rangle = E_n \left[1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \right] |\Phi_n\rangle \quad (5.58)$$

où $D_{nm} = \beta_{nm} + E_m q_{nm}$. Enfin, on peut déterminer les D_{nm}^0 à partir de l'équation (5.54), et la contribution de Hartree et d'échange-corrélation sont soustraites de V pour obtenir V^L .

Une importante particularité de ce pseudopotentiel est le fait que comme les procédés d'itération 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 grands valeurs de r_c (donnant des pseudopotentiles très lisses) qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans sacrifier l'exactitude du calcul.

5.4.7 Pseudopotentiels PAW

En 1994, Blöchl [17] a développé un nouveau formalisme, PAW (Projector Augmented Waves), en combinant les principes des méthodes à base de pseudopotentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (Linear Augmented Plane Wave-LAPW [23]) d'autre part. Dans le contexte de PAW, Les données sont à la fois développées sur une base d'ondes planes et d'orbitales localisées. La fonction d'onde est décrite en superposant différents termes :

- une onde plane
- une pseudofonction d'onde
- des orbitales étendues, atomique et pseudoatomique

Grâce à Marc Torrent [24], cette méthode est implémenté dans le code ABINIT. Cette méthode a les avantages des méthodes de "tous-électrons" et de l'approche "pseudopotentiels", c'est-à-dire les résultats obtenus ont la précision de "tous-électrons", et sont obtenus avec la rapidité et la facilité d'utilisation des pseudopotentiels.

L'objectif de la méthode PAW est de déterminer un ensemble de fonction de base et de projecteurs pour relier la fonction d'onde (réelles) $|\psi_{nk}\rangle$ d'un groupement d'atomes à une pseudofonction d'onde $|\widetilde{\psi}_{nk}\rangle$ par l'équation :

$$|\psi_{nk}\rangle = |\widetilde{\psi}_{nk}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle) \langle \widetilde{p}_i | \widetilde{\psi}_{nk}\rangle \quad (5.59)$$

L'indice i est utilisé pour identifier les différentes ondes partielles aux différentes positions atomiques R , du moment angulaire (l, m) . $|\phi_i\rangle$ forment une base complète pour toute fonction d'onde tous électrons dans la région d'augmentation (sphère atomique de rayon r_c). Par conséquent les pseudo-fonction d'onde partielles $|\widetilde{\phi}_i\rangle$ forment aussi une base complète pour toute pseudo-fonction de base $|\widetilde{\psi}_{nk}\rangle$ dans la régions d'augmentation. Et $|\widetilde{p}_i\rangle$ est appelée fonction de projection ; elle doit être choisie de façon à satisfaire les deux conditions suivantes :

1. Elle doit être nulle en dehors de région d'augmentation
2. Elle doit vérifier : $\langle \widetilde{p}_i | \widetilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$

Et la pseudo-fonction d'onde peut être représentée sous forme de développement en onde planes comme :

$$|\widetilde{\psi}_{nk}(\vec{r})\rangle = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\vec{G}} A_{nk}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (5.60)$$

avec :

n et k représentent l'indice de bande et le vecteur d'onde, respectivement.

Ω volume de la maille élémentaire.

\vec{G} vecteur du réseau réciproque.

Il est donc possible de calculer toute quantité dépendante de la fonction $|\psi_{nk}\rangle$ telles que la densité de charge, l'énergie totale et l'Hamiltonien comme fonction de la pseudo-fonction d'onde $|\widetilde{\psi}_{nk}\rangle$.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes utilisées dans cette thèse pour résoudre en pratique les équation de Kohn–Sham. La méthode principale est basée sur l'utilisation des ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes. Nous avons aussi expliqué l'approche et les différents types de pseudopotentiel. Cette méthode (pseudopotentiel+ondes planes) a de multiples avantages : sa grande précision, la facilité pour le calcul des forces et par conséquent l'optimisation des structures et la fiabilité des ses algorithmes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. E. Pickett, *Pseudopotential methods in condensed matter applications*, Computer Physics Reports 9 :115, (1989)
- [2] David J. Singh, *planewaves, pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers (1994)
- [3] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York, (1996)
- [4] The abinit code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors, URL <http://www.abinit.org>
- [5] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, cinquième édition Dunod 1983
- [6] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973)
- [7] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, J. Phys. C 6, 1572 (1973)
- [8] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, Phys. Status Solidi, 119 :9, (1983)
- [9] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [10] E. Antonick, J. Phys. Chemi. of Solids 10 (1959) 314
- [11] J. C. Philips et L. Kleinman, Physical Review 116 (1959) 2
- [12] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. Vol. 64, 1045 (1992)

- [13] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chaing, *Phys. Rev. Lett* 43, 1494 (1979)
- [14] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54, 1703 (1996)
- [15] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998)
- [16] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990)
- [17] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994)
- [18] S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 26 1738 (1982)
- [19] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991)
- [20] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 8861 (1991)
- [21] J. Kerker, *Journal of Physics C : Solid State Phys* 13, 9 (1980)
- [22] G. B. Bachelet, D. R. Hamann et M. Schüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982)
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [24] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah and X. Gonze, *Computational Materials Science* 42 337 (2008)

6.1 Introduction

6.1.1 Le choix du code de calcul

Les calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (**DFPT**) se sont avérés les plus fiables pour obtenir les fréquences de vibration des modes de phonon dans les solides [1]. De plus, nos calculs ont été effectués avec le code ABINIT [2]. Le choix de ce code est fait pour plusieurs raisons :

- Il utilise une base d'ondes planes, ce qui assure une bonne transférabilité.
- La communauté est très active et ouverte, ce qui assure de ne jamais être bloqué long-temps.
- Il est gratuit et sa licence est libre.
- Beaucoup de formalismes et méthodes sont implémentés, comme la LDA+U, la TDDFT, la DFPT, la méthode GW, etc. C'est une boîte à outils extrêmement complète qui permet de traiter un grand nombre de problème.

6.1.2 Paramètres de convergence

Dans la méthode de (**PP–PW**), il existe deux paramètres essentiels qui doivent être choisis, avant de commencer les calculs. Le premier paramètre est l'énergie de coupure ou cutoff (E_{cut}) qui limite le nombre d'ondes planes employées pour la description des fonctions d'onde planes. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux K utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence de ces paramètres.

Nous avons commencé par fixer la grille de la zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie totale pour différentes valeurs croissantes de l'énergie de coupure, et on choisi E_{cut} à partir de laquelle l'énergie totale est stabilisée. Ensuite, cette valeur a été retenue pour déterminer l'échantillonnage de la zone de Brillouin en cherchant un nouveau minimum de l'énergie totale en fonction du nombre de points k . De plus, le choix du pseudopotentiel est nécessaire de tester dans des environnements bien connus pour vérifier s'il reproduit bien les résultats auxquels on s'attend.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

La première partie est consacrée aux composés binaires ; les chalcogénures de Strontium SrX (X= S, Se et Te), les propriétés structurales, transition de phase, vibrationnelles et thermodynamiques dans la phase (B1) et la phase (B2) sous l'effet de pression ont été étudiés. La deuxième partie est consacrée à l'étude d'oxyde de strontium SrO, et nos résultats sont comparés à ceux reportés pour les oxydes alcalino terreux MgO et CaO dans les Refs. [51–53].

La troisième partie, est consacrée aux propriétés structurales, élastiques et dynamiques des alliages ternaires SrS_{1-x}Se_x, SrS_{1-x}Te_x et SrSe_{1-x}Te_x dans la phase (B1).

6.2 Chalcogénures de Strontium

6.2.1 Détails de calcul

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PP–PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3], et l’approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans le code ABINIT [2, 4].

Le terme de l’énergie d’échange et de corrélation est décrit par la paramétrisation de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [5]. Nous avons utilisé les pseudopotentiels à norme conservée de type Hartwigsen–Goedecker–Hutter générés par Krack [6–8]. Les configurations de valence des atomes Sr, S, Se et Te sont les suivantes : Sr $4s^2 4p^6 5s^2$, S $3s^2 3p^4$, Se $4s^2 4p^4$ et Te $5s^2 5p^4$. Nous avons utilisé une énergie de coupure de 40 Hartree pour assurer une convergence de l’énergie totale de précision de 10^{-5} Hartree. L’intégration de la zone de Brillouin est effectuée en utilisant la méthode de Monkhorst et Pack (MP) [9]. Dans ce travail, une maille de $8 \times 8 \times 8$ MP K–point est utilisée pour les deux phases.

Les specters de phonons, la densité de phonon, les constantes diélectriques et la charge effective de Born sont calculés en utilisant la méthode (DFPT) [10–14], implémente dans le code ABINIT. Dans cette méthode, les dérivées secondes de l’énergie de l’état fondamental du système par rapport aux déplacements atomiques, ont été calculées pour obtenir la matrice dynamique. Nous avons calculé la matrice dynamique dans une grille de $4 \times 4 \times 4$, dans la partie irréductible de la zone Brillouin et nous avons utilisé l’interpolation de Fourier pour calculer les phonons dans n’importe quel point q choisi. Avec ces nombres de points q , les fréquences de phonon présentent une convergence de 2cm^{-1} .

6.2.2 Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés structurales, à savoir, le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour les deux phases, on calcule l'énergie totale $E(V)$ pour différents volumes de la maille élémentaire. Puis on ajuste les valeurs $E(V)$ calculées à l'équation d'état de Murnaghan [15] donnée par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (6.1)$$

où $E(V_0)$ est l'énergie totale au volume d'équilibre, V_0 est le volume d'équilibre.

Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (6.2)$$

et sa dérivé B' est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (6.3)$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois composés SrS, SrSe et SrTe dans les deux phases est représentée sur les figures (6.1), (6.2) et (6.3), on remarque que, pour les trois composés le minimum de l'énergie totale dans la phase NaCl est plus petit que le minimum de l'énergie totale de la phase CsCl, ce qui implique que la phase NaCl est la phase plus stable pour ces trois composés.

Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre des composés SrS, SrSe et SrTe dans les deux phase NaCl structure (B1 phase) et CsCl structure (B2 phase) sont présentés et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans le tableau 6.1.

On remarque à partir du tableau 6.1 que :

- Les paramètres de la maille calculés pour les deux phases augmentent avec la taille de chalcogène (S \rightarrow Se \rightarrow Te). Contrairement au module de compressibilité B_0

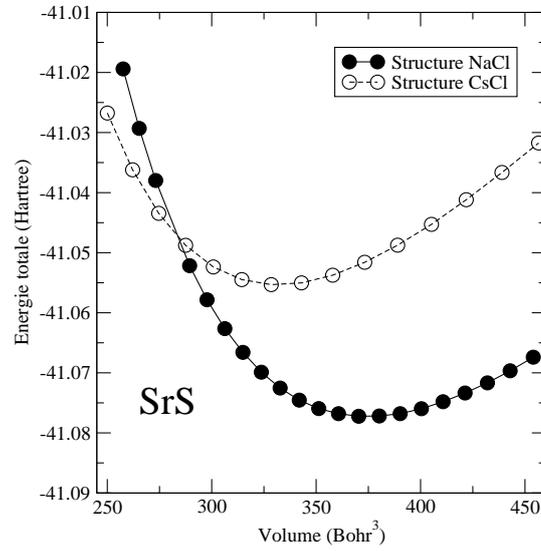


FIGURE 6.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrS.

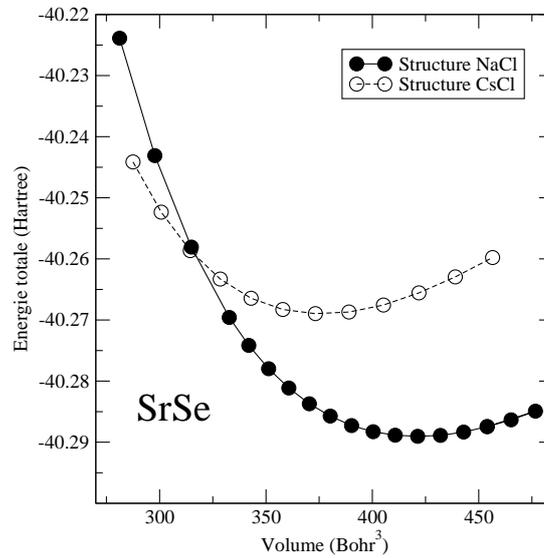


FIGURE 6.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrSe.

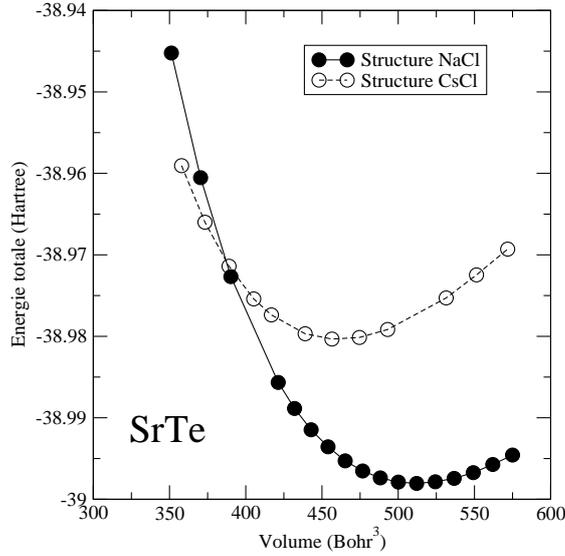


FIGURE 6.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrTe.

TABLE 6.1: Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' des composés SrS, SrSe and SrTe dans les phases NaCl(B1) et CsCl (B2).

	a_0	B	B'	a_0	B	B'
SrS	(B1)			(B2)		
Présent	6.05	48.30	4.29	3.65	50.71	3.99
Expt.	6.024 ¹	58 ¹		3.61 ¹		
Autres	5.77 ² , 6.076 ⁴ , 6.024 ⁵ , 6.035 ⁸ , 6.065 ⁹	62 ² , 54 ³ , 47 ⁴ , 53.9 ⁵ , 48 ⁸ , 46.3 ⁹	4.19 ⁴ , 4.66 ⁵ , 3.96 ⁸	3.48 ² , 3.68 ⁴ , 3.646 ⁵ , 3.655 ⁸	67.3 ² , 50 ⁴ , 50.6 ⁵ , 51 ⁸	3.88 ⁴ , 4.50 ⁵ , 4.38 ⁸
SrSe	(B1)			(B2)		
Présent	6.29	40.93	4.20	3.81	44	4.01
Expt.	6.23 ⁶	45 ⁶	4.5 ⁶	3.77 ⁶	46 ⁶	4.5 ⁶
Autres	6.026 ² , 6.32 ⁴ , 6.30 ⁹ , 41.1 ⁹	52 ² , 46 ³ , 41 ⁴	3.76 ⁴	3.63 ² , 3.83 ⁴	59 ² , 43 ⁴	3.88 ⁴
SrTe	(B1)			(B2)		
Présent	6.71	32.07	4.19	4.07	35.15	4.16
Expt.	6.66 ⁷	39.5 ⁷	5 ⁷	3.99 ⁷		
Autres	6.48 ² , 6.76 ⁴ , 6.73 ⁹	44 ² , 48 ³ , 36 ⁴ , 31.8 ⁹	3.23 ⁴	3.95 ² , 4.12 ⁴	45 ² , 35 ⁴	3.56 ⁴

¹Ref. [16]. Données expérimentales.

²Ref. [17]. TB-LMTO+LDA.

³Ref. [18]. Modèle de potentiel.

⁴Ref. [19]. FP-LAPW+GGA.

⁵Ref. [20]. Pseudopotentiel+GGA.

⁶Ref. [21]. Données expérimentales.

⁷Ref. [22]. Données expérimentales.

⁸Ref. [23]. Pseudopotentiel+GGA.

⁹Ref. [24]. FP-LAPW+GGA.

caractérisant la dureté du matériau qui diminue dès que la taille de l'atome chalcogène augmente. SrTe est donc plus compressible que SrS et SrSe.

- Le paramètre de réseau a_0 calculé pour ces composés dans les deux phases est supérieur à celui mesuré expérimentalement [16, 21, 22], ce qui est en accord avec la tendance générale de cette approximation. La surestimation du paramètre de réseau par rapport aux valeurs expérimentales est de l'ordre de 0.43(1.10)%, 0.96(1.06)% et 0.75(2)% pour SrS, SrSe et SrTe dans B1(B2) phase, respectivement. Donc, on peut dire que, nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales dans la structure NaCl et en accord dans la structure CsCl. De plus, nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant l'approximation GGA [19, 20, 23]

- Le module de compressibilité adopte un comportement contraire au paramètre de réseau, les valeurs obtenues sont sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales et de l'ordre de 16.72% [16], 9.04% [21] et 18.81% [22] pour SrS, SrSe et SrTe, respectivement, dans la phase B1 (NaCl). Dans la phase CsCl, notons l'absence des résultats expérimentaux sur le module de compressibilité pour SrS et SrTe, tandis que pour SrSe nos résultats sont inférieure de 4.37% [21] par rapport à la valeur expérimentale. Globalement, nos résultats sont en accord avec les autres résultats disponibles dans la littérature [19, 20, 23, 24].

6.2.3 Changement de phase et pression de transition statique

Dans les conditions normales de température et de pression, les composés SrS, SrSe et SrTe se cristallisent dans la structure NaCl structure, chaque atome est entouré de six atomes de l'autre espèce. Sous l'effet de la pression, ces composés se transforment à la structure CsCl [16, 21, 22], chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée et le nombre de coordination est donc huit.

Pour déterminer la pression de transition P_t de ces composés, nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs G pour les deux structures NaCl et CsCl qu'est donnée par :

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (6.4)$$

A température nulle $T = 0$, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie H

donnée par :

$$H = E_{tot} + PV \quad (6.5)$$

Donc, on détermine la pression de transition P_t , en cherchant la pression où les enthalpies de deux phases sont égales $H_{B1} = H_{B2}$. La pression de transition P_t , volumes de transition de la phase B1 ($V_{P_t}(B1)$) et de la phase B2 ($V_{P_t}(B2)$) et le changement relative du volume $\left(\frac{\Delta V}{V_0(B1)}(\%) \right)$ sont donnés dans le tableau 6.2, en comparaison avec des données expérimentales disponibles et d'autres valeurs théoriques.

TABLE 6.2: Pression de transition P_t (en GPa), volumes de transition de phase (en \AA^3) et le changement relatif du volume $\left(\frac{\Delta V}{V_0(B1)}(\%) \right)$ pour SrS, SrSe et SrTe.

	SrS			SrSe			SrTe		
	Ce travail	Expt. ¹	Autres	Ce travail	Expt. ⁵	Autres	Ce travail	Expt. ⁷	Autres
P_T	17.7	18	17.5 ² 18 ³ 17.1 ⁴	13.6	14	14.5,3 ² 13.5 ⁴ 19 ⁶	12.3	12	12.5 ² 10.3 ³ 11.2 ⁴ 11 ⁶
$V_{P_t}(B1)(\text{\AA}^3)$	44.48	44.57	44.56 ³ 40.03 ⁴	50.59	49.9	50.33 ³ 45.85 ⁴	60.26	60.62	62.83 ³ 56.78 ⁴
$V_{P_t}(B2)(\text{\AA}^3)$	39.34	39.49	39.64 ³ 35.51 ⁴	45.29	43.96	45.97 ³ 40.89 ⁴	54.53	53.89	58.24 ³ 52.23 ⁴
$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)(\%)$	11.55	11.4	11.05 ³ 11.28 ⁴ 7.8 ²	10.47	10.7	8.66 ³ 10.8 ⁴ 9.2 ² 9.9 ⁶	9.50	11.1	7.30 ³ 11.1 ⁴ 8.3 ² 10 ⁶

¹Données expérimentales Ref. [16].

²Ref. [25]. Modèle dynamique.

³Ref. [19]. FP-LAPW+GGA.

⁴Ref. [17]. TB-LMTO+LDA.

⁵Données expérimentales Ref. [21].

⁶Ref. [26]. DFT+LDA.

⁷Données expérimentales Ref. [22].

Du tableau 6.2, on constate bien que nos valeurs calculées pour les trois composés sont en excellent accord avec les données expérimentales [16, 21, 22], et aussi avec les valeurs théoriques calculées par R. Khenata et al. [19] utilisant la méthode FP-LAPW+GGA.

La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les trois composés SrS, SrSe et SrTe dans les deux phases est présentée dans la figure 6.4.

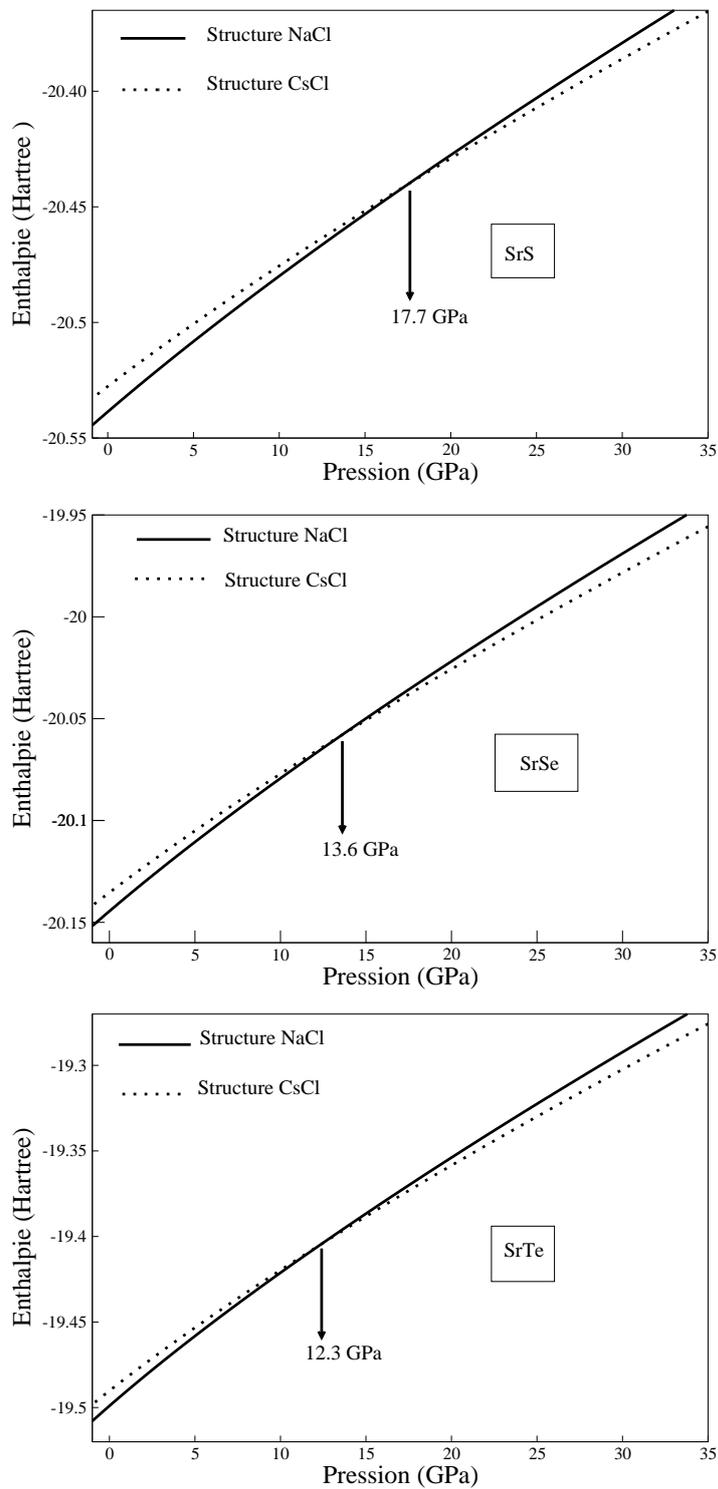


FIGURE 6.4: Enthalpie en fonction de la pression dans les phases B1 (trait plein) et B2 (pointillé) pour SrS, SrSe et SrTe.

6.2.4 Propriétés vibrationnelles et l'effet de la pression

Spectre des phonons et la densité d'états des phonons dans la phase B1

Les spectres des phonons d'un solide contenant N atomes dans la cellule élémentaire sont caractérisés par $3N$ branches. Trois des $3N$ branches sont acoustiques, les autres $3(N - 1)$ sont des branches optiques. Pour notre cas, on a $N = 2$ donc on a trois branches acoustiques et trois branches optiques.

- Les branches acoustiques :

Le caractère acoustique est caractérisé par $\omega \rightarrow 0$, lorsque $q \rightarrow 0$. Les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA), et le dernier est longitudinal (LA), leur dispersion est maximal au point Γ (centre de la zone de Brillouin) et elles sont relativement plates aux limites de la zone de Brillouin. Les énergies des phonons TA sont petites que celles des phonons LA, alors les phonons TA se propagent avec une vitesses inférieures à celles correspondantes aux phonons LA.

- Les branches optiques :

Les fréquences de ces phonons sont les plus élevées et pour nos composés SrS, SrSe et SrTe leurs spectres des phonons possèdent trois branches optiques, deux transversales (TO) et une longitudinale (LO).

Nos résultats, pour les spectres de phonon calculés avec les densités d'états des phonons correspondantes totales et partielles (DOS) dans la phase B1 à pression zéro et à pression supérieure à la pression de transition pour SrS, SrSe et SrTe, sont illustrés aux figures (6.5), (6.6) et (6.7), respectivement.

Il est clair de ces spectres, qu'à $p = 0$ GPa toutes les branches ont les valeurs de fréquence positives c'est-à-dire aucun de ces modes n'a une fréquence imaginaire, ce qui indique la stabilité de la phase NaCl de ces composés. De plus, toutes les fréquences augmentent avec la pression, le décalage des branches optiques vers le haut est très clair, sauf la fréquence de la branche acoustique au point X qui diminue avec l'augmentation de pression et une instabilité se développe à pression 59, 63 et 65 GPa pour SrS, SrSe et SrTe, respectivement.

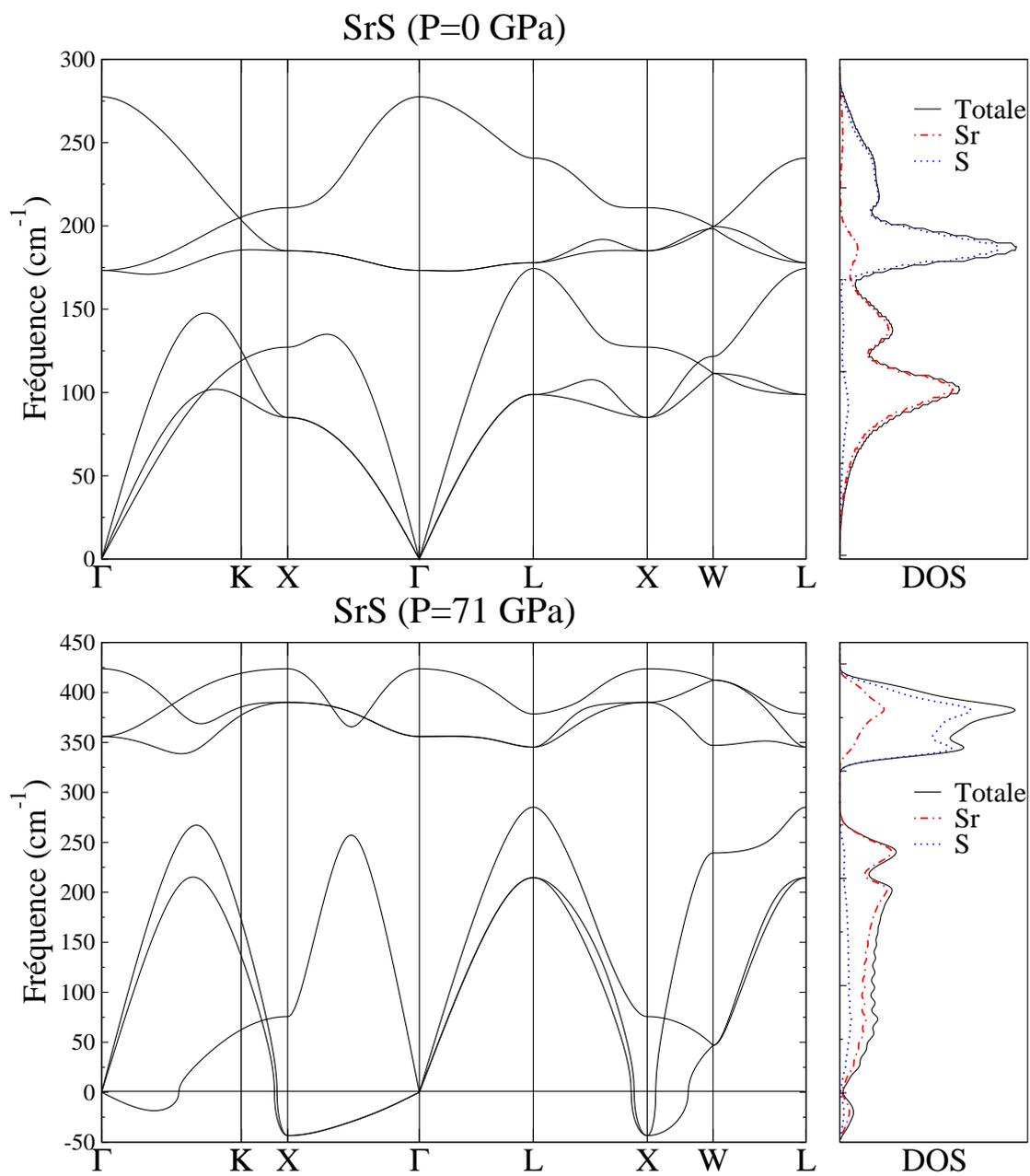


FIGURE 6.5: Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrS à $P = 0$ et à $P = 71$ (en GPa), dans la phase B1.

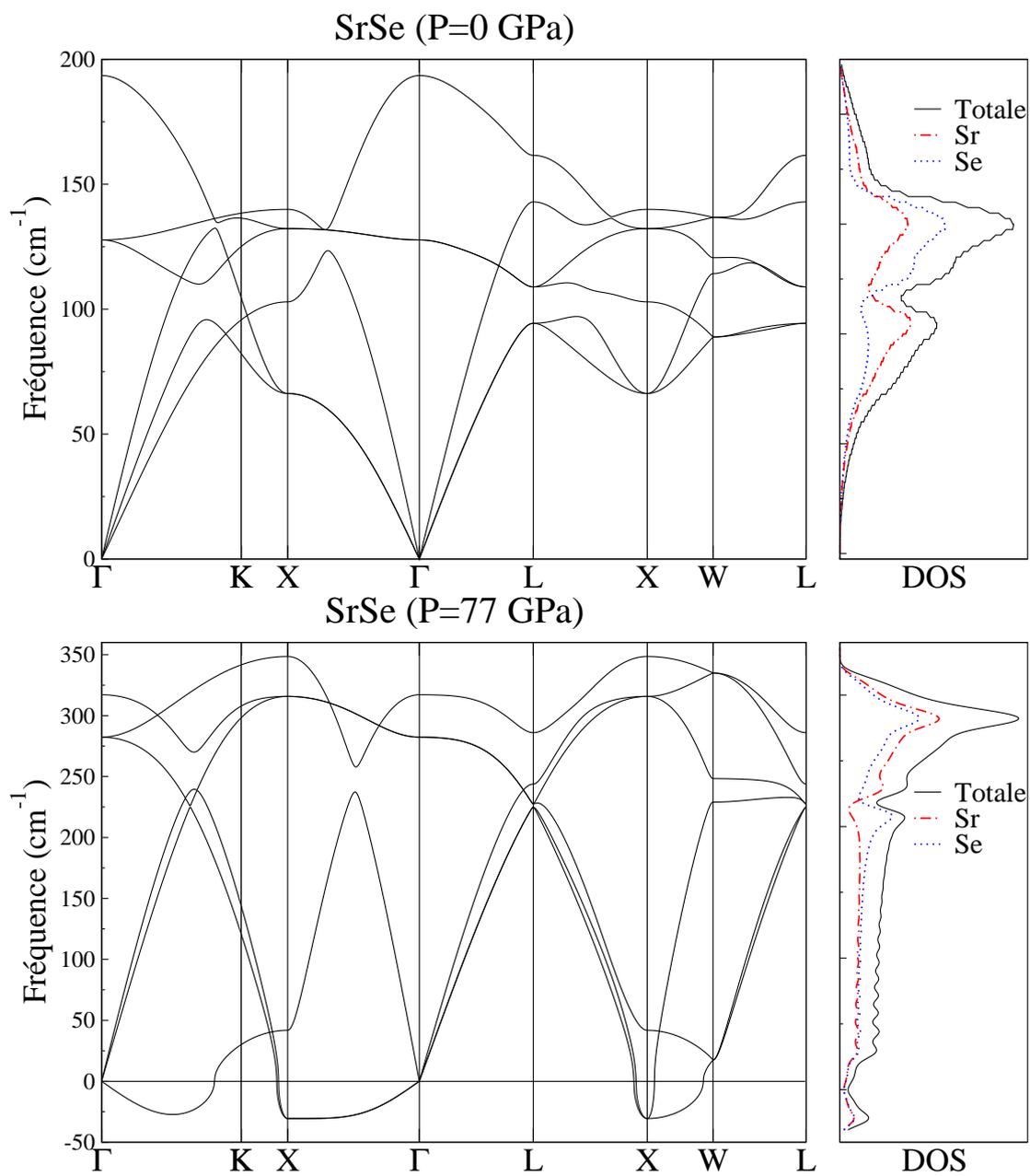


FIGURE 6.6: Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrSe à $P = 0$ et à $P = 77$ (en GPa), dans la phase B1.

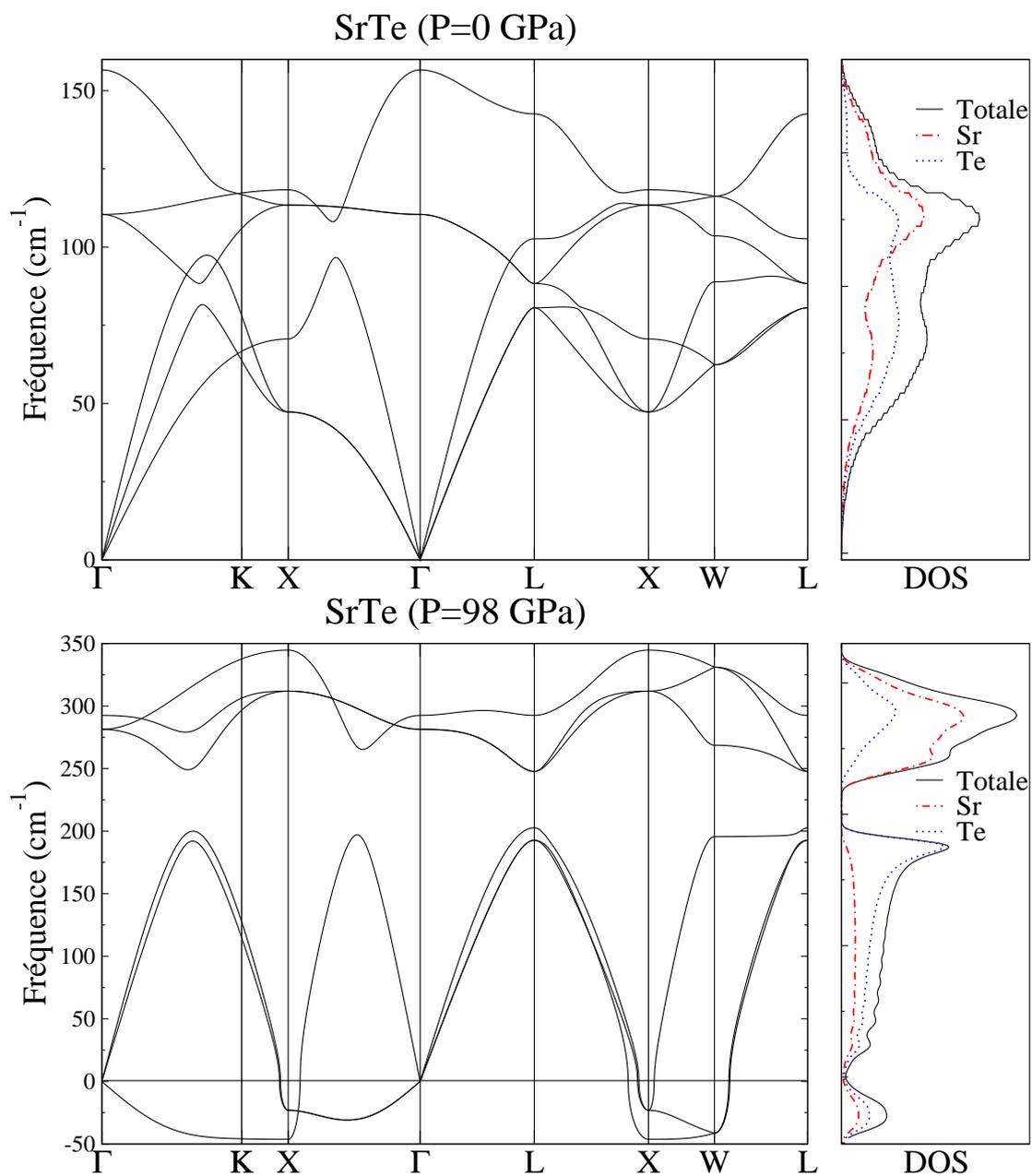


FIGURE 6.7: Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrTe à $P = 0$ et à $P = 98$ (en GPa), dans la phase B1.

On remarque aussi, que les modes transversaux, aux points Γ , X et au point L , sont dégénérés ; aussi on ne voit que quatre branches : LO, TO, LA et TA. Cette dégénérescence des modes transversaux est levée le long de la directions $\Gamma \rightarrow K$, $K \rightarrow X$, $L \rightarrow X$, $X \rightarrow W$ et $W \rightarrow L$. Comme nous le voyons sur les figures (6.6) et (6.7), pour SrSe et SrTe il y a un chevauchement entre les branches acoustiques et optiques. Et aussi, d'après ces figures le phénomène de LO-TO splitting (**voir section 3.5.1**) est observable dans tous les spectres des phonons pour les trois composés.

En ce qui concerne les courbes des densités d'états (DOS) des composés SrS, SrSe et SrTe, et d'après les densités partielles les modes de basse énergie sont dûs aux mouvements de l'atome lourd, par contre les modes d'énergie plus élevée correspondent aux mouvements de l'atome léger.

À pression zéro, deux pics clairs dans la densité d'état pour SrS, le grand pic de fréquence 180 cm^{-1} (178 cm^{-1} [23]) dû à la planéité des branches optiques transversales TO le long des directions de haute symétrie de la zone de brillouin et l'autre pic de fréquence entre 70 et 100 cm^{-1} (70 et 105 cm^{-1} [23]) dû à la planéité des branches acoustiques TA et LA, ces branches sont principalement localisées sur l'atome de Sr (l'atome lourd). Pour SrSe, le grand pic est de fréquence 130 cm^{-1} dû à la planéité des branches optiques TO au point X , même observation pour SrTe, un pic de fréquence 105 cm^{-1} .

Spectre des phonons et la densité d'état des phonons dans la phase B2

Les figures (6.8), (6.9) et (6.10) représentent les courbes de dispersion des phonons le long des directions de hautes symétrie de la première zone de Brillouin. Les densités d'états totale et partielle (DOS), correspondante à chacun des composés sont également présentées dans ces figures dans la phase B2 (CsCl) à pression zéro et à pression de transition.

Il est clair d'après ces figures que, les spectres de phonons à pression zéro pour les trois composés possèdent des fréquences imaginaires au point M (fréquence imaginaire est représentée par la présence de fréquence négative sur la figure), ce qui implique

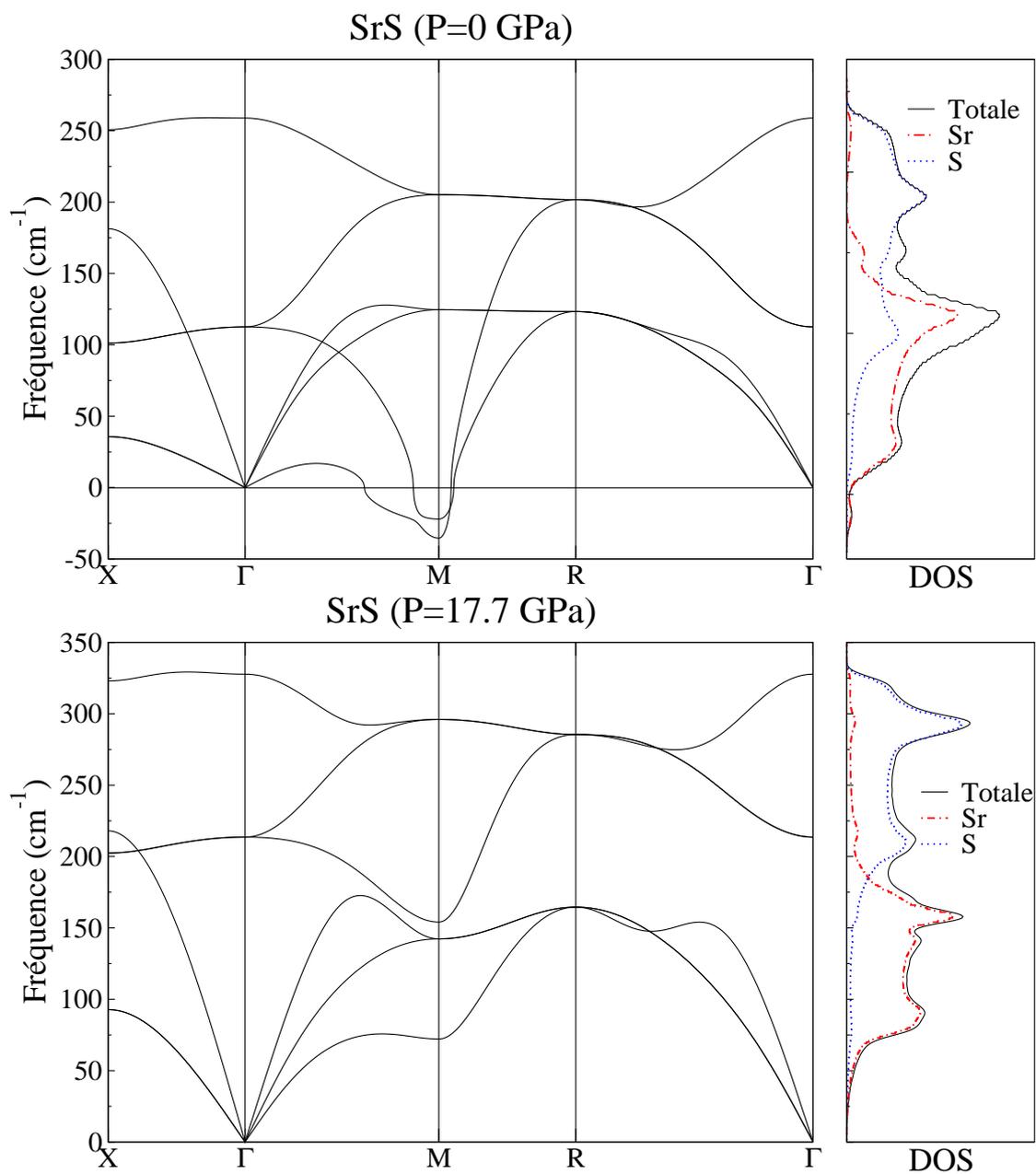


FIGURE 6.8: Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrS à $P = 0$ et à P_t (en GPa), dans la phase B2.

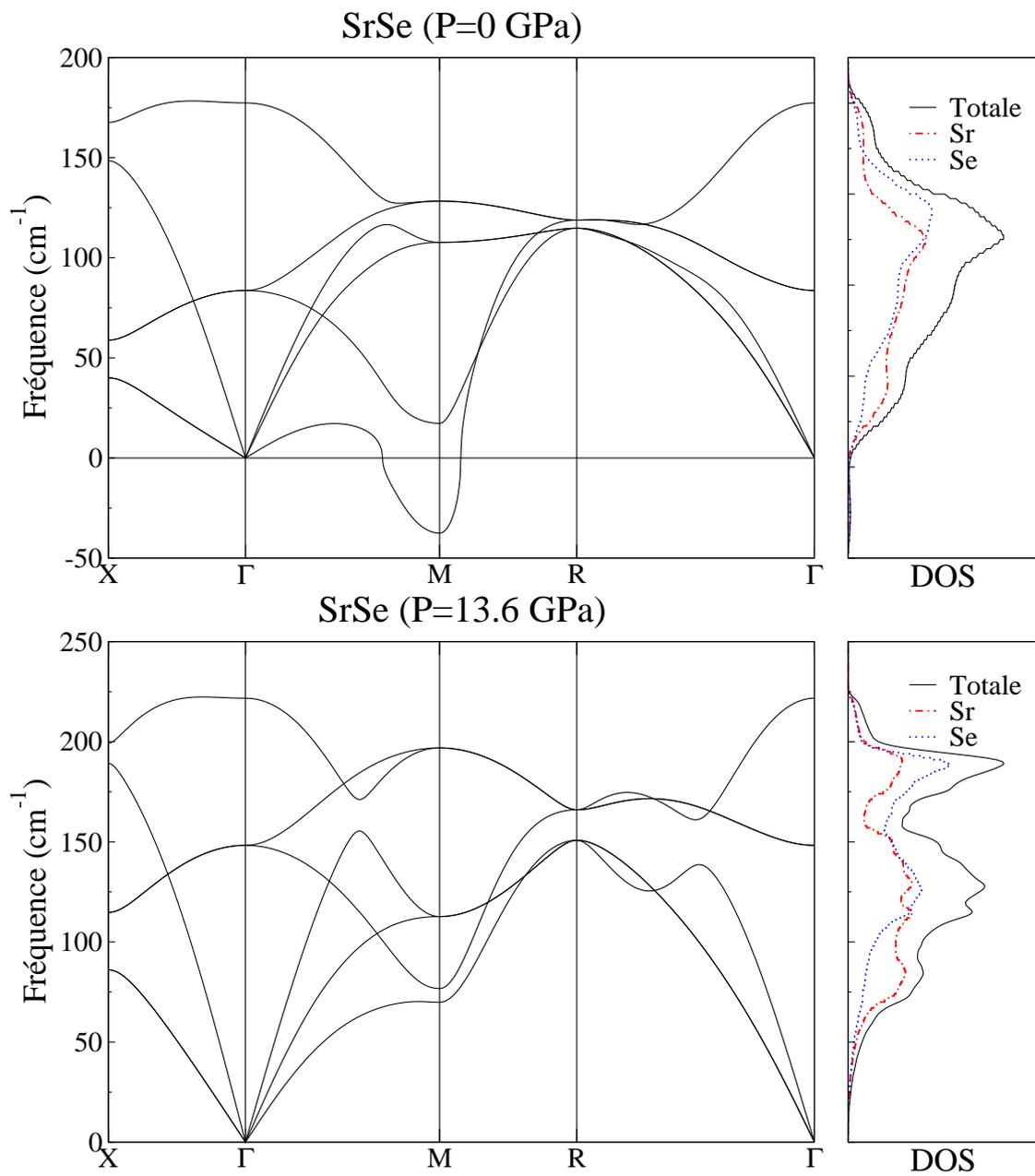


FIGURE 6.9: Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrSe à $P = 0$ et à P_t (en GPa), dans la phase B2.

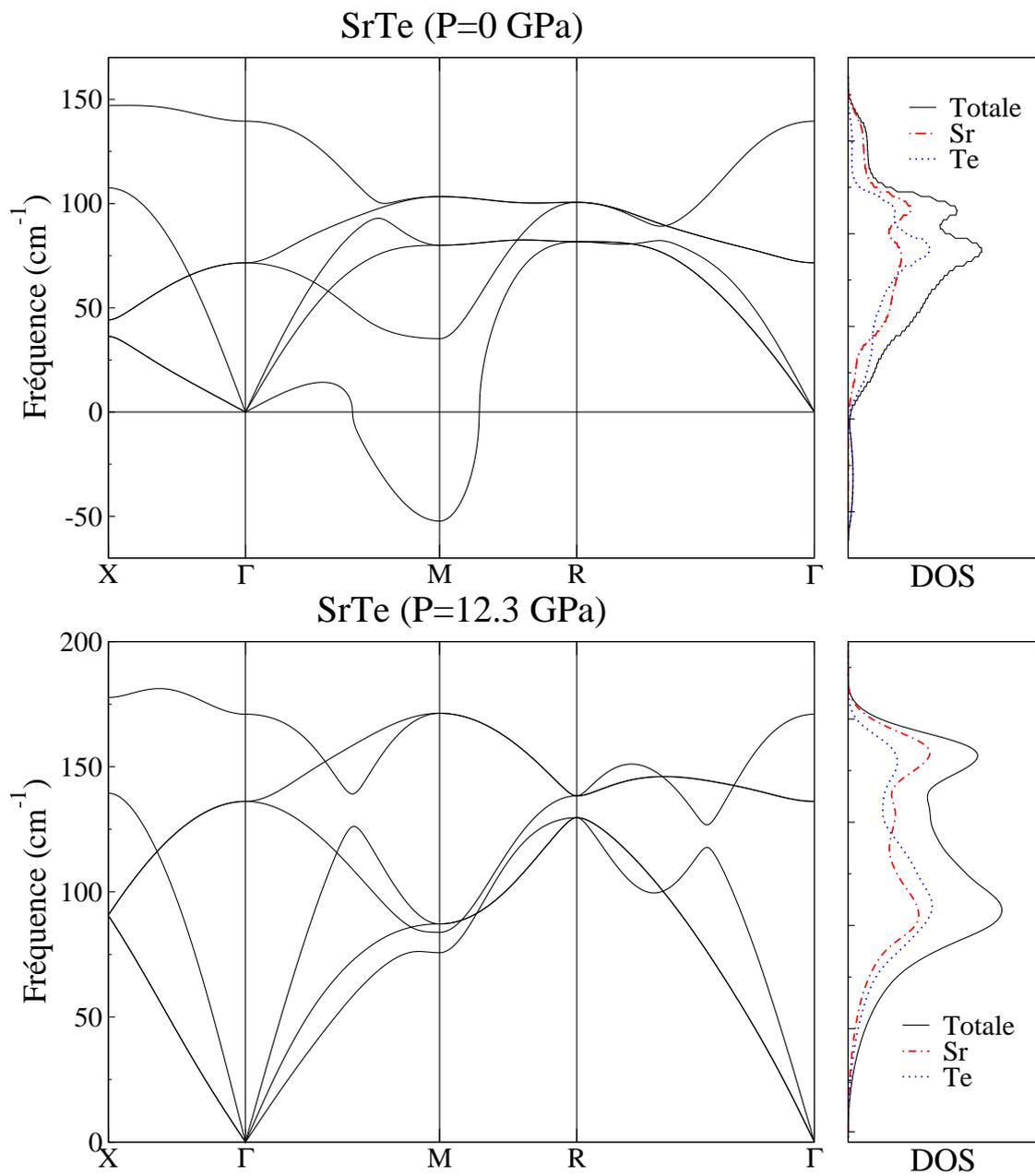


FIGURE 6.10: Spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour SrTe à $P = 0$ et à P_t (en GPa), dans la phase B2.

que la phase CsCl est dynamiquement instable. Toute fois, les fréquences imaginaires disparaissent avec l'augmentation de pression et toutes les branches ont les valeurs de fréquence positives indiquant la stabilité dynamique de cette phase à pression de transition P_t .

Pour les trois composés, les fréquences de la branche longitudinale acoustique est supérieur de la branche transversale optique ($\omega_{X_{LA}} > \omega_{X_{TO}}$) au point X dans la phase B2 à pression zéro et à pression de transition. En outre, à pression de transition $\omega_{M_{TO}} > \omega_{M_{LO}}$ au point M .

Nos calculs de spectre de phonon et densité de phonon, pour SrS à pression zéro dans les deux phases sont en excellent accord avec les résultats du Ref. [23] qui utilise la méthode (PP-PW) implémenté dans le code Quantum-ESPRESSO package [27]. Néanmoins, notons l'absence de travaux expérimentaux et théoriques sur les phonons pour SrSe et SrTe dans les deux phases. Nos résultats sont à utilisés comme référence.

Fréquences de vibration aux points de haute symétrie en fonction de pression pour la phase B1 et B2

Les fréquences de vibration aux points de haute symétrie Γ , X et L des composés SrS, SrSe et SrTe dans la phase B1 à pression zéro sont calculées et présentées dans le tableau 6.3, en comparaison avec les résultats expérimentaux de Kaneko et al. [28] qui ont déterminé les fréquences transversales et longitudinales au centre de la zone de Brillouin pour SrS et SrSe, nos résultats sont inférieur aux valeurs expérimentales de l'ordre 6.33 (9.42)% pour TO et 1.59 (3.72)% pour LO au point Γ pour SrS (SrSe). Nos résultats sont raisonnablement en accord avec ces valeurs expérimentales.

Il est clair que, les valeurs des fréquences des phonons diminuent dans cette ordre SrS \rightarrow SrSe \rightarrow SrTe. Au point Γ le splitting LO-TO diminue dans cette ordre SrS (104.21 cm^{-1})-SrSe (65.80 cm^{-1})-SrTe (46.21 cm^{-1}).

La variation des fréquences avec le volume aux points de haute symétrie Γ , X et L de la phase NaCl et les points de haute symétrie Γ , X , M et R de la phase CsCl pour

TABLE 6.3: Fréquences des phonons (en cm^{-1}) dans la phase NaCl aux points de haute symétrie Γ , X et L , pour SrS, SrSe and SrTe.

	TO(Γ)	LO(Γ)	TA(X)	LA(X)	TO(X)	LO(X)	TA(L)	LA(L)	TO(L)	LO(L)
SrS	173.28	277.50	85.01	127.21	185.04	210.91	98.81	174.39	177.85	240.69
Expt.	185 [28]	282 [28]								
SrSe	127.71	193.51	66.26	102.93	132.24	139.95	94.35	142.94	108.91	161.56
Expt.	141 [28]	201 [28]								
SrTe	110.43	156.64	47.30	70.63	113.42	118.30	80.60	102.64	88.35	142.58

les trois composés est rapportée sur les figures (6.11), (6.12) et (6.13). On constate clairement une dépendance linéaire de la pression et les fréquences de vibration, dans tous les points de haute symétrie sauf dans le point M dans la phase B2.

D'après, les figure (6.11), (6.12) et (6.13), on remarque que :

- Les fréquences au point Γ augmentent avec la diminution du volume c'est-à-dire l'augmentation de pression dans les deux phases, et on remarque aussi que LO-TO varie peu en fonction du volume.
- Les fréquences au point X dans la phase B2 augmentent avec la pression par contre dans la phase NaCl les fréquences transversales et longitudinales acoustiques diminuent avec l'augmentation de pression.
- Les fréquences au point L dans la phase B1 et les fréquences aux points R et M dans la phase B2 augmentent avec la pression, et on remarque aussi, dans la phase B2, et au voisinage du volume d'équilibre les fréquences M_{LA} ont des valeurs négatives.

Notons qu'il n'existe pas de données expérimentales ou des calculs théoriques concernant la variation des fréquences sous l'effet de la pression dans les deux structures, nos résultats peuvent servir comme références.

6.2.5 Propriétés diélectriques

Dans la présente étude le tenseur diélectrique optique ϵ_∞ et le tenseur des charges effectives de Born Z^* dans la phase NaCl et CsCl ont été calculés en fonction de la

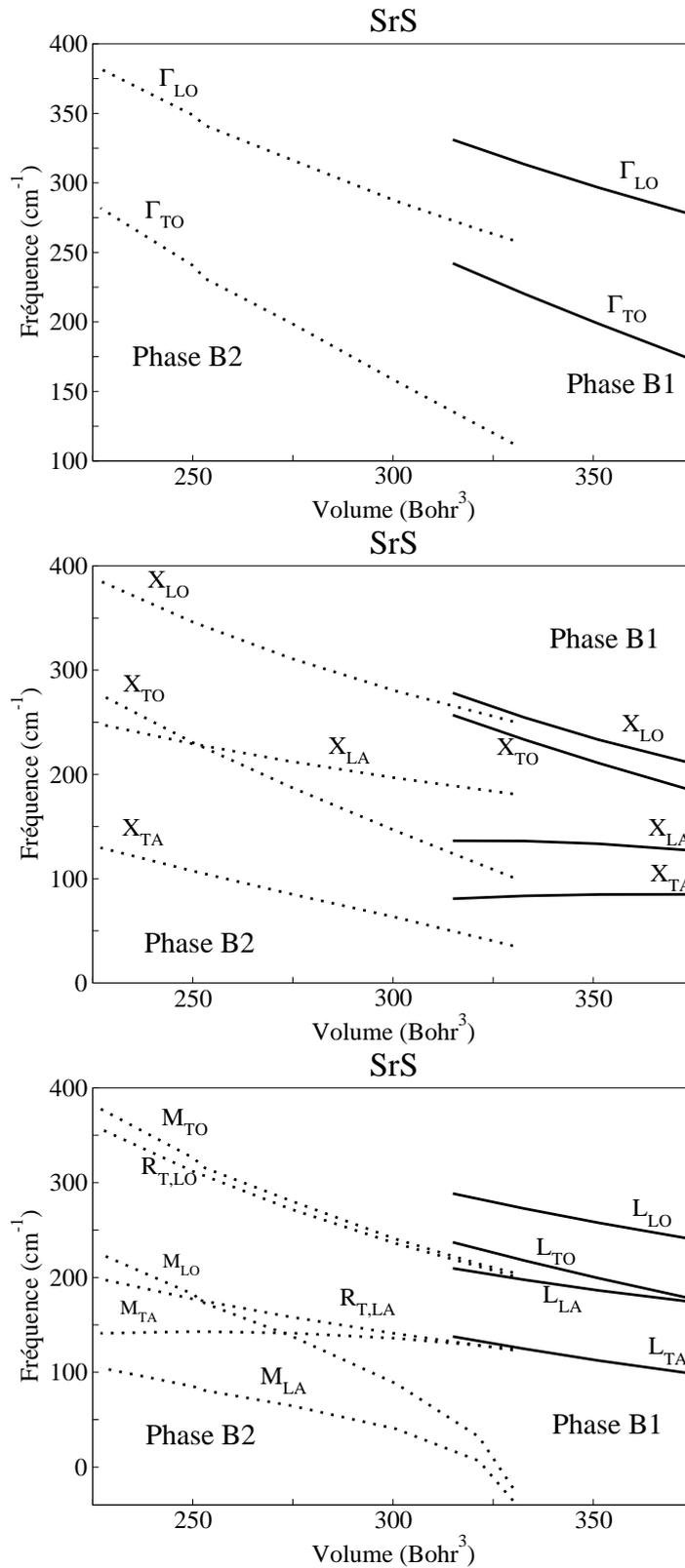


FIGURE 6.11: La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie en fonction de volume pour SrS dans la phase B1 et la phase B2.

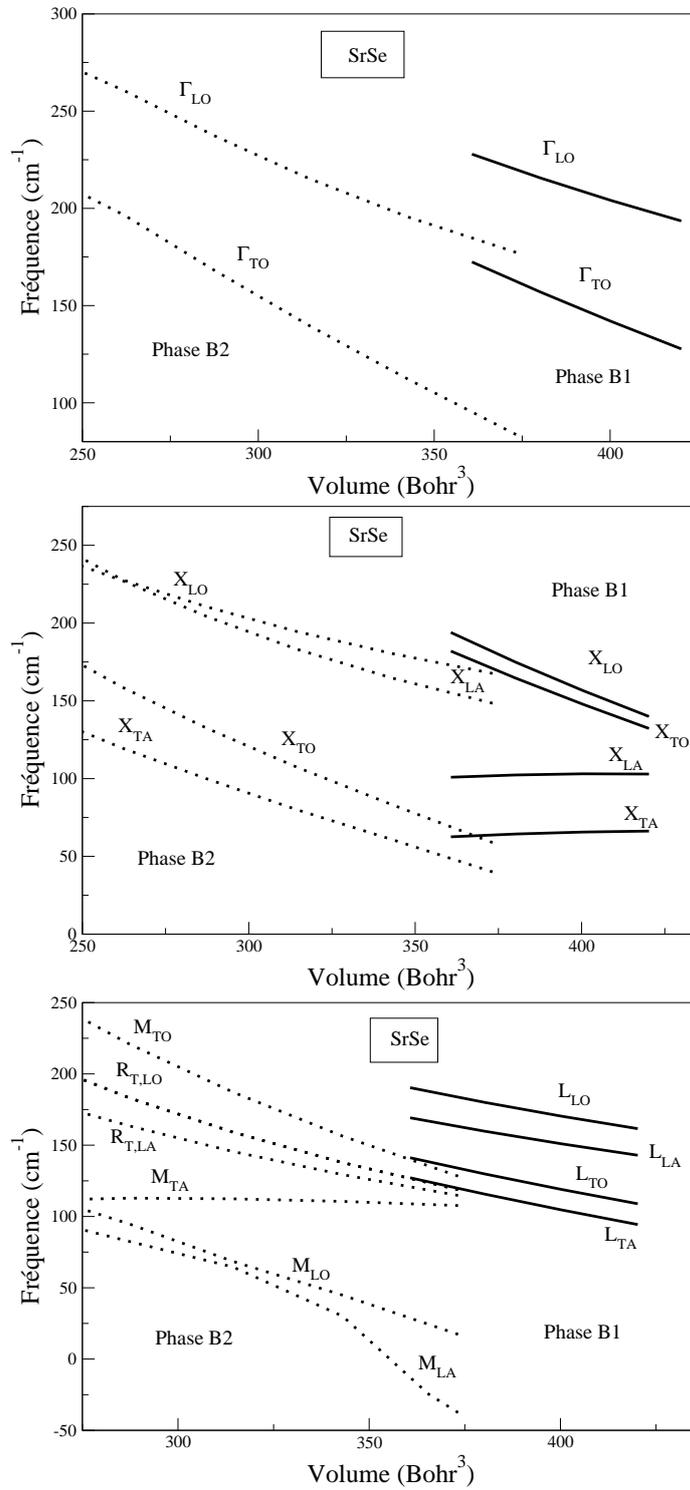


FIGURE 6.12: La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie en fonction de volume pour SrSe dans la phase B1 et la phase B2.

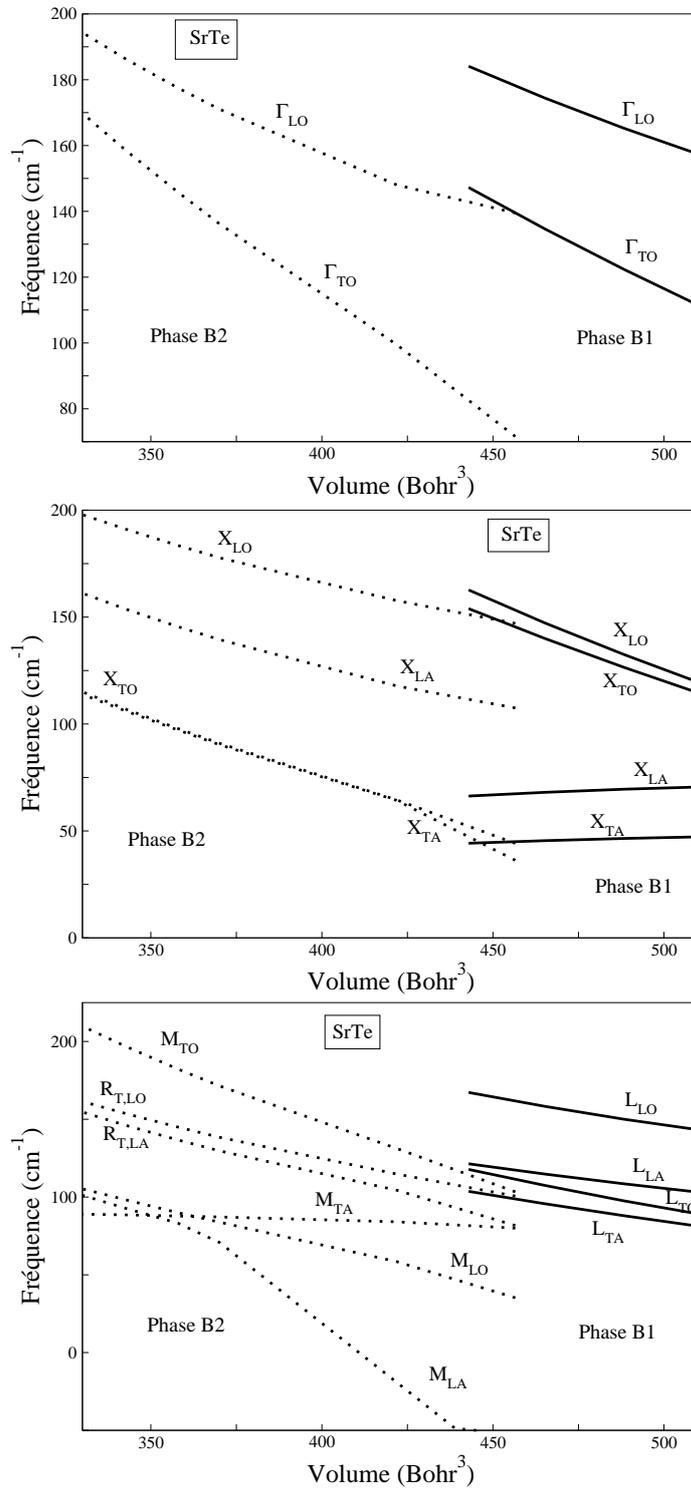


FIGURE 6.13: La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie en fonction de volume pour SrTe dans la phase B1 et la phase B2

pression. On note que, la charge effective de Born a été calculée en utilisant l'équation (3.38), et pour ϵ_∞ par l'équation (3.39) exprimées dans la **section (3.5.2)**.

Les résultats de nos calculs à pression nulle dans la phase NaCl et à pression de transition dans la phase CsCl sont montrés dans le tableau 6.4, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

Notons que dans notre calcul, la règle de sommation acoustique $\sum_j^B Z_j^B = 0$ est vérifiée.

TABLE 6.4: Charge effective de Born et la constante diélectrique optique pour SrS, SrSe et SrTe dans la structure NaCl à pression nulle et la structure CsCl à pression de transition.

Composés	NaCl à $P = 0$		CsCl à $P = P_t$	
	ϵ_∞	Z^*	Z^*	ϵ_∞
SrS	4.62	2.39	2.94	7.60
Expt.	4.09 ¹			
Autres	4.91 ² , 5.20 ³ , 4.37 ⁴ , 3.68 ⁵			
SrSe	5.16	2.39	3.04	9.11
Expt.	4.33 ¹			
Autres	5.03 ² , 5.46 ³ , 4.77 ⁴			
SrTe	5.92	2.42	3.41	13.68
Expt.	4.91 ¹			
Autres	5.99 ² , 6.32 ³ , 5.88 ⁴			

¹Ref. [29]. Données expérimentales

²Ref. [24]. FP-LAPW+GGA

³Ref. [30]. FP-LAPW+GGA

⁴Ref. [31]. TDDFT

⁵Ref. [32]. OLCAO

D'après ce tableau, et pour les trois composés et dans la phase CsCl, il n'a pas de données expérimentales ni théoriques et la même chose pour la charge effective de Born pour les deux phases. On remarque aussi que, notre valeur de ϵ_∞ est en accord avec celles rapportées par les auteurs des références [24, 31]. Nos valeurs de ϵ_∞ sont surestimées de 11.47%, 19.16% et 20.57% pour SrS, SrSe et SrTe, respectivement. Cette surestimation est due à l'approximation utilisée.

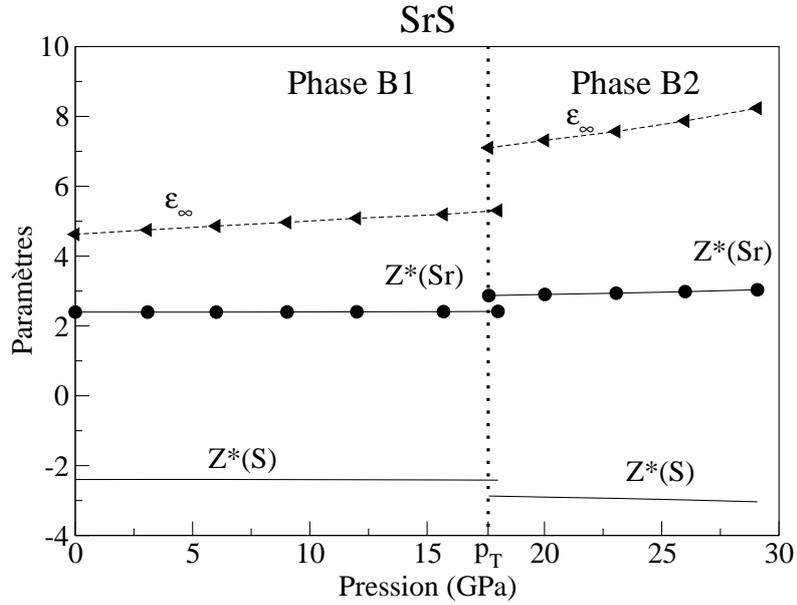


FIGURE 6.14: La variation de la constante diélectrique optique et la charge effective de Born en fonction de la pression pour SrS.

La variation de la constante diélectrique optique et la charge effective de Born en fonction de la pression pour chaque composé dans la phase B1 et la phase B2 est illustrée dans les figures (6.14), (6.15) et (6.16). L'intervalle des valeurs de la pression a été choisi au-dessous de pression de métallisation P_m reportées dans les Refs. [17, 19]. Il est clair que la variation est linéaire en fonction de pression pour la phase B1, par contre dans la phase B2, la constante diélectrique et la charge effective de Born augmentent de façon non linéaire avec la pression. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés par Yang Xiao-Cui et al. [33], que ont utilisé la méthode de pseudopotentiel et l'approximation de GGA implémentées dans le code CASTEP pour étudier les propriétés optiques des composés SrS, SrSe et SrTe sous pression, ils ont conclu que la variation de la constante diélectrique optique pour ces trois composés dans la phase B1 est linéaire au-dessous de pression de métallisation et quadratique au-dessus de la pression de métallisation.

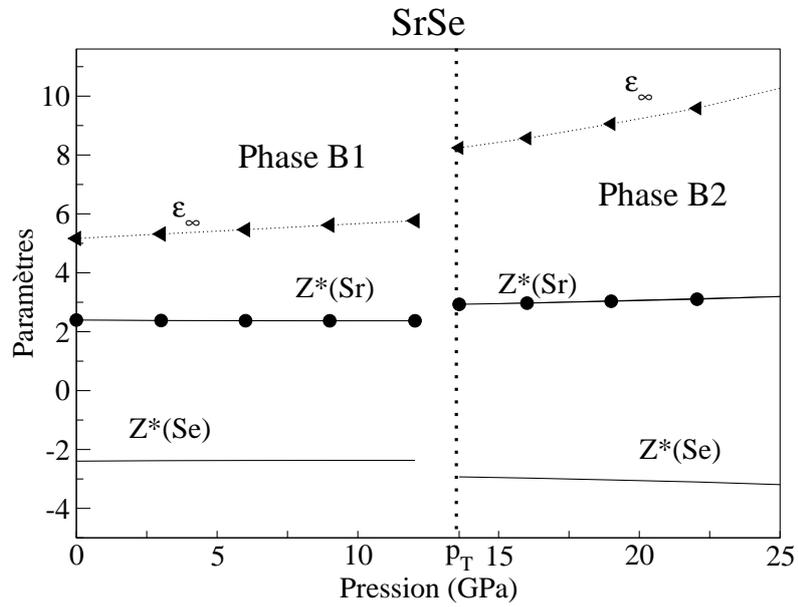


FIGURE 6.15: La variation de la constante diélectrique optique et la charge effective de Born en fonction de la pression pour SrSe.

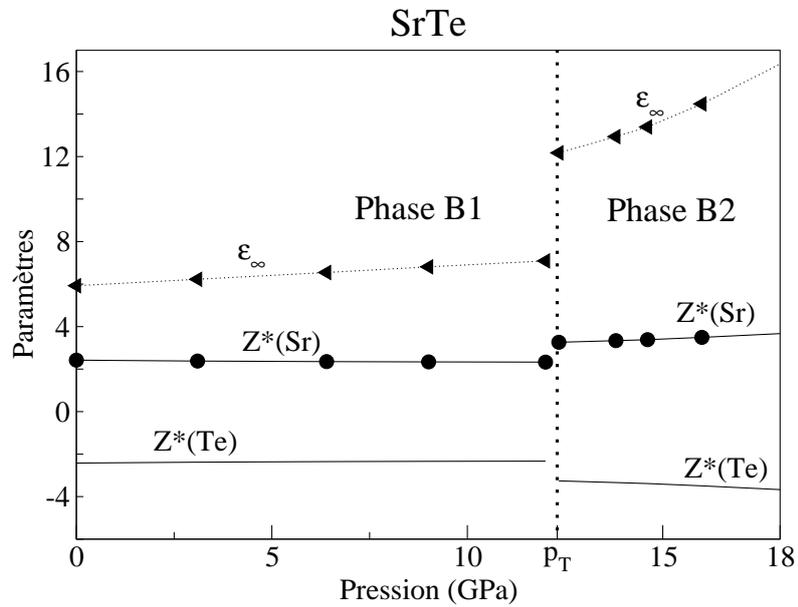


FIGURE 6.16: La variation de la constante diélectrique optique et la charge effective de Born en fonction de la pression pour SrTe.

6.2.6 Propriétés Thermodynamiques

L'effet de l'énergie de point zéro et l'équation d'état

Dans cette section, on va discuter l'effet du mouvement de point zéro sur le paramètre de réseau et le module de compressibilité. D'abord, on calcul l'énergie libre $F(V, T)$ dans l'approximation quasi-harmonique :

$$F(V, T) = E(v) + F_{vib} \quad (6.6)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale de l'état fondamentale, F_{vib} représente la contribution vibrationnelle de l'énergie libre qui est donnée par [34] :

$$F_{vib} = 3nNK_B T \int_0^{\omega_L} \ln\left\{2 \sinh \frac{\hbar w}{2k_B T}\right\} g(w) dw \quad (6.7)$$

où $g(w)$ est la densité d'états des phonons et ω_L la fréquence maximum des phonons.

Ensuite, on utilise l'équation d'état de Murnaghan [15]. Les propriétés thermodynamiques sont obtenues à partir de cette équation d'état par l'utilisation des relations classiques de la thermodynamique exprimées dans la **section (4.2)**. L'énergie libre $F(V, T)$ en fonction de volume et de la température est illustrée dans les figures (6.17), (6.18) et (6.19) pour SrS, SrSe et SrTe, respectivement.

On trouve que, dans la phase B1 le paramètre de réseau est 6.056, 6.303 et 6.725 (Å) comparé avec le calcul statique 6.054, 6.295 et 6.177 (Å) , il augmente de 0.17%, 0.12% et 0.13%, et le module de compressibilité est 48.838, 40.856 et 31.966 GPa comparé avec le calcul statique 48.098, 40.385 et 31.617 GPa, il diminue de 1.5%, 1.1% et 1%, pour SrS, SrSe et SrTe, respectivement. Même effet dans la phase B2 pour les trois composés ; augmentation du paramètre de réseau et diminution du module de compressibilité.

Module de compressibilité en fonction de la température et de la pression

Par définition le module de compressibilité B est donné par la relation (6.4). Comme nous travaillons ici à température finie, on l'appelle aussi module de compressibilité isotherme B_T . Nous avons utilisé l'équation (4.14) donnée dans la **section (4.2)** pour évaluer B en fonction de la température et de la pression.

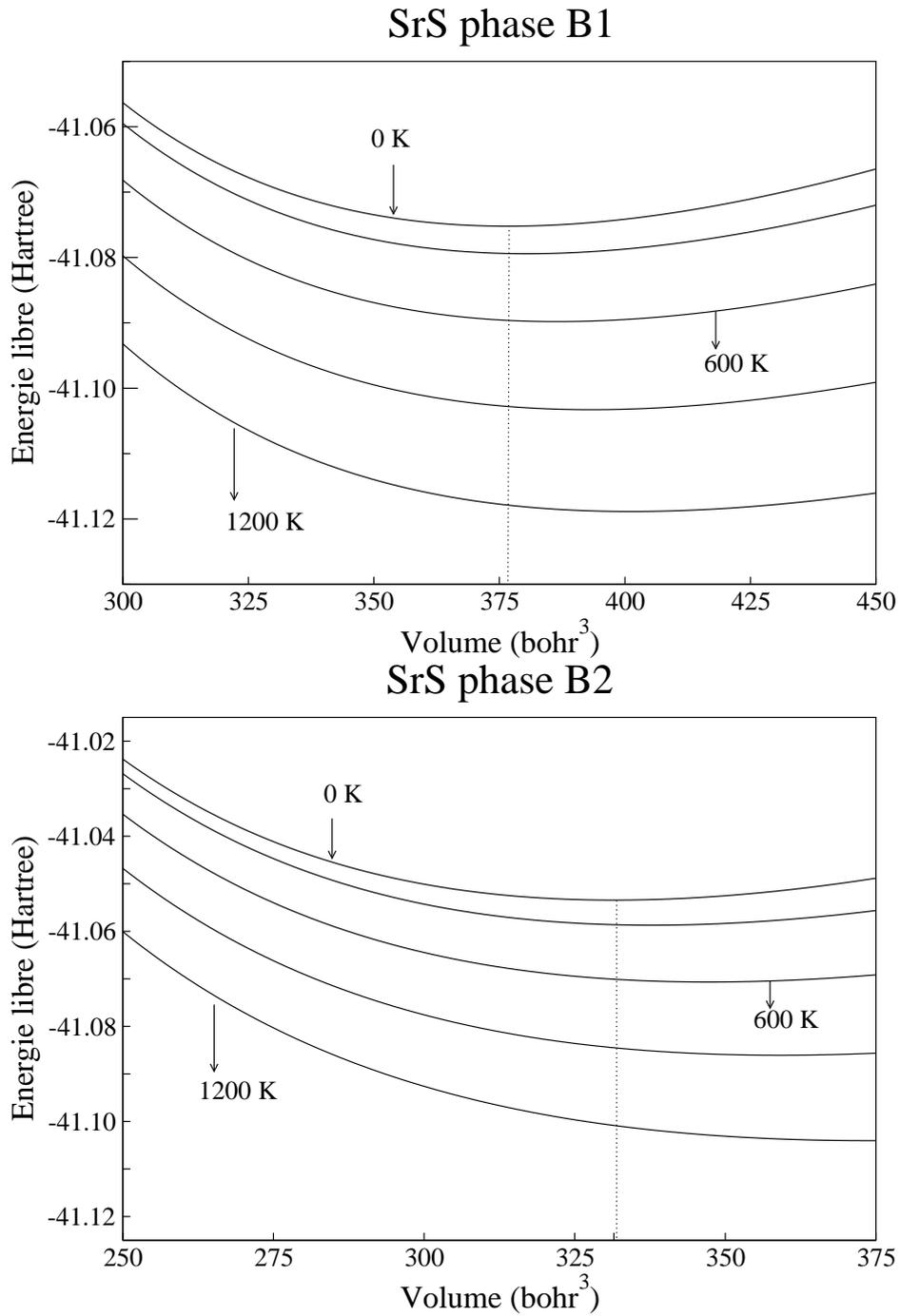
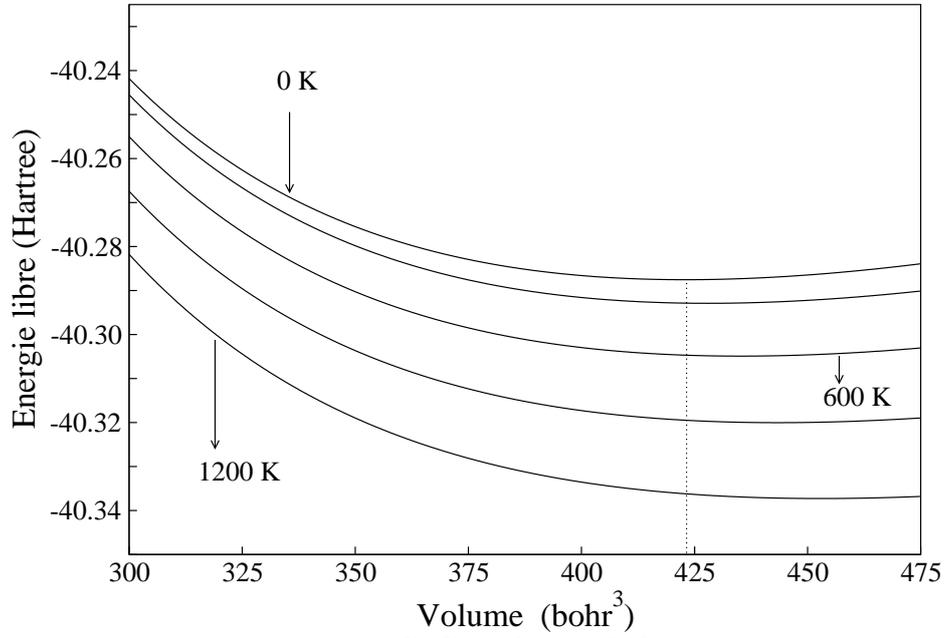


FIGURE 6.17: L'énergie libre en fonction du volume pour SrS dans la phase B1 et la phase B2.

SrSe phase B1



SrSe phase B2

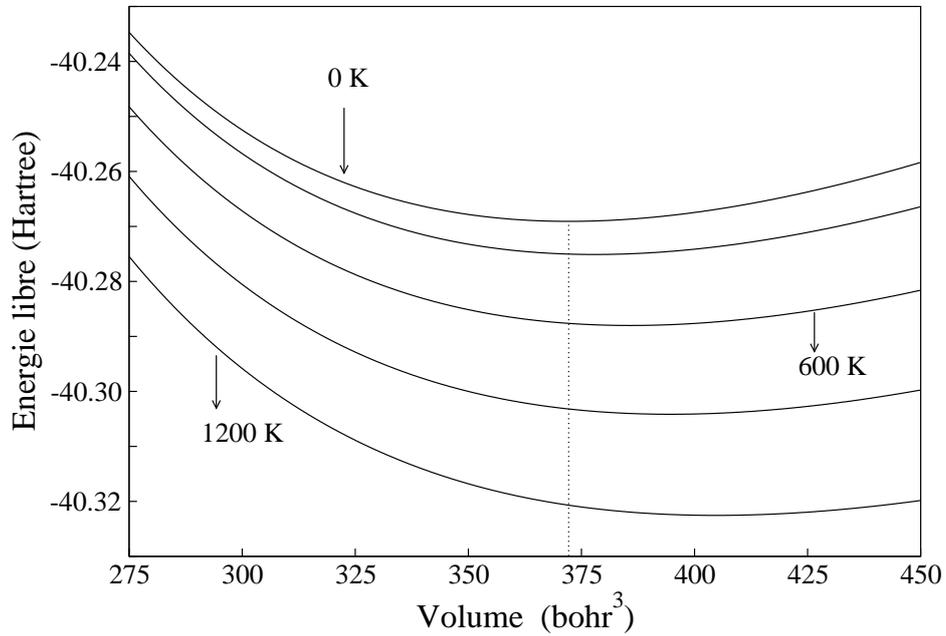


FIGURE 6.18: L'énergie libre en fonction du volume pour SrSe dans la phase B1 et la phase B2.

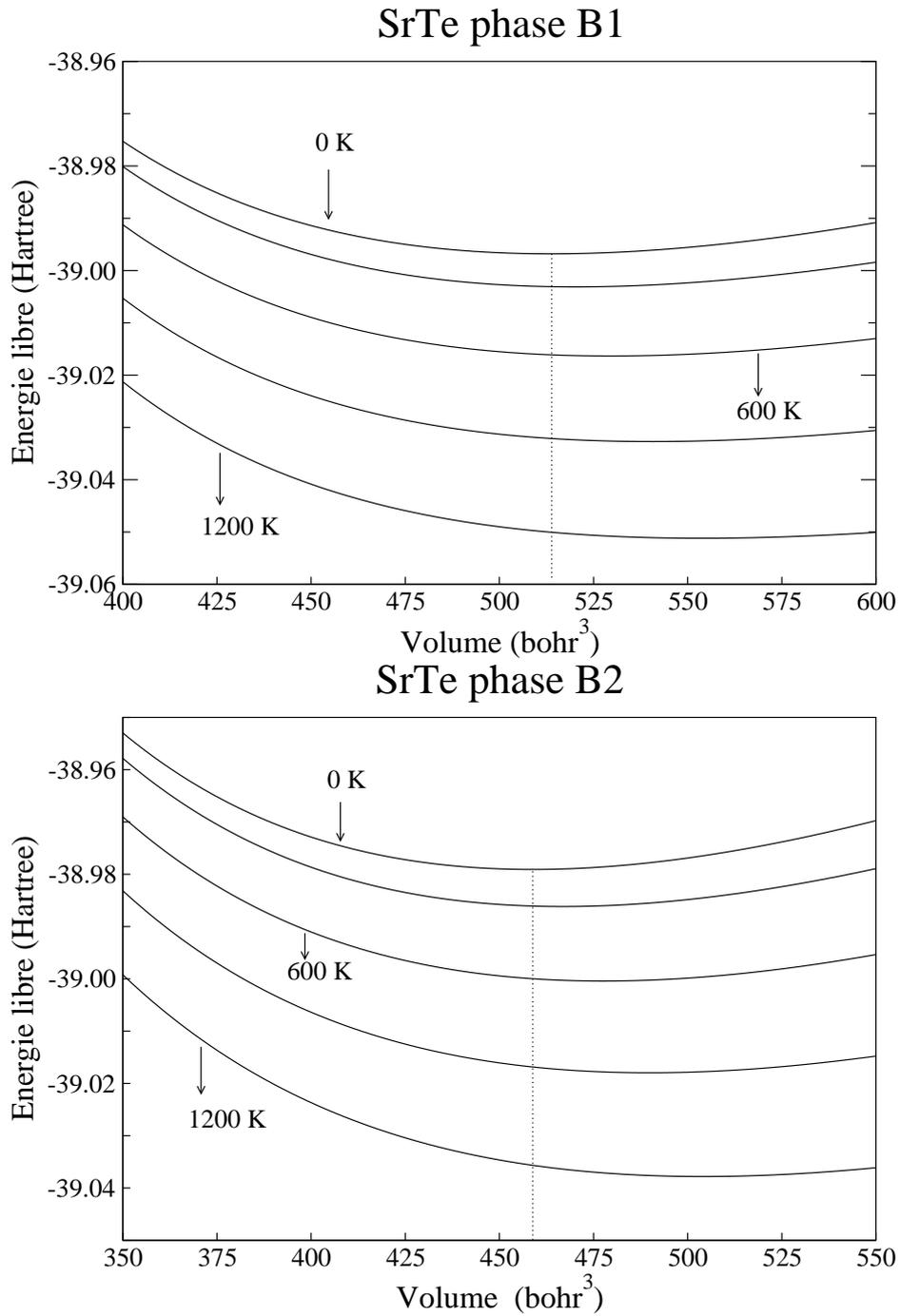


FIGURE 6.19: L'énergie libre en fonction du volume pour SrTe dans la phase B1 et la phase B2

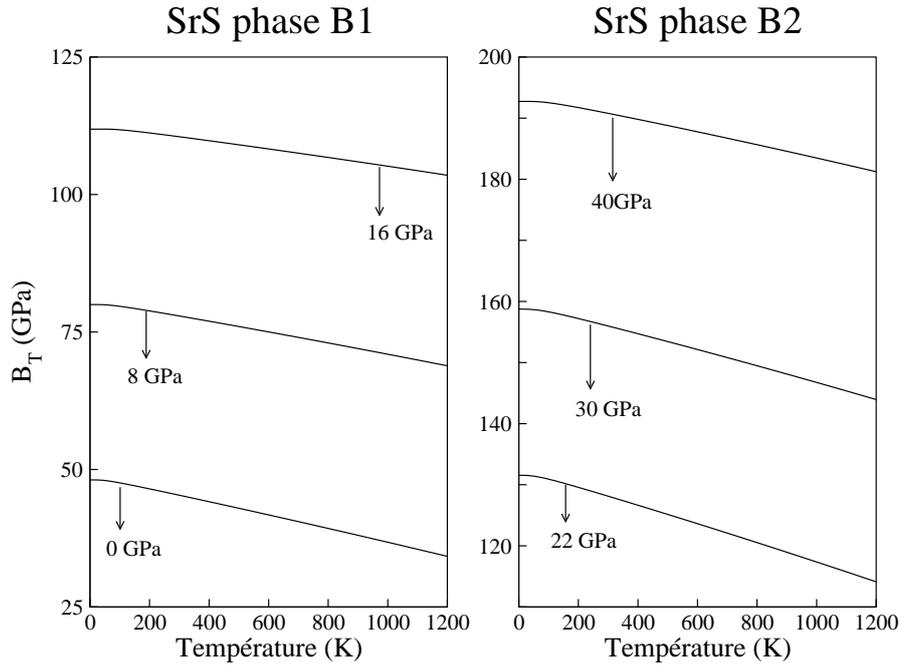


FIGURE 6.20: Module de compressibilité pour différentes pressions en fonction de la température pour SrS dans la phase B1 et la phase B2.

Dans les figures (6.20), (6.21) et (6.22), nous présentons la variation de module de compressibilité pour différentes pressions pour les trois composés en fonction de la température. On remarque que, le module de compressibilité diminue avec la température et augmente avec la pression pour les trois composés dans les deux phases. À notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales ou des calculs théoriques pour comparer notre résultats avec elles.

Dilatation thermique

La dilatation thermique volumique $\alpha(T)$ est calculée à partir de l'équation (4.13). Nos résultats sont présentés dans les figures (6.23), (6.24) et (6.25) pour les trois composés et dans les deux phases en fonction de la température et de la pression.

D'après ces figures, la dilatation thermique diminue avec la pression et augmente en fonction de la température. À température très élevée la variation de la dilatation thermique est très peu sensible dans les deux phases. Les valeurs de la dilatation thermique pour SrS calculées empiriquement par Cheng et al. [35] en utilisant le modèle

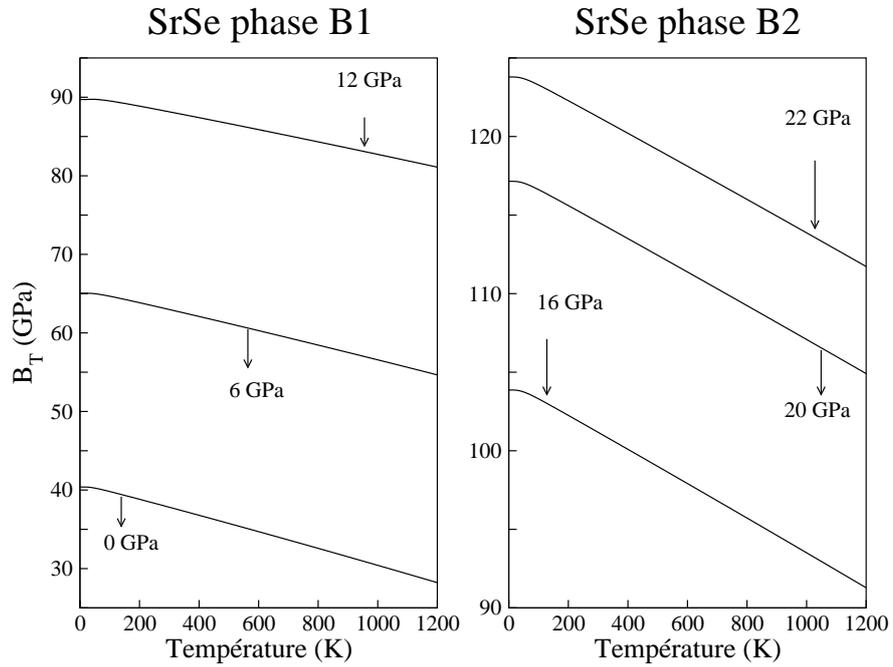


FIGURE 6.21: Module de compressibilité pour différentes pressions en fonction de la température pour SrSe dans la phase B1 et la phase B2.

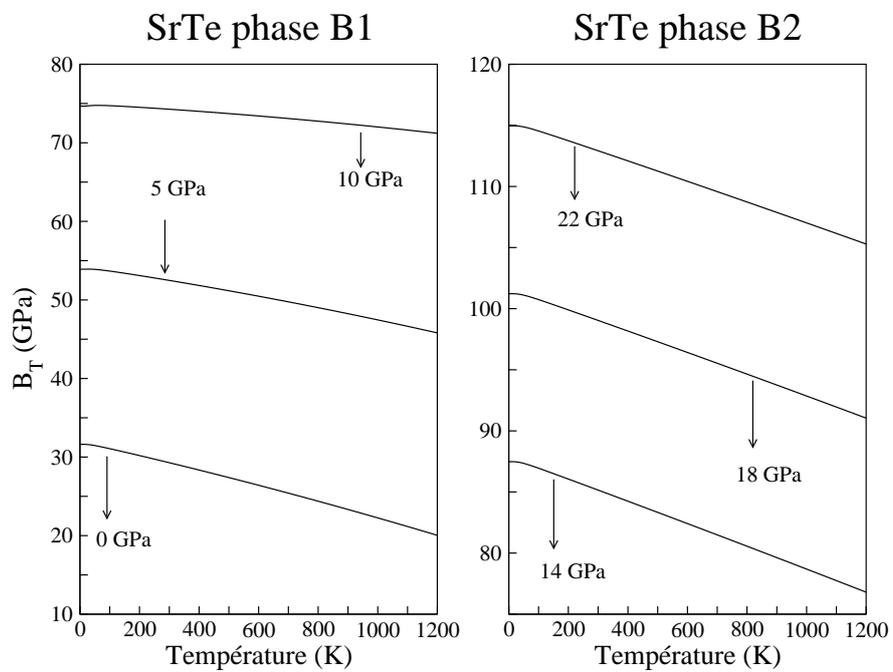


FIGURE 6.22: Module de compressibilité pour différentes pressions en fonction de la température pour SrTe dans la phase B1 et la phase B2.

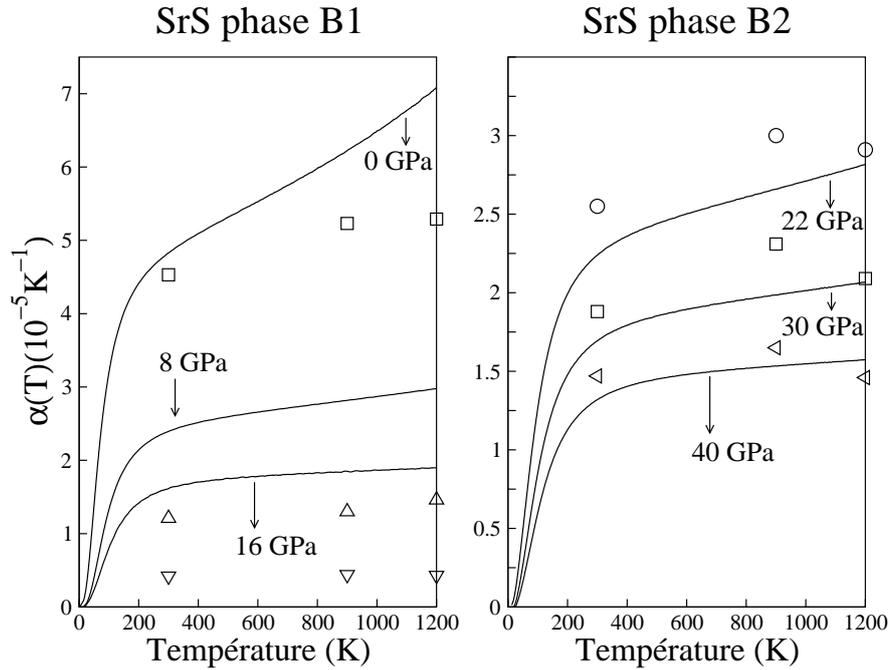


FIGURE 6.23: Dilatation thermique volumique $\alpha(T)$ pour différentes pressions en fonction de la température pour SrS. Ligne solide nos résultats. Pour la phase B1 ; carrés (0 GPa), triangles en haut (8 GPa), triangles en bas (16 GPa) et pour la phase B2 ; cercles (22 GPa), carrés (30 GPa) et triangles (40 GPa) sont les résultats calculés reportés dans la Ref. [35].

de Debye sont supérieures à nos calculs.

Capacité calorifique à volume constant C_V

La chaleur spécifique à volume constant est donnée par :

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{w_l} \left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right)^2 \csc^2 h^2\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) g(w) dw \quad (6.8)$$

Les résultats obtenus en fonction de la température et de la pression pour SrS, SrSe et SrTe dans les deux phase sont illustrés dans les figures (6.26), (6.27) et (6.28), respectivement.

On remarque que, la capacité calorifique pour les trois composés et dans les deux structures, tend vers zéro quand la température tend vers zéro et elle tend vers $6R$ (où $R = 8.31451 \text{ J/mol.K}$ est la constante de gaz parfait) quand la température devient grande, c'est la loi de Dulong et Petit. D'après le tableau (6.5), nos résultats sont en excellent accord avec les résultats de Cheng et al. [35] utilisant le modèle de Debye.

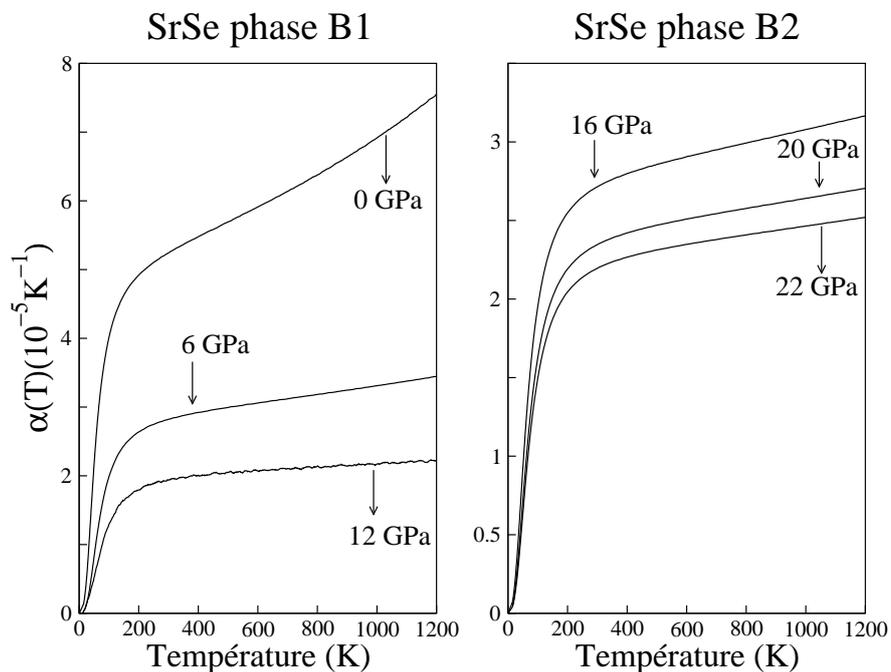


FIGURE 6.24: Dilatation thermique volumique $\alpha(T)$ pour différentes pressions en fonction de la température pour SrSe.

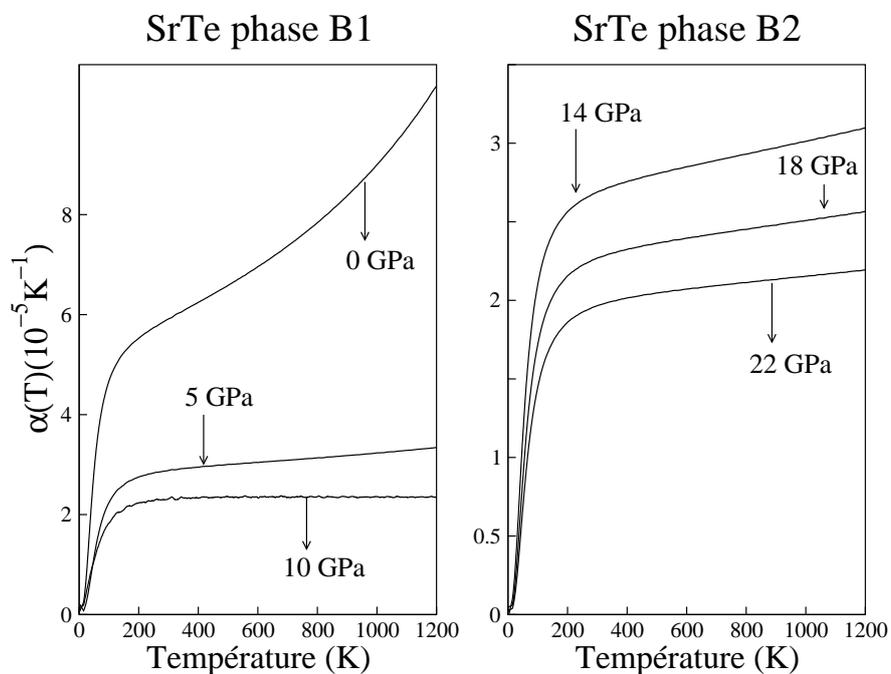


FIGURE 6.25: Dilatation thermique volumique $\alpha(T)$ pour différentes pressions en fonction de la température pour SrTe.

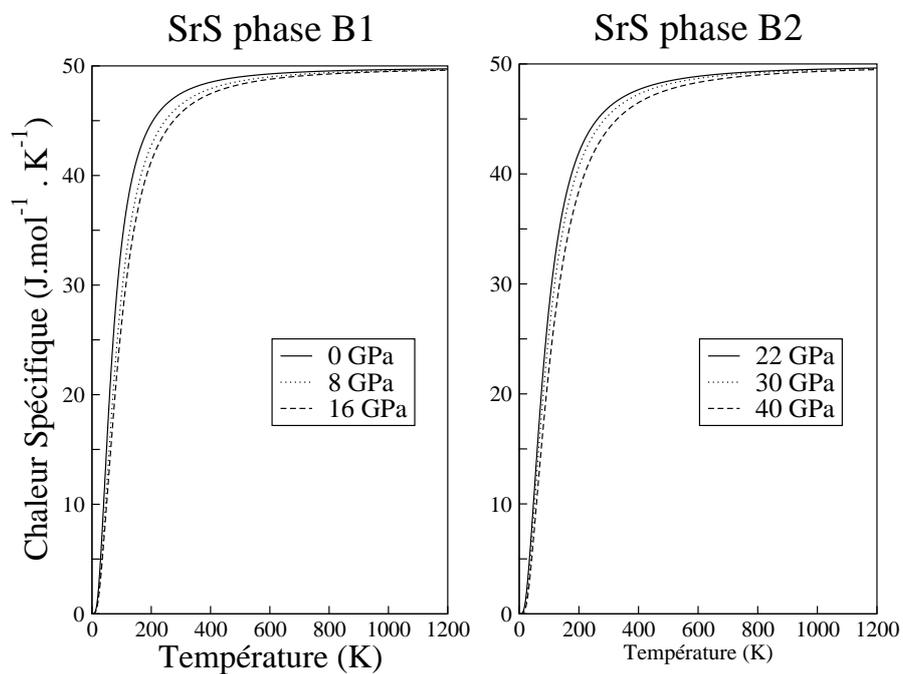


FIGURE 6.26: Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour SrS, dans la phase B1 et la phase B2.

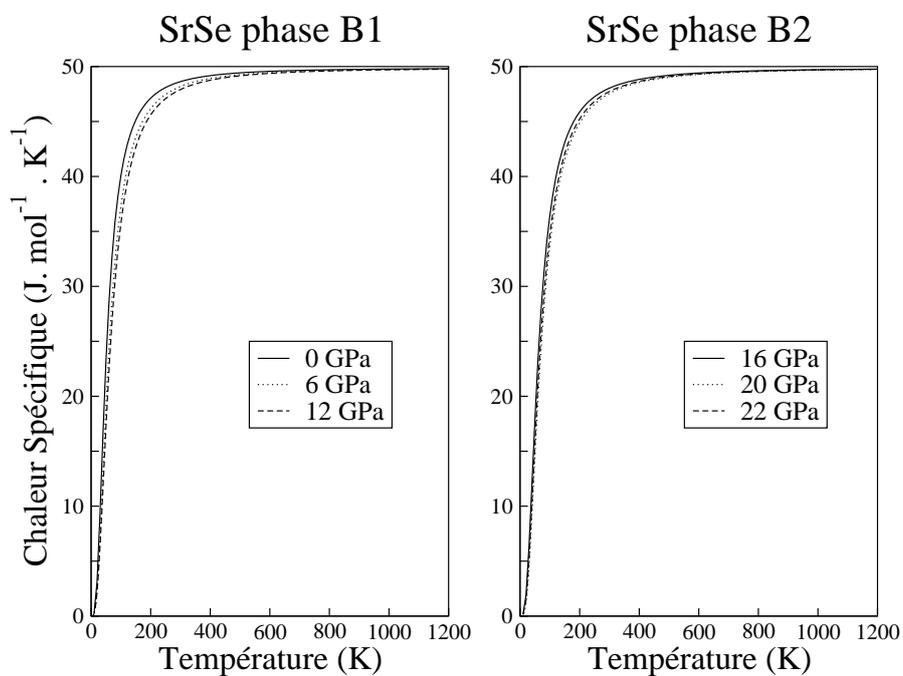


FIGURE 6.27: Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour SrSe, dans la phase B1 et la phase B2.

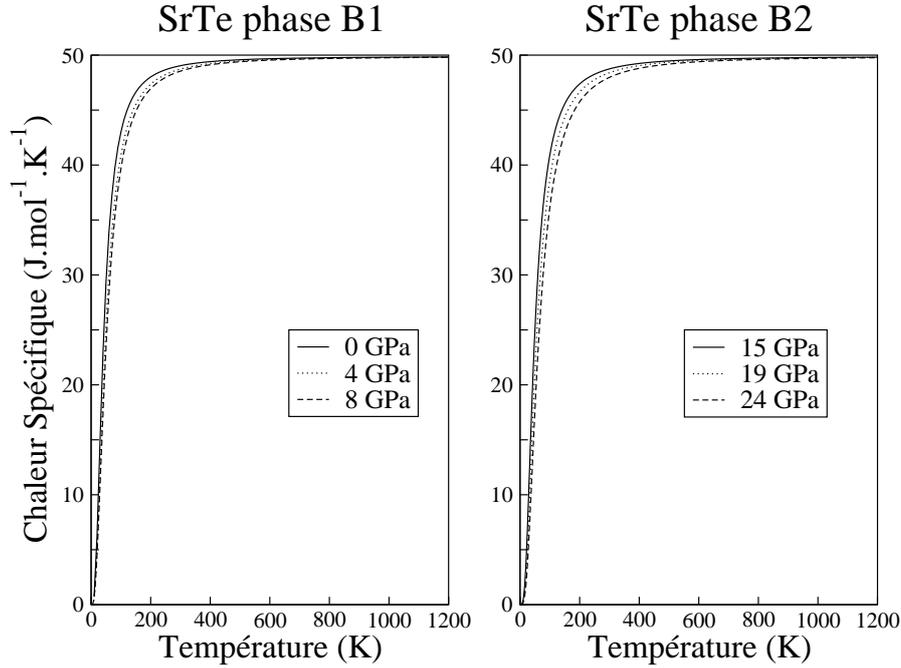


FIGURE 6.28: Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour SrTe, dans la phase B1 et la phase B2.

TABLE 6.5: Capacité calorifique à volume constant C_v dans la phase B1 et la phase B2 pour SrS, les valeurs entre parenthèse sont les résultats théoriques du Ref. [35]

SrS	Phase B1		Phase B2	
	P= 0 GPa	P= 16 GPa	22 GPa	30 GPa
T=300 K	47.48 (47.10)	45.70 (46.16)	46.04 (45.12)	45.35 (43.99)
T=900 K	49.60 (49.57)	49.39 (49.45)	49.43 (49.35)	49.34 (49.23)
T=1200 K	49.73 (49.59)	49.60 (49.45)	49.63 (49.58)	49.58 (49.52)

6.2.7 Pression de transition en fonction de la température

Pour déterminer la pression de transition P_t de ces composés en fonction de la température, on a calculé l'énergie libre de Gibbs G pour les deux structures NaCl et CsCl structure donnée par :

$$G = F(V, T) + PV \quad (6.9)$$

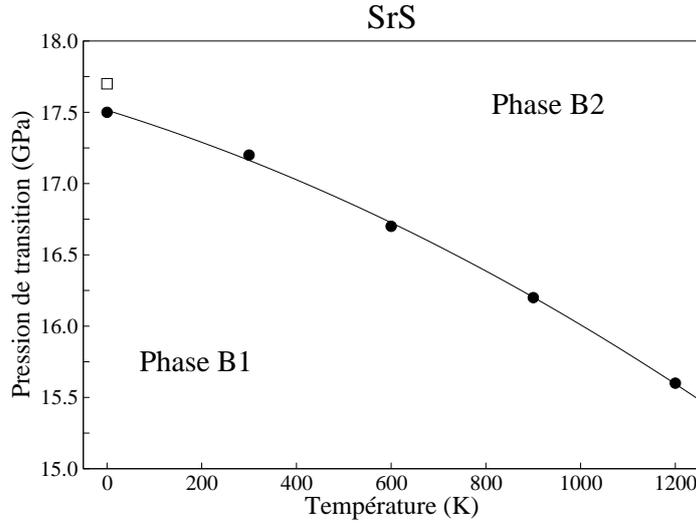


FIGURE 6.29: Pression de transition de la phase B1–B2 en fonction de la température pour SrS (carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l'effet de l'énergie de point zéro).

et

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (6.10)$$

A pression de transition, l'énergie libre de Gibbs du système dans la phase B1 est égale à l'énergie libre de Gibbs dans la phase B2 pour une température donnée. La variation de pression de transition en fonction de température est représentée dans les figures (6.29), (6.30) et (6.31). Il est clair que la pression de transition diminue avec l'augmentation de la température, les courbes ont des pentes négatives ($\frac{dP_t}{dT} < 0$).

Donc, on analyse l'effet de l'énergie de point zéro sur la pression de transition. A $T=0$ K, les valeurs de pression de transition (avec l'effet de l'énergie de point zéro) sont 17.5, 13.4 et 12.05 GPa. Elles diminuent de 0.2, 0.2 et 0.25 GPa par rapport à celles obtenues pour un calcul statique (voir **section (6.2.3)**) pour SrS, SrSe et SrTe, respectivement. On note que, notre calcul pour SrS, a $T= 300$ K, 600 K, 900 K et 1200 K sont 17.2, 16.7, 16.2 et 15.6 GPa qui sont en bon accord avec les résultats présentés dans la Ref. [35], i.e., 17.3, 16.4, 15.3 et 14.4 GPa, respectivement.

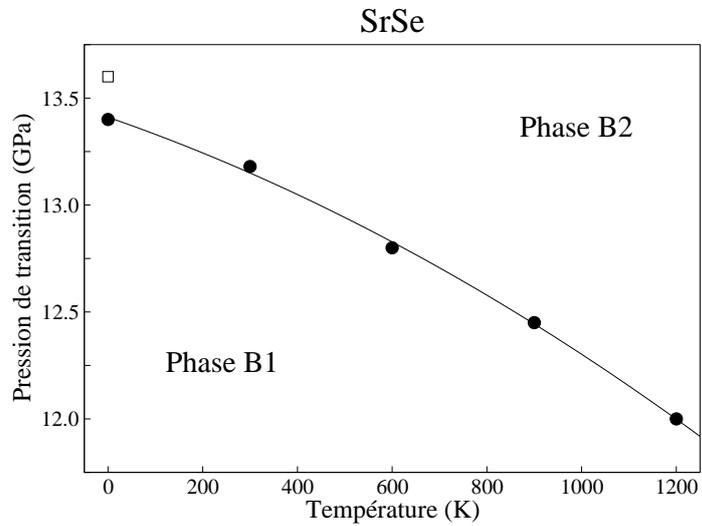


FIGURE 6.30: Pression de transition de la phase B1–B2 en fonction de la température pour SrSe (carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l’effet de l’énergie de point zéro).

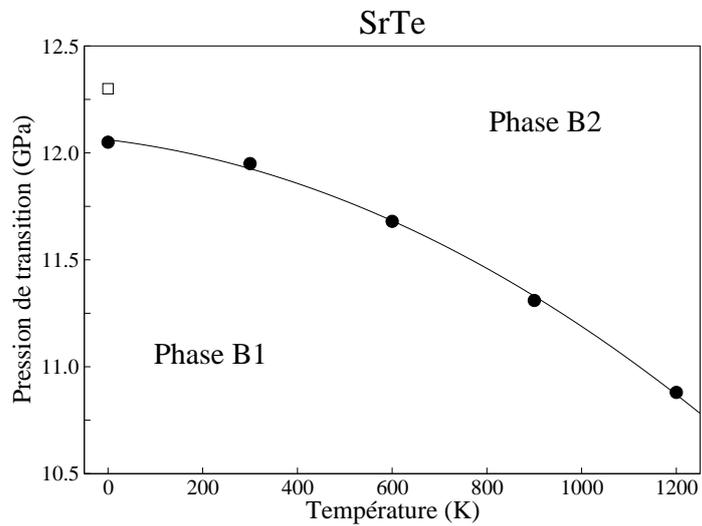


FIGURE 6.31: Pression de transition de la phase B1–B2 en fonction de la température pour SrTe (carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l’effet de l’énergie de point zéro).

6.3 Oxyde de Strontium

6.3.1 Détail de calcul

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes (PP–PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] et l’approximation de la densité locale (LDA), nous utilisons la forme de Ceperley–Alder et Perdew–Wang [36, 37] pour l’énergie d’échange et de corrélation selon la paramétrisation de Teter Pade [38].

Nous avons utilisé les pseudopotentiels à norme conservée de type Hartwigsen–Goedecker–Hutter (HGH) [7] implémenté dans le code ABINIT [2, 4]. Les configurations de valence des atomes Sr et O sont les suivantes : Sr : $4s^2 4p^6 5s^2$ et O : $2s^2 2p^4$. Nous avons utilisé une énergie de coupure de 85 Hartree pour assurer une convergence de l’énergie totale de précision de 10^{-5} Hartree. L’intégration de la zone de Brillouin est effectuée, en utilisant la méthode de Monkhorst et Pack (MP) [9]. Dans ce travail, une maille de $8 \times 8 \times 8$ MP k–point est utilisée, pour les deux phases.

Les specters des phonons, la densité d’état des phonons, la constante diélectrique et la charge effective de Born sont calculés en utilisant la méthode (DFPT) [10–14], implémente dans le code ABINIT. Dans cette méthode, les dérivées secondes de l’énergie de l’état fondamental du système par rapport aux déplacements atomiques, ont été calculées pour obtenir la matrice dynamique. Nous avons calculé la matrice dynamique dans une grille de $4 \times 4 \times 4$, dans la partie irréductible de la zone Brillouin et nous avons utilisé l’interpolation de Fourier pour calculer les phonons dans n’importe quel point q choisi. Avec ces nombres de points q , les fréquences des phonons présentent une convergence de 2cm^{-1} .

6.3.2 Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés de l’équilibre ; le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour les deux phases, on a calculé l’énergie totale

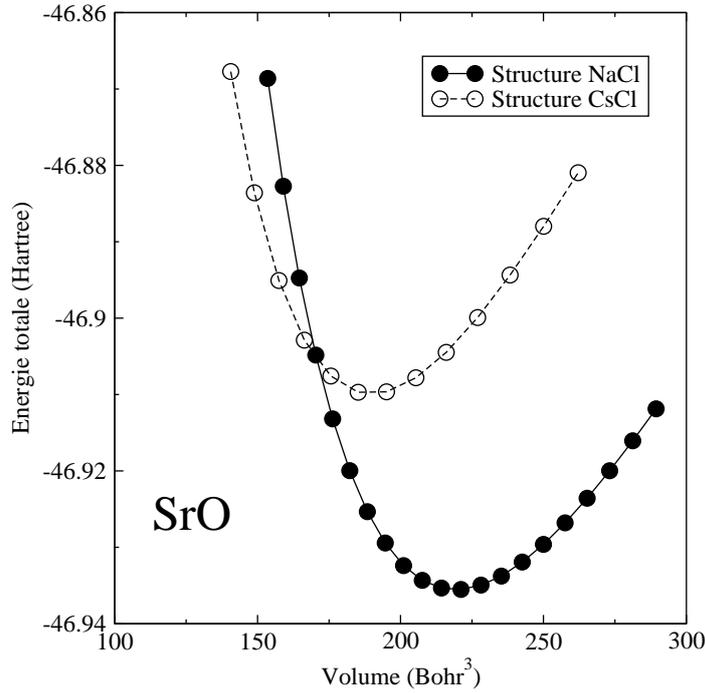


FIGURE 6.32: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour SrO.

$E(V)$ pour différents volumes de la maille élémentaire. Puis on a ajusté les valeurs $E(V)$ calculées à l'équations d'état de Murnaghan [15]. La variation de l'énergie totale en fonction du volume est illustrée sur la figure 6.32, dans les deux phases.

Dans le tableau 6.6, nous comparons nos résultats aux valeurs expérimentales et aux valeurs théoriques obtenues par d'autre méthode, dans les deux phases.

Nos résultats sont en excellent accord avec les calculs abinitio [40, 42, 43]. On constate une sous-estimation du paramètre de réseau de 1.74 % par rapport au paramètre de réseau expérimental et une surestimation du module de compressibilité de 10.73 % par rapport au module de compressibilité expérimentale [45].

6.3.3 Propriétés vibrationnelles sous pression

Figure 6.33 montre les spectres de dispersion des phonons calculés le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, conjointement avec les densités d'états des

TABLE 6.6: Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' pour SrO dans la phase B1 et B2.

Structure	Reference	a_0	B	B'
B1	Ce travail	5.07	100.77	4.24
	Autres	$5.22^1, 5.07^2, 5.15^3$	$113.87^1, 105^2, 93.4^3$	$4.46^1, 5.00^2$
		$5.09^4, 5.06^5$	$98^4, 109.8^5$	4.00^4
		Expt.	$5.16^{6,7}$	$91^6, 91.3^8$
B2	Ce travail	3.04	107.99	4.48
	Autres	$3.14^1, 3.04^2, 3.09^3$	$104.59^1, 115.3^2, 130^3$	$3.48^1, 4.72^2$

¹Ref. [39]. Hartree–Fock–LCAO

²Ref. [40]. FP–LAPW+LDA

³Ref. [41]. *ab initio* modèle

⁴Ref. [42]. pseudopotentiels+LDA

⁵Ref. [43]. TBLMTO

⁶Ref. [45]

⁷Ref. [44]

⁸Refs. [46, 47].

phonons correspondantes totales et partielles (DOS) pour différentes valeurs de pression dans la phase B1.

Comme nous le voyons sur cette figure et à pression nulle, nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [48–50]. Aussi, toutes les branches ont des valeurs de fréquence positives, ce qui indique la stabilité dynamique de la phase NaCl à pression zéro.

Sous pression, on observe un décalage vers le haut des branches optiques et la branche acoustique longitudinale alors que les branches acoustiques transversales sont décalées vers le bas, et cette phase devient instable à une pression de 47 GPa au voisinage de X point (fréquence négative en ce point). De plus, les branches acoustiques et les branches optiques sont séparées, par contre pour MgO [42, 51, 52] et CaO [42, 53] il y a un chevauchement de ces branches.

En ce qui concerne les courbes de densité d'état (DOS), les modes de basse énergie sont dûs au mouvement de l'atome lourd (Sr), par contre les modes d'énergie élevée correspondent aux mouvements de l'atome plus léger (O), nous observons qu'il y a un pic plus intense dans la gamme optique due à la planéité des branches optiques

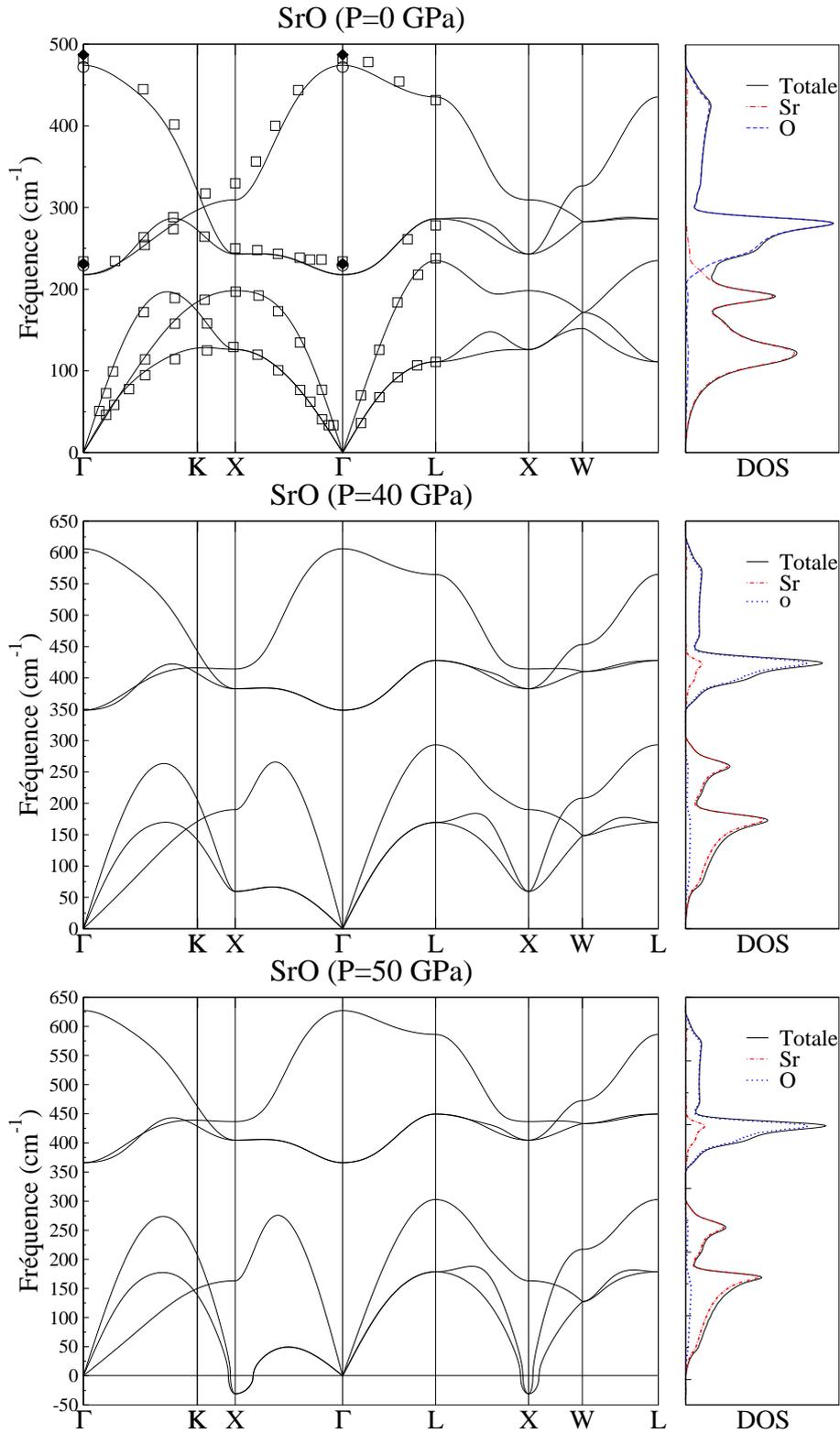


FIGURE 6.33: Spectre des phonons et les densités d'états des phonons (DOS) calculés pour différentes pressions dans la phase NaCl pour SrO, les résultats expérimentaux sont : carrés vides sont de la Ref. [48], Cercles pleins sont de la Ref. [49], cercles vide sont de la Ref. [50].

transversales le long des direction $W \rightarrow L$

Figure 6.34 représente les courbes de dispersion des phonons pour la phase CsCl conjointement avec les densités d'états des phonons correspondantes totales et partielles (DOS) pour différentes valeurs de pression. Comme, nous observons que cette phase est dynamiquement instable à pression nulle (spectre de phonon à des fréquences négatives au point M) et quand on augmente la pression, cette phase devient stable a haute pression au voisinage de 66 GPa (toutes les branches ont des valeurs positives). Comme on peut le voir, il y a un chevauchement entre les branches acoustiques et optiques à basse pression et ce chevauchement disparaît à haute pression. On remarque aussi, que toutes les branches optiques sont égales au point R et aussi pour toutes les branches acoustiques. Un autre point à ajouter est que le splitting LO-TO au point M est négatif; $\omega_{TO} > \omega_{LO}$.

La densité de phonons est toujours représentée dans le panneau droit de cette figure 6.34, à pression zéro, nous observons que le pic le plus intense au voisinage de 200 cm^{-1} est dû à la planéité de la branche acoustique transversale le long de la direction $M \rightarrow R$. A haute pression (P= 66 GPa), nous observons deux pics, un dans la gamme optique et l'autre dans la gamme acoustique.

Les fréquences de vibration aux points de haute symétrie Γ , X et L du composé SrO dans la phase B1 à pression zéro sont calculées et présentées dans le tableau 6.7, ainsi que les résultats expérimentaux du Ref. [48, 49], et le résultat théorique reporté dans la Ref. [42]. On remaque que, nos prédictions sont en bon accord avec ces résultats. De plus, ces valeurs sont petites comparées à celles raportés pour les deux autres oxydes alcalino terreux ; MgO [42,51,52] et CaO [42,53]. Les fréquences de vibration aux points de haute symétrie diminuent dans cette ordre MgO \rightarrow CaO \rightarrow SrO. Le splitting LO-TO au point Γ est de 256.28 cm^{-1} comparé avec la valeur expérimentale [48, 49] 260.83 cm^{-1} . De plus, le splitting LO-TO diminue dans cette ordre MgO [42, 51] \rightarrow CaO [42, 53] \rightarrow SrO.

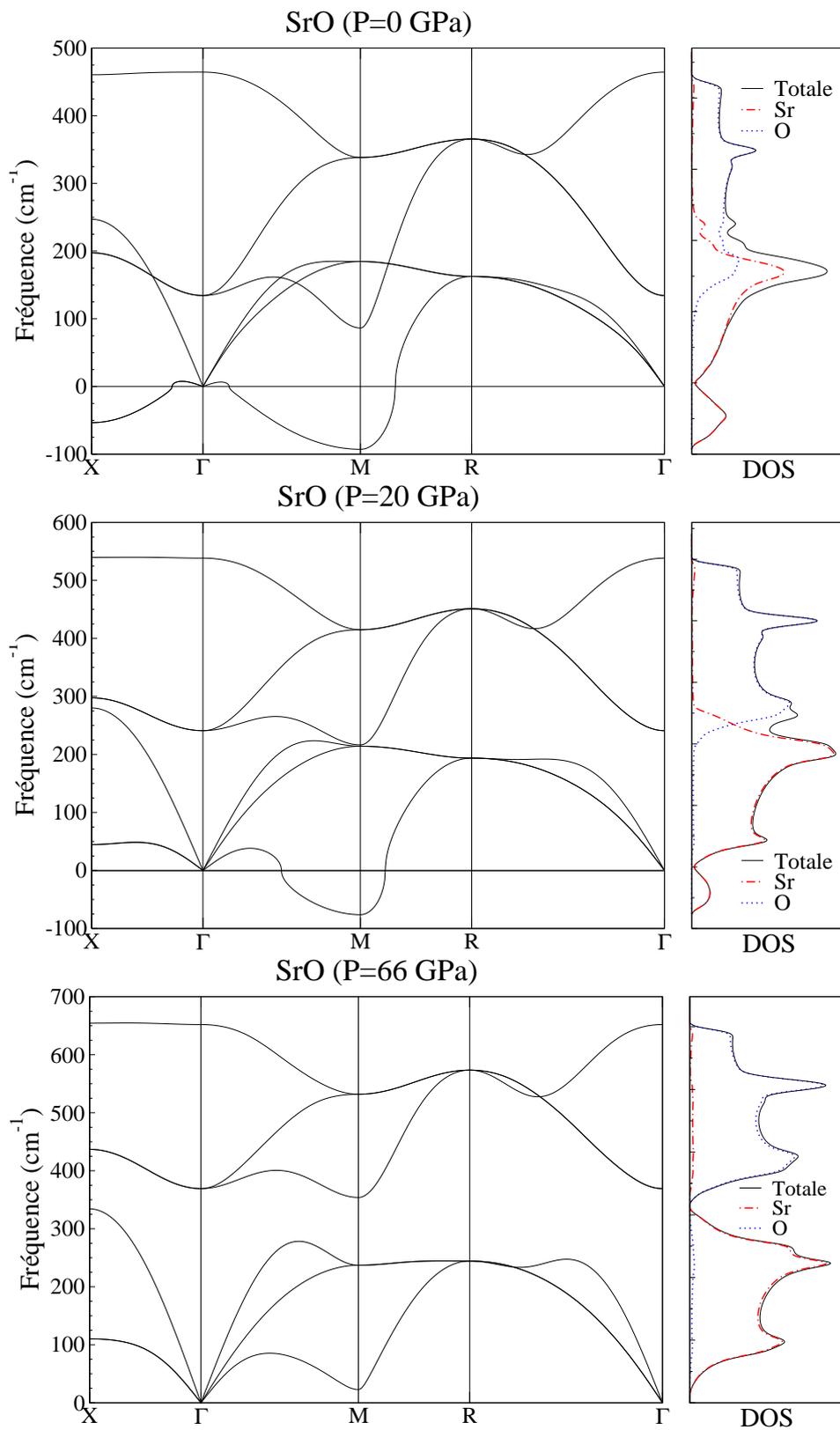


FIGURE 6.34: Spectre des phonons et les densités d'états des phonons (DOS) calculés pour différentes pressions dans la phase CsCl pour SrO.

TABLE 6.7: Fréquences des phonons (en cm^{-1}) dans la phase NaCl aux points de haute symétrie Γ , X et L , pour SrO.

	TO(Γ)	LO(Γ)	TA(X)	LA(X)	TO(X)	LO(X)	TA(L)	LA(L)	TO(L)	LO(L)
Présent	217.85	474.13	126.14	198.17	243.03	309.46	111.06	234.98	286.07	435.32
Autres ¹	210.47	476.32	128.42	201.47	243.16	306.87	112.40	237.16	300.20	449.30
Expt. ²	224.15	484.99	129.08	197.46	250.17	330.55	111.07	238.16	178.52	431.62

¹Ref. [42]. LDA+pseudopotentiels

²Refs. [48, 49].

La variation des fréquences sous pression aux points de haute symétrie dans les deux phases est représentée dans la figure 6.35. Sous pression, dans la phase B1 toutes les valeurs des fréquences augmentent avec la pression sauf la branche acoustique X_{TA} qui diminue avec la pression et a une valeur négative à $P = 47$ GPa, de plus, le splitting est peu sensible à la pression. Dans la phase B2, toutes les fréquences augmentent avec la pression et ont des valeurs positives.

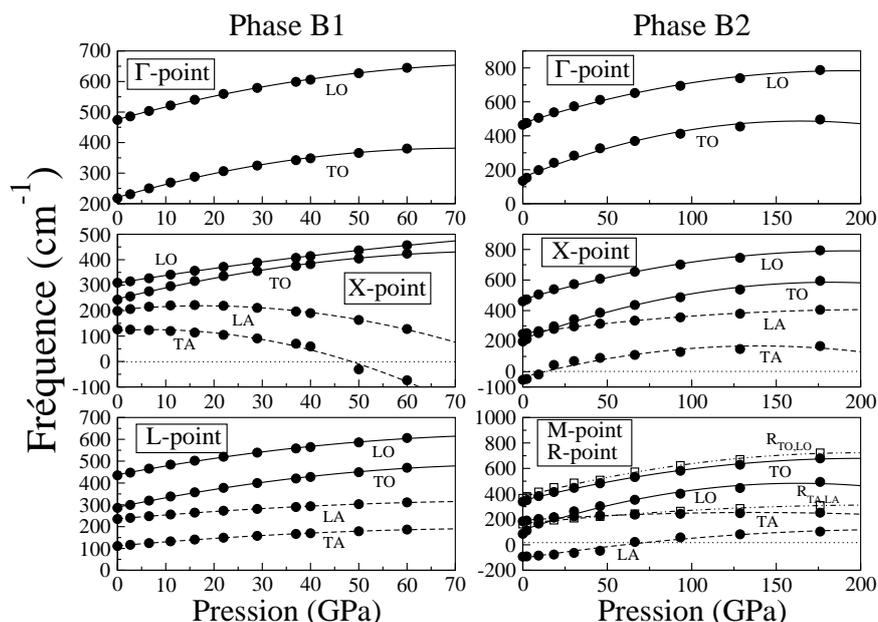


FIGURE 6.35: La variation des fréquences des phonons au points de haute symétrie dans la phase B1 et B2 pour SrO.

6.3.4 La fonction diélectrique et la charge effective de Born

La variation de la charge effective de Born et la constante diélectrique électronique avec pression est représentée sur la figure 6.36. À pression zéro, les valeurs de

la constante diélectrique à haute fréquence et la charge effective de Born sont 3.84 et 2.46 comparées avec les résultats théoriques de la Ref. [42] 3.94 et 2.49, et les résultats expérimentaux 3.74 et 2.22 reportés par Sangster et al. [54]. Dans la phase B2, nos valeurs sont 4.65 et 2.64, supérieures à celles dans la phase B1, respectivement. À notre connaissance, Il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour faire une comparaison.

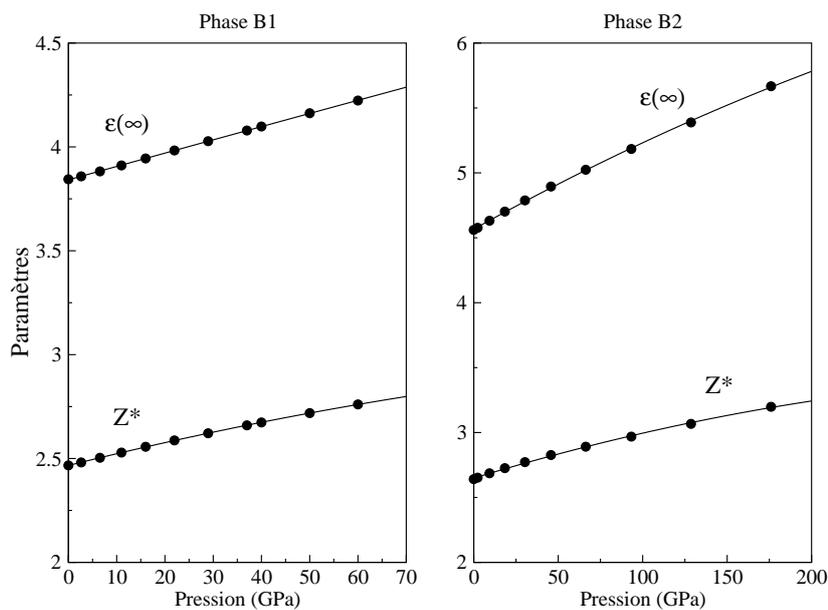


FIGURE 6.36: Charge effective de Born et constant diélectrique électronique en fonction de pression dans la phase B1 et B2.

D'après la figure 6.36, la charge effective de Born augmente avec la pression, qui est le même comportement pour CaO [53] et contrairement pour MgO [52]. L'augmentation de la charge effective de Born pour SrO, implique l'augmentation de son ionicité et la charge est transférée de Sr à O. Rappelons que la règle de la sommation acoustique a été respectée.

La fonction diélectrique à haute fréquence pour SrO (figure 6.36) augmentent en fonction de la pression, Comme dans le cas de CaO [53] mais pour MgO [52] elle diminue avec l'augmentation de la pression. Pour expliquer la diminution pour MgO, Oganov et al. [52] ont exprimé la fonction diélectrique optique en fonction de la polarisation

ionique utilisant la relation de Clausius-Mossotti en fonction de la pression, ils ont trouvé que, sous pression le volume et la polarisation diminuent avec la pression qui engendre la diminution de ϵ_∞ . Alors, pour donner une explication à ce comportement de ϵ_∞ , nous avons calculé la structure de bandes pour SrO en fonction de la pression en utilisant la méthode (FP-LAPW+LDA). Pour ces composés la plus haute bande de valence est dominée par l'états $2p$ de l'oxygène. La plus basse bande de conduction est principalement due à l'état d pour Ca et Sr dans SrO et CaO, alors qu'elle due à l'état s de Mg dans MgO, la structure de bandes est représentée dans les Refs. [40, 43]. Le comportement des états s et d sous pression, sont très différentes; l'ouverture des gaps s-p et la fermeture des gaps p-d. Donc on trouve que l'augmentation de la fonction diélectrique est causée par la fermeture des gaps p-d.

6.3.5 Propriétés Thermodynamiques

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques, on utilise la procédure exprimée dans les **sections (6.2.6)** et (4.2). On commence par calculer l'énergie libre $F(V, T)$ dans l'approximation quasiharmonique en utilisant l'équation (6.6). Ensuite, on ajuste $F(V, T)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [15] pour chaque température T . Les propriétés thermodynamiques sont obtenues en utilisant les relations classiques de la thermodynamiques.

Dans le tableau 6.8, nous avons listé, le paramètre de réseau a en (Å), le module de compressibilité B_T en (GPa), le dilatation thermique α en ($10^{-5}.K^{-1}$), la capacité calorifique C_V en ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), l'entropie S en ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et le paramètre de Grüneisen thermique en fonction de la pression et de la température dans les deux phases.

On remarque d'après ce tableau, que nos valeurs à $P=0$ GPa et à $T= 300$ K, pour le paramètre de réseau, module de compressibilité dans la phase B1, sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux d'autres calculs disponibles. On constate aussi que les valeurs de l'entropie calculées en utilisant l'équation (4.28) sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales [60] à $T=300$ et 600 K. De plus, la

TABLE 6.8: Grandeurs thermodynamiques calculées en fonction de la température et de la pression pour SrO dans la phase B1 et la phase B2.

	300 K Présent	300 K Expt.	300 K Autres	600 K Présent	600 K Expt.	900 K Présent	900 K Expt.
Phase B1 à 0 GPa							
a (Å)	5.08	5.16 ¹		5.11		5.142	
B_T (GPa)	92.61	91.3 ²	91 ³ , 90 ⁶	82.45		71.47	
$\alpha(10^{-5}K^{-1})$	4.115	4.2 ⁴	3.7 ⁵	5.226		6.462	
$C_V(J.mol^{-1}.K^{-1})$	44.68			48.47		49.24	
$S(J.mol^{-1}.K^{-1})$	53.88	53.90 ⁷		86.43	87.22 ⁷	106.62	108.15 ⁷
γ_{th}	1.61	1.72±2 ⁴	1.63 ⁴ , 1.52 ⁸	1.63		1.68	
Phase B1 à 20 GPa							
a (Å)	4.840			4.847		4.854	
B_T (GPa)	186.06			181.70		176.65	
$\alpha(10^{-5}K^{-1})$	1.23			1.48		1.57	
$C_V(J.mol^{-1}.K^{-1})$	42.25			47.73		48.90	
$S(J.mol^{-1}.K^{-1})$	45.50			77.04		96.66	
γ_{th}	0.93			0.99		1.01	
Phase B2 à 66 GPa							
a (Å)	2.756			2.760		2.765	
B_T (GPa)	373.56			367.23		360.80	
$\alpha(10^{-5}K^{-1})$	1.30			1.57		1.66	
$C_V(J.mol^{-1}.K^{-1})$	38.77			46.53		48.34	
$S(J.mol^{-1}.K^{-1})$	38.54			68.54		87.82	
γ_{th}	1.88			1.87		1.90	

¹Ref. [44]

²Ref. [56]

³Ref. [41]. Modèle abinitio

⁴Ref. [58]

⁵Ref. [58]. Modèle abinitio

⁶Ref. [57]. Modèle VIB

⁷Ref. [60]

⁸Ref. [59]. Modèle abinitio.

valeur de la dilatation thermique calculée est inférieure de 0.03% par rapport à la celle mesurée [55] à T= 300 K . Notons que dans la littérature, on ne trouve pas des valeurs expérimentales ou théoriques pour SrO, dans la phase B2 et aussi dans la phase B1 à haute pression.

Le paramètre de réseau augmente avec la température et diminue en fonction de la pression, similaire pour l'entropie S par contre B_T augmente avec la pression et diminue en fonction de la température. Le paramètre de Grüneisen thermique est calculé en utilisant l'équation :

$$\gamma_{th} = \frac{V\alpha B_T}{C_v} \quad (6.11)$$

À température T=300 K et à pression nulle, la valeur calculée de γ_{th} est inférieur à la valeur expérimentale [58] de 6.39% et de 2.3% pour $T = 900$ K. Notre valeur de

γ_{th} est supérieure (inférieure) aux valeurs calculées pour MgO [51, 52] (CaO [53]), c'est-à-dire, $MgO < SrO < CaO$

Figure 6.37 montre la variation de la dilatation thermique en fonction de température et de la pression. Il est clair que α augmente avec la température et diminue avec la pression dans les deux phases, nous observons aussi que α est sensible à l'augmentation de la température pour $P = 0$ GPa. Figure 6.38 montre la variation de la chaleur

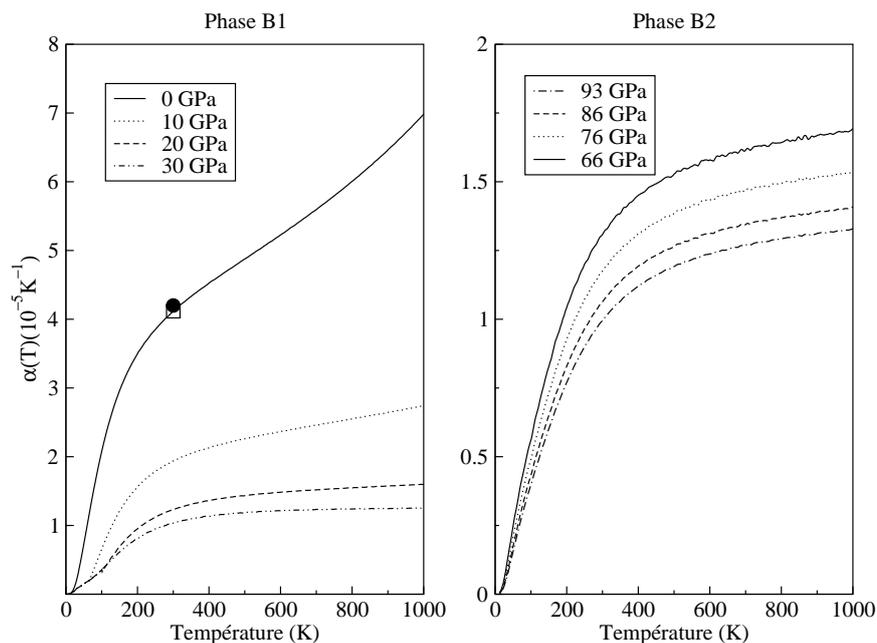


FIGURE 6.37: Dilatation thermique en fonction de la température et de la pression dans la phase B1 et la phase B2 pour SrO. résultats expérimentaux : carré Ref. [55] et cercle plein Ref. [58]

spécifique en fonction de la température et de la pression. C_V augmente avec la température et diminue avec la pression, nous observons aussi qu'elle tend vers la valeur de Dulong et Petit $6R$ ($49.86 J/mol.K$), dans les deux phases, où $R = 8.31451 J/mol.K$

6.3.6 Transition de Phase B1-B2

La transition de phase pour SrO à haute pression a été observée, pour la première fois, par Sato et al. [44] qui ont constaté une transformation de la phase NaCl à la phase CsCl à une pression de 36 GPa. Pour déterminer la pression de transition pour SrO de la phase B1 à la phase B2, on a utilisé la méthode décrite dans la section 6.2.7.

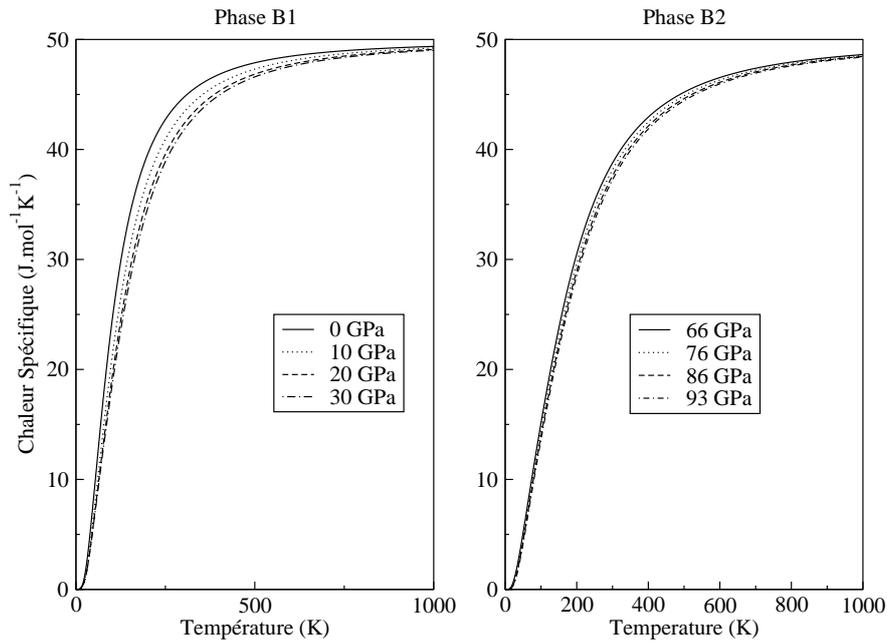


FIGURE 6.38: Chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température et de la pression dans la phase B1 et la phase B2 pour SrO.

Figure 6.39 représente la procédure utilisée pour déterminer la pression de transition en fonction de la température. La variation de la pression de transition en fonction de la température est illustrée dans la figure 6.40, on remarque que, la pression de transition diminue avec la pression et $\frac{dP}{dT} < 0$.

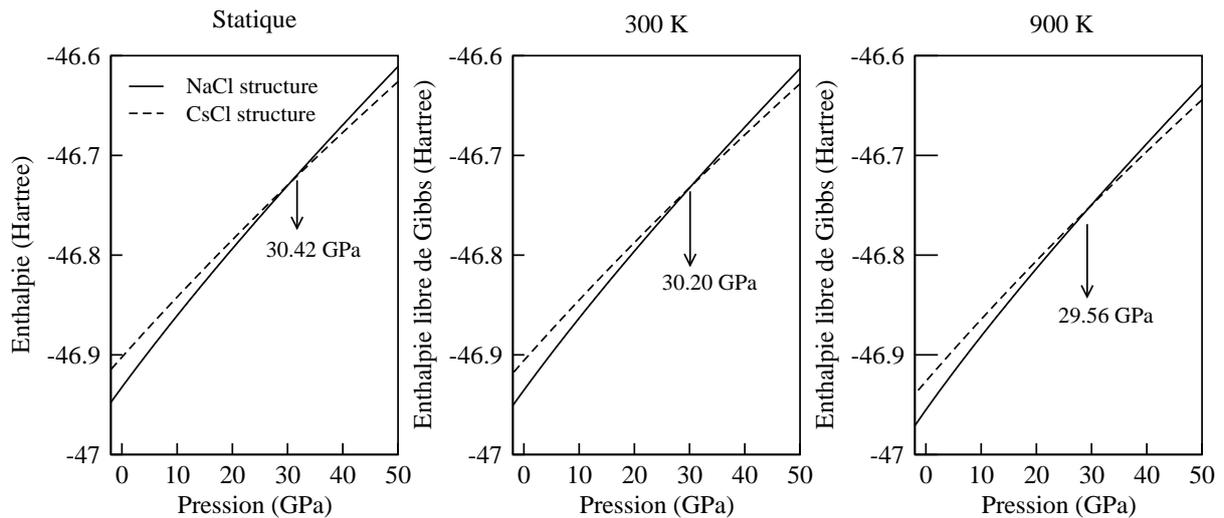


FIGURE 6.39: Transition de phase B1-B2 pour SrO : statique $T=0$ K (avec l'effet de l'énergie de point zéro), à 300 k et à 900 k.

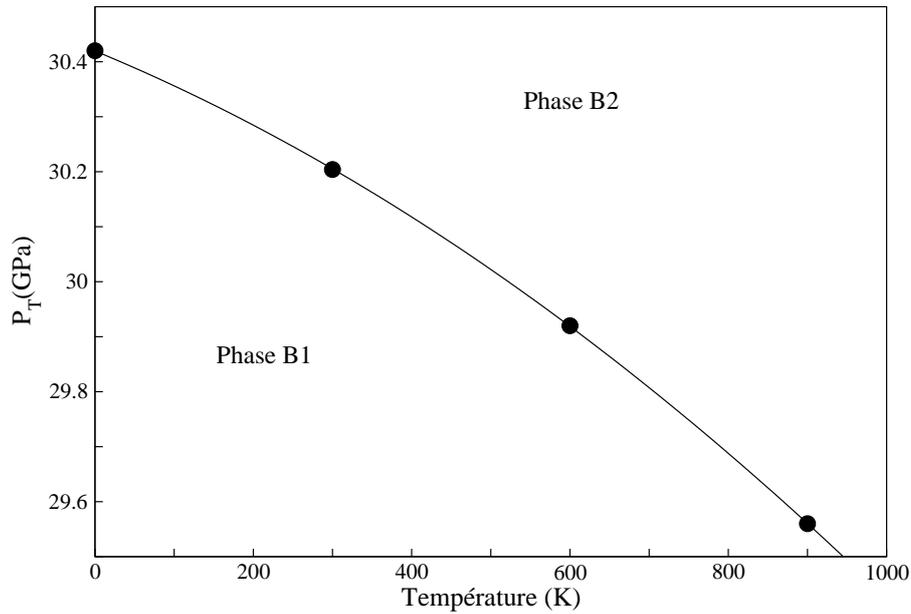


FIGURE 6.40: Pression de transition de la phase B1 à la phase B2 en fonction de pression pour SrO.

La pression de transition P_t (sans et avec l'effet de mouvement de point zéro), volumes de la phase B1, $V_{P_t}(B1)$ et de la phase B2, $V_{P_t}(B2)$, le changement relatif du volume $\left(\frac{\Delta V}{V_0(B1)}(\%) \right)$ sont donnés dans le tableau 6.9, en comparaison avec des données expérimentales disponibles et d'autres valeurs théoriques.

TABLE 6.9: Pression de transition (en GPa), volume de transition (\AA^3) et le changement relatif du volume, (les valeurs entre parenthèse avec l'effet de l'énergie de point zéro).

	Présent	Expt. ¹	Autres
P_T (GPa)	30.64(30.42)	36	31.7 ² , 36 ³ , 78 ⁴ , 35 ⁵
$v_{P_{T1}}$ (³)	26.84(26.94)	27.5	26.3 ³
$v_{P_{T2}}$ (³)	23.24(23.83)	24	24.2 ³
$\frac{\Delta v}{v}$ (%)	13.42(11.55)	13	11.4 ² , 7.9 ³ , 4.75 ⁴ , 10 ⁵

¹Ref. [44].

²Ref. [43]. TBLMTO

³Ref. [61]. PIBM

⁴Ref. [62]. Modèle de potentiel

⁵Ref. [41]. Modèle abinitio.

D'après ce tableau, la pression de transition diminue avec l'introduction de l'effet de l'énergie de point zéro tandis que, le volume de transtion de la phase B1 et la phase B2

augmente. On remarque que, la valeur calculée de P_t est inférieure de 15% par rapport à la valeur expérimentale et aussi, la valeur de changement relatif de volume est en bon accord avec celle mesurée [44].

La variation de volume à $T=0$ K et 300 K, dans les deux phases en fonction de la pression est représentée dans la figure 6.41, dans cette figure on représente aussi les résultats observés.

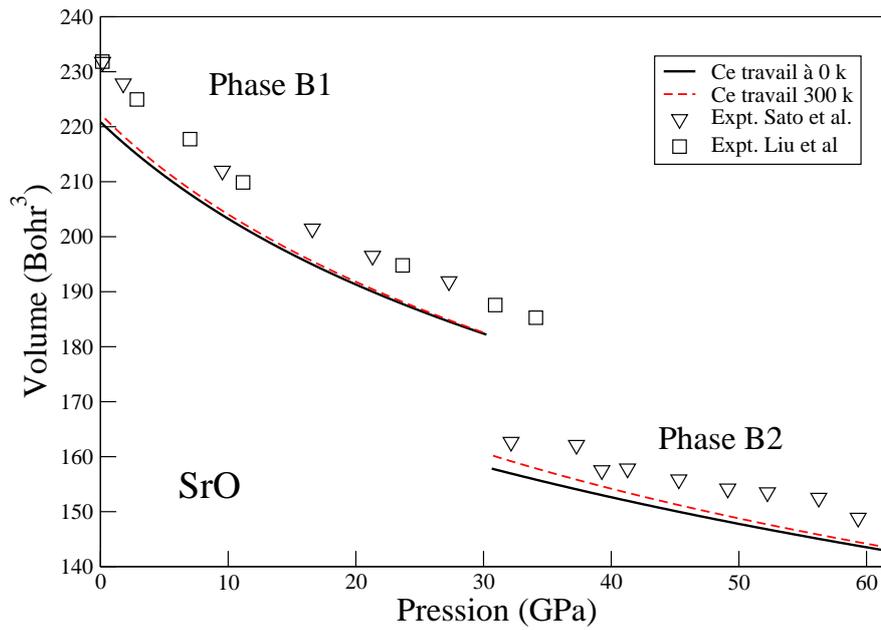


FIGURE 6.41: Volume à $T= 0$ K et 300 K en fonction de la pression pour SrO dans les deux phases. Résultats expérimentaux : carré Ref. [56], triangle Ref. [44]

6.4 Les alliages ternaires

6.4.1 Introduction

Les semiconducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques qui peuvent être modélées en fonction de la composition et selon les nécessités de certaines applications [63]. Plusieurs approches ont été élaborées pour l'étude des alliages. L'approximation du cristal virtuel VCA [64, 65] est une approche simple et efficace pour le traitement des alliages [66]. Elle a été utilisée avec succès pour le traitement des différents systèmes [67–76].

Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes VCA et supercellule (SC) pour étudier les propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles des alliages ternaires $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ en fonction de la composition (x) dans la phase NaCl. Pour vérifier la fiabilité de la VCA, les calculs sont par la suite confrontés aux calculs effectués par la méthode SC pour les concentrations x ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$).

6.4.2 Méthode de calcul

Approximation du Cristal Virtuel (VCA)

La VCA postule que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel moyen. En général, le cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction molaire $(1-x)$. Les propriétés physiques $F(x)$ peuvent être représentées comme une simple interpolation analytique des propriétés de ces composés binaires AC et BC , la valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$F(x) = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (6.12)$$

Dans notre calcul et pour une composition x , le pseudopotentiel de l'alliage $A_xB_{1-x}C$ est donnée en fonction du pseudopotentiel V de chaque élément par :

$$V_{VCA}^{PS}[x] = xV_A^{PS} + (1-x)V_B^{PS} \quad (6.13)$$

où V_A^{PS} et V_B^{PS} sont les pseudopotentiels de l'atome A et B , respectivement.

La Supercellule (SC)

Dans ce contexte, ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des supercellules répétées de 8 atomes de la maille élémentaire, pour les différentes compositions x ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$). Les positions des atomes de l'alliage, par exemple $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$ dans la phase NaCl sont données dans le tableau 6.10.

TABLE 6.10: Position des atomes constituant la supercellule de l'alliage $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, pour les différentes compositions $x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$ dans la phase NaCl.

Composition (x)	Atome	Position des atomes
0.25	Sr	$(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
	S	$(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$
	Se	$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
0.50	Sr	$(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
	S	$(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
	Se	$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$
0.75	Sr	$(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
	S	$(0\ 0\ \frac{1}{2})$
	Se	$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$

Détails de calcul

Nos calculs ont été effectués dans la structure NaCl, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [36, 37] dans le cadre de VCA et SC. Nous avons utilisé les pseudopotentiels à norme conservée de type Hartwigsen–Goedecker–Hutter (HGH) [7] implémentés dans le code ABINIT [2, 4]. Les configurations : Sr : $4s^2 4p^6 5s^2$, S : $3s^2 3p^4$, Se : $4s^2 4p^4$ et Te : $5s^2 5p^4$ sont traitées comme des états de valences. Pour les composés binaires et l'approche VCA, l'énergie de coupure choisie est de 85 Hartree et la maille d'intégration est $8 \times 8 \times 8$ MP k-point.

Pour la méthode SC, on a utilisé, une énergie de coupure de 60 Hartree et $6 \times 6 \times 6$ MP point-k.

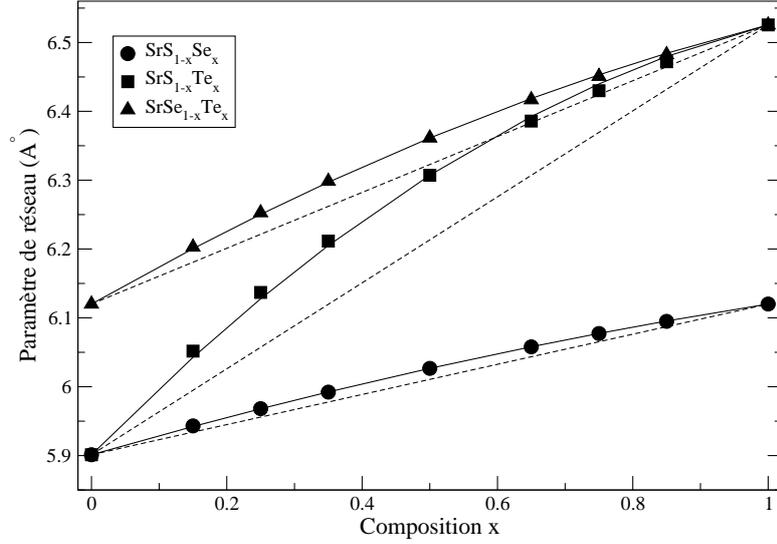


FIGURE 6.42: Variation de paramètre du maille en fonction de la concentration (x); ligne continue obtenue par l'ajustement quadratique, ligne pointillée obtenue par la loi de Végard.

6.4.3 Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés de l'équilibre à savoir le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , on calcule l'énergie totale $E(V)$ pour différents volumes et pour chaque concentration (x). Puis on ajuste les valeurs $E(V)$ calculées à l'équations d'état de Murnaghan [15]. Figure 6.42, représente la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration (x). La déviation par rapport à la loi de Végard est clairement observée, et cette déviation est plus grande pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$. Cette grande déviation est due à la différence entre les paramètres de réseau des composés binaires constituant l'alliage (5.9012 Å pour SrS et 6.5255 Å pour SrTe). On note que les paramètres de réseau obtenue dans l'approximation LDA, pour les composés binaires SrS, SrSe et SrTe sont 5.9012, 6.1201 et 6.5255 Å, ces valeurs sont plus petites par rapport à cette mesurées 6.024 [16], 6.239 [21] et 6.66 Å [22].

Nous avons calculé le facteur de désordre (bowing) du paramètre de réseau, en utilisant la forme suivante :

$$a_{AB_{1-x}C_x} = xa_{AC} + (1-x)a_{AB} - bx(1-x) \quad (6.14)$$

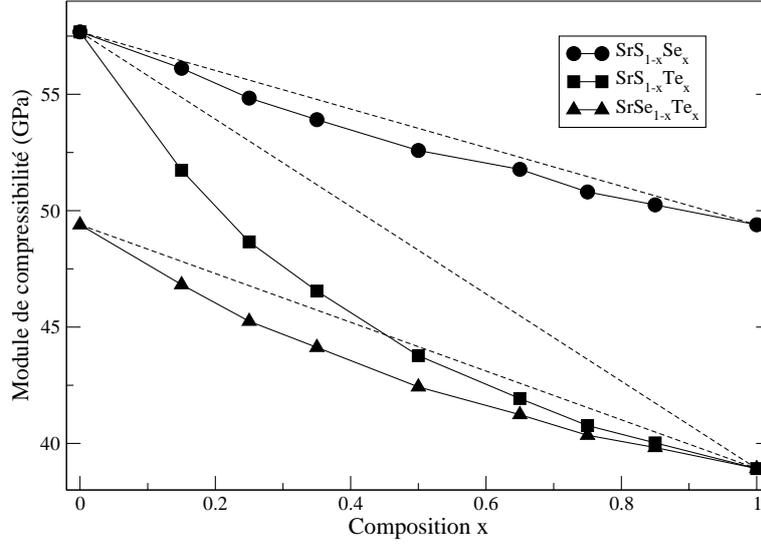


FIGURE 6.43: Dépendance en composition de module de compressibilité, ligne pointillée obtenue à partir de la loi de dépendance linéaire.

où a_{AC} et a_{AB} sont les paramètres de réseau d'équilibre pour le composé AC et AB .

Les paramètres du bowing calculés sont -0.064 \AA pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, -0.03754 \AA pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et -0.1539 \AA pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Les résultats obtenus par Labidi et al [77] pour ce paramètre en utilisant la méthode (FP-LAPW+GGA) sont -0.043 , -0.110 et -0.031 \AA , respectivement.

Figure 6.43 montre la dépendance en composition (x) du module de compressibilité. Cette variation est comparée à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD, Linear Concentration Dependence). La déviation par rapport à la LCD avec des paramètres de bowing 3.3966 (-4.706 [77]), 18.3842 (6.930 [77]) et 6.7889 (8.937 [77]). L'écart à la linéarité observé dans la figure 6.43 par rapport à LCD est attribué à la différence des modules de compressibilité des composés binaires parents. On remarque aussi que, la variation du module de compressibilité diminue avec l'augmentation de concentration (x) de l'atome Se(Te). On peut conclure que, quand x varie de 0 à 1, ces alliages deviennent moins compressibles.

Pour vérifier la fiabilité de la VCA, on a refait les mêmes calculs en utilisant la méthode de supercellule pour $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6.11, en comparaison avec les données théoriques, à notre

connaissance, les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ont été étudié seulement par Labidi et al. [77, 78], ces auteurs ont étudié les propriétés structurales, électronique et thermodynamiques.

TABLE 6.11: Paramètre de réseau calculé a_0 en (Å), module de compressibilité B en (GPa) pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ en fonction de x.

x	Paramètre de réseau, a_0		Module de compressibilité, B(GPa)		
	Présent	Autres	Présent	Autres	
$\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$	0.25	VCA	5.9682		54.8346
		Supercellule	5.9589	6.133 ¹ , 5.962 ²	55.0500
	0.50	VCA	6.0267		52.5864
		Supercellule	6.0146	6.195 ¹ , 6.018 ²	52.9238
	0.75	VCA	6.0773		50.8028
		Supercellule	6.0684	6.251 ¹ , 6.071 ²	50.9887
$\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$	0.25	VCA	6.1369		48.6602
		Supercellule	6.08494	6.267 ¹	50.3988
	0.50	VCA	6.3071		43.7723
		Supercellule	6.2489	6.417 ¹	45.4161
	0.75	VCA	6.4300		40.7684
		Supercellule	6.3950	6.596 ¹	41.6714
$\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$	0.25	VCA	6.2527		45.2479
		Supercellule	6.1990	6.412 ¹	45.7697
	0.50	VCA	6.3613		42.4281
		Supercellule	6.3392	6.525 ¹	42.9851
	0.75	VCA	6.4508		40.3514
		Supercellule	6.4358	6.641 ¹	40.6961

¹Ref. [77]. FP-LAPW+GG

²Ref. [78]. FP-LAPW+LDA

D'après ce tableau, notre résultat avec la VCA et en excellent accord avec la méthode SC, la différence est d'ordre 1% pour le paramètre de réseau et 2% pour le module de compressibilité. En ce qui concerne le module de compressibilité des composés binaires, notre calcul est en bon accord avec les données expérimentales ; 57.6803 (58 [16]), 49.3931 (45 [21]) et 38.9208 (39.5 [22]) GPa.

6.4.4 Propriétés élastiques

L'élasticité est un facteur très important dans l'étude de la stabilité, comme elle doit être prise en compte dans l'étude des forces mécaniques, il s'agit de déterminer les constantes élastiques C_{ij} qui relient la contrainte à la déformation et d'extraire les propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux. Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} obtenues pour les composés binaires SrS, SrSe et SrTe dans la phase B1 sont données dans le tableau 6.12, en comparaison avec celles d'autres résultats

théoriques disponibles. On note l'absence des données expérimentales. On remarque aussi que, les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité. Et aussi on note qu'il y a, un bon accord entre nos valeurs et celles reportées par Xiao-lin Zhu et al. [79] pour SrS.

TABLE 6.12: Les constantes élastiques calculées (en GPa) pour SrS, SrSe et SrTe dans la phase NaCl au volume d'équilibre.

Compounds	C_{11}	C_{12}	C_{44}
SrS	136.8469	19.0618	26.9883
Autres	137.2 ¹ , 130.1 ² 141 ³ , 90.9 ⁴	18.8 ¹ , 12.8 ² 17.2 ³ , 21.3 ⁴	26.8 ¹ , 49.86 ² 62.5 ³ , 27.6 ⁴
SrSe	119.41556	15.6065	21.6780
Autres	161.01 ² , 120 ³ 105.6 ⁴	13.5 ² , 13.4 ³ 21.1 ⁴	33.8 ² , 53.7 ³ 28.2 ⁴
SrTe	75.9372	11.3003	15.1716
Autres	92.2 ² , 101.5 ³ 67.1 ⁴	29.6 ² , 7.8 ³ 13.7 ⁴	37.62 ² , 44.8 ³ 19.8 ⁴

¹Ref. [79]. Pseudopotentiel+LDA

²Ref. [62]. Modèle de potentiel

³Ref. [19]. FP-LAPW+GGA

⁴Ref. [25]. Modèle dynamique

Figure 6.44 montre la variation des constantes élastiques en fonction de la concentration (x) pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la phase NaCl. D'après cette figure on remarque que, cette variation est non linéaire et diminue avec l'augmentation de concentration (x). Cette dépendance est de forme quadratique et elle est représentée dans la figure par les ligne continues. Pour calculer la déviation de ces paramètres, on utilisant la forme quadratique suivante :

$$C_{ij}^{AB_{1-x}C_x} = xC_{ij}^{AC} + (1-x)C_{ij}^{AB} - b_{ij}x(1-x) \quad (6.15)$$

où C_{ij}^{AC} et C_{ij}^{AB} sont les constantes élastiques des composés AC et AB, $C_{ij}^{AB_{1-x}C_x}$ est la constante élastique pour l'alliage $AB_{1-x}C_x$ et b_{ij} le paramètre de déviation (bowing). Les valeurs obtenues pour b_{ij} sont : $b_{11} = 8.0238$, $b_{12} = 1.7079$ et $b_{44} = 1.7289$ GPa pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $b_{11} = 37.6205$, $b_{12} = 8.5054$ et $b_{44} = 10.1035$ GPa pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$,

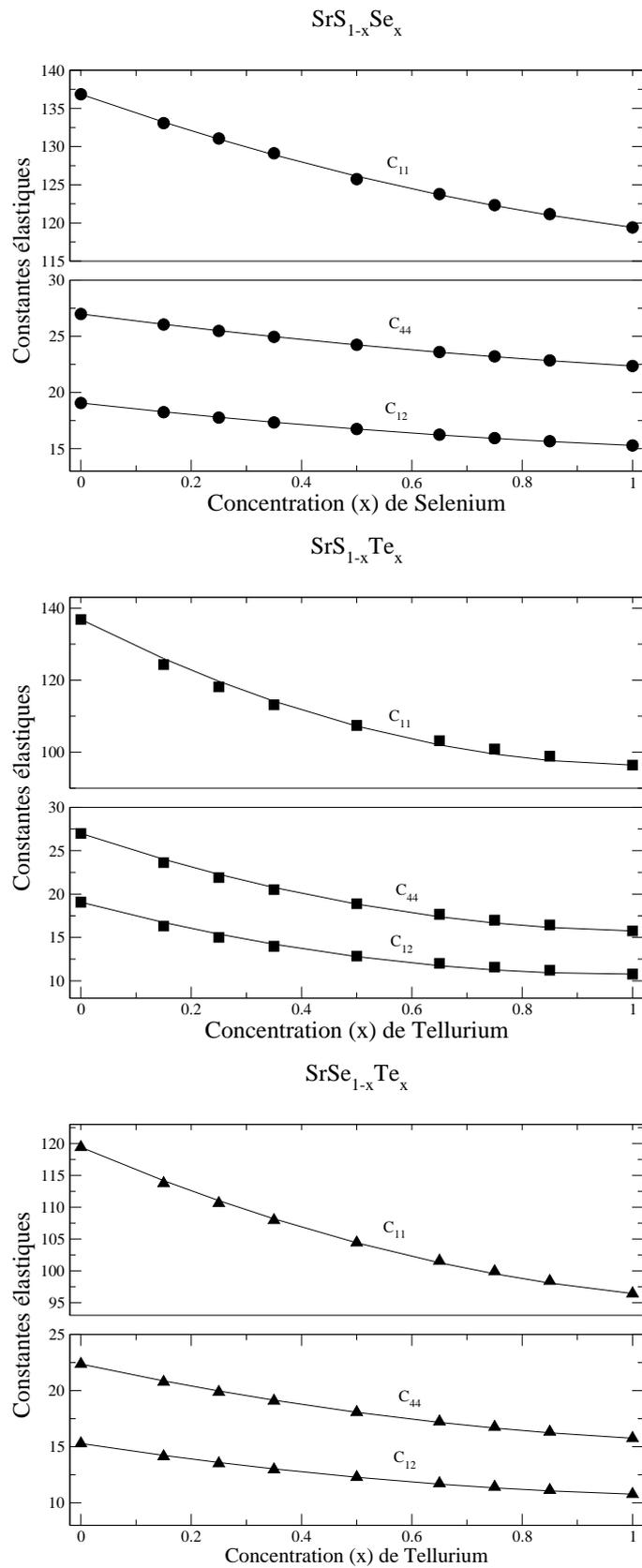


FIGURE 6.44: Dépendance en composition des constantes élastiques. La ligne continue est l'ajustement quadratique

$b_{11} = 14.0787$, $b_{12} = 3.0124$ et $b_{44} = 3.9616$ GPa pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$, respectivement. Le paramètre de bowing pour C_{11} est plus grand que ceux de C_{12} et C_{44} , donc le taux de diminution de C_{11} est plus grands que ceux de C_{22} et C_{44} .

Comme, il n'existe pas des données expérimentales et théoriques, et pour vérifier nos résultats dans le cadre de VCA, nous avons calculé les constantes élastiques de ces alliages, en utilisant la méthode SC pour différentes concentrations ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$). Pour cette dernière méthode, on note que pour $x=0.50$ la symétrie cubique est brisée, et donc le calcul des constantes élastiques se fait à partir des relations suivantes [70, 80] :

$$C_{11} = \frac{1}{3} (C'_{11} + C'_{22} + C'_{33}) \quad (6.16)$$

$$C_{12} = \frac{1}{3} (C'_{12} + C'_{23} + C'_{13}) \quad (6.17)$$

$$C_{44} = \frac{1}{3} (C'_{44} + C'_{55} + C'_{66}) \quad (6.18)$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques sont rapportées dans le tableau 6.13, d'après ce tableau, on constate qu'il y a un très bon accord avec nos résultats calculés par la VCA et par la méthode SC pour les différentes compositions ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) et l'erreur est inférieure à 3%. Les critères de stabilité mécanique de $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sont vérifiées pour toutes les concentration (x) ce qui nous permet de conclure que ces alliages sont élastiquement stable.

6.4.5 Propriétés dynamiques et diélectriques

Figure 6.45, représente les fréquences de phonons aux points de haute symétrie Γ , X et L en fonction de la concentration (x). Pour les points Γ et X les fréquences de phonons diminuent quadratiquement avec l'augmentation de concentration (x) de l'atome Se (Te).

Ces fréquences de phonon de l'allige $AB_{1-x}C_x$ par exemple, sont ajustés selon l'équation suivante :

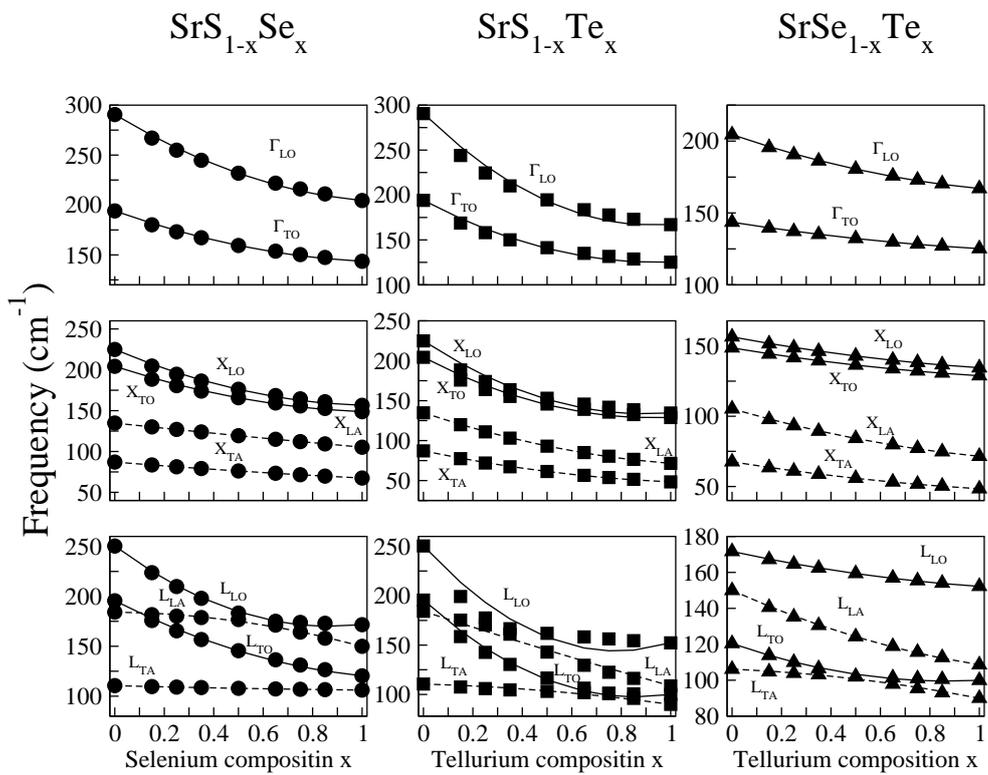


FIGURE 6.45: Dépendance des fréquences de point de haute symétrie Γ , X et L en fonction de la concentration dans la phase B1, ligne continue est l'ajustement quadratique.

TABLE 6.13: Constantes élastiques pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$ calculées par la méthode VCA et SC au volume d'équilibre.

		VCA			Supercellule		
		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
$\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$	$x = 0.25$	131.0578	17.7649	25.4801	134.6850	18.5852	26.6918
	$x = 0.50$	125.7412	16.7503	24.2457	130.0415	17.5735	25.4610
	$x = 0.75$	122.3387	15.9400	23.2138	125.7865	16.6784	24.3260
$\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$	$x = 0.25$	118.1248	15.0098	21.9092	124.8468	16.3543	23.8224
	$x = 0.50$	107.4046	12.8520	18.8887	113.6595	14.07354	20.6854
	$x = 0.75$	100.8898	11.58430	17.0047	105.1149	12.4577	18.3204
$\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$	$x = 0.25$	110.61678	13.5068	19.8662	114.2180	14.3006	21.0415
	$x = 0.50$	104.4159	12.2858	18.0723	108.2122	13.1086	19.2246
	$x = 0.75$	99.9032	11.4148	16.7508	102.8700	12.0684	17.7344

$$\omega_{(AB_{1-x}C_x)} = x\omega^{AC} + (1-x)\omega^{AB} - bx(1-x) \quad (6.19)$$

les valeurs obtenues de b sont données dans le tableau 6.14.

TABLE 6.14: Paramètre de bowing b (en cm^{-1}) pour les points de haute symétrie Γ , X et L , dans la phase NaCl pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$, respectivement.

	Γ point		X point				L point			
	b_{TO}	b_{LO}	b_{TA}	b_{LA}	b_{TO}	b_{LO}	b_{TA}	b_{LA}	b_{TO}	b_{LO}
$\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$	37.6158	63.4816	4.7149	2.6471	43.7338	59.0998	1.7925	-32.2332	50.7422	105.814
$\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$	76.7266	143.539	25.8244	39.8489	87.2014	112.867	-13.5111	5.7319	131.796	173.709
$\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$	8.5767	20.9789	8.5518	16.758	9.3196	10.449	-10.6168	20.3802	27.3905	10.1922

Nos valeurs de la charge effective de Born, la constante diélectrique à haute fréquence ϵ_∞ et la constante diélectrique statique ϵ_0 de ces alliages sont représentées dans les figures 6.47 et 6.46. Rappelons aussi que la règle de la sommation acoustique a été respectée :

$$\sum Z^* = 0 \quad (6.20)$$

Ces valeurs obtenues sont fitées selon les équation suivantes :

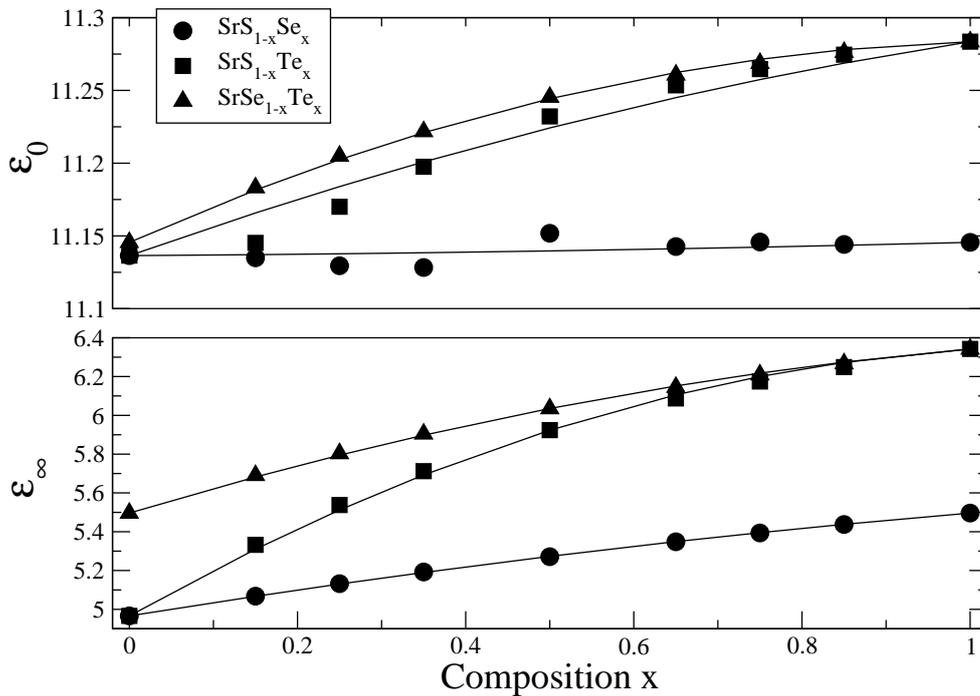


FIGURE 6.46: Dépendance en composition de constante diélectrique électronique et statique, ligne continue est l'ajustement quadratique.

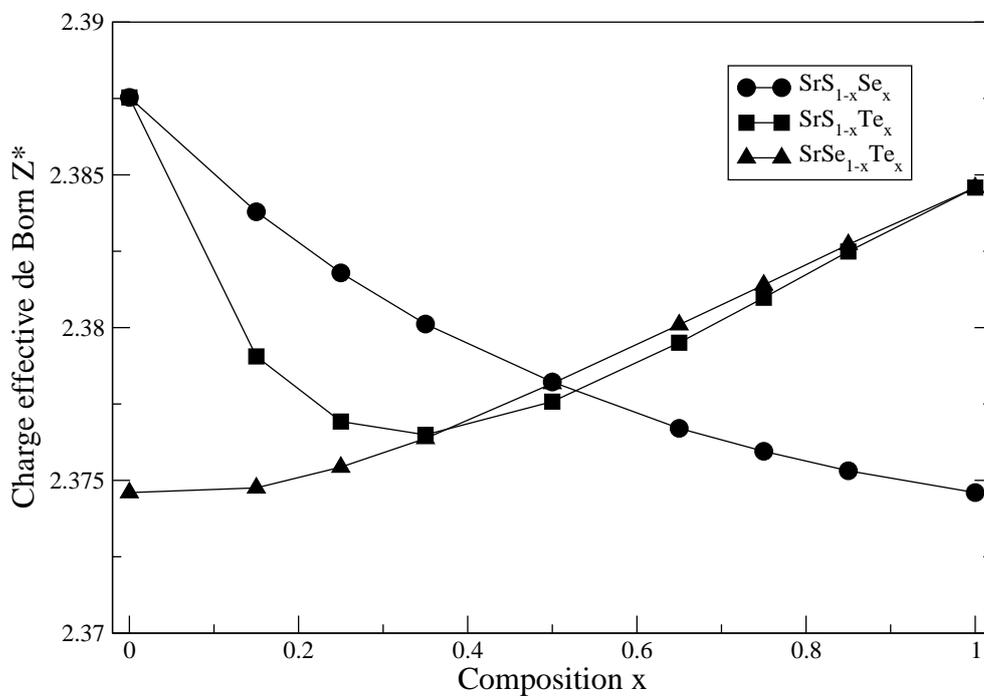


FIGURE 6.47: Dépendance en composition de la charge effective de Born.

$$Z^*(AB_{1-x}C_x) = xZ^{*AC} + (1-x)Z^{*AB} - b_{Z^*}x(1-x) \quad (6.21)$$

$$\epsilon_\infty(AB_{1-x}C_x) = x\epsilon_\infty^{*AC} + (1-x)\epsilon_\infty^{*AB} - b_{\epsilon_\infty}x(1-x) \quad (6.22)$$

$$\epsilon_0(AB_{1-x}C_x) = x\epsilon_0^{*AC} + (1-x)\epsilon_0^{*AB} - b_{\epsilon_0}x(1-x) \quad (6.23)$$

Donc, on trouve $b_{Z^*} = 0.0116$ pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $b_{Z^*} = 0.0364$ pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $b_{Z^*} = 0.0060$ pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Et les valeurs de bowing pour ϵ_∞ sont $b_{\epsilon_\infty} = -0.1679$ (-0.001 [77]) pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $b_{\epsilon_\infty} = -1.0774$ (0.396 [77]) pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $b_{\epsilon_\infty} = -0.4641$ (1.176 [77]) pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Les valeurs de bowing pour ϵ_0 sont $b_{\epsilon_0} = 0.0054$ pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $b_{\epsilon_0} = -0.0570$ pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $b_{\epsilon_0} = -0.1191$ pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Pour ces alliages, la constante diélectrique à haute fréquence et statique augmente avec l'augmentation de la composition (x). Par contre, la charge effective de Born pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$ diminue avec l'augmentation de la concentration de l'atome Se et pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ augmente avec l'augmentation de la composition (x) de Te. Pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$, la charge effective de Born diminue comme x change de 0 à 0.4 puis augmente quand x est dans l'intervall 0.4 à 1.

Les résultats obtenus pour la constante diélectrique optique sont présentés et comparés à d'autre résultats théoriques disponibles dans le tableau 6.15. On remarque à partir de ce tableau, que nos valeurs sont supérieures à les valeurs obtenues par S. Labidi et al. [77] utilisant la méthode FPLAPW+GGA.

TABLE 6.15: Constante diélectrique optique pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la structure NaCl, respectivement, pour différente concentration (x).

	SrS _{1-x} Se _x			SrS _{1-x} Te _x			SrSe _{1-x} Te _x		
	x = 0.25	x = 0.50	x = 0.75	x = 0.25	x = 0.50	x = 0.75	x = 0.25	x = 0.50	x = 0.75
Ce travail	5.1323	5.2712	5.3937	5.5377	5.9237	6.1745	5.8032	6.0348	6.2093
Ref. [77]	4.946	4.972	5.013	5.143	5.363	5.602	5.076	5.249	5.455

Les valeurs des fréquences de phonons au point Γ , la charge effective de Born Z^* , la constante diélectrique statique et électronique de SrS, SrSe et SrTe, comparées avec les autres valeurs théoriques et expérimentales sont données dans le tableau 6.16.

TABLE 6.16: Fréquence de phonon au point Γ (en cm^{-1}), la charge effective de Born, la fonction diélectrique statique et électronique pour SrS, SrSe et SrTe dans la phase B1.

Compounds	TO(Γ)	LO(Γ)	ϵ_0	ϵ_∞	Z^*
SrS	290.5779	194.0453	11.1364	4.9662	2.3875
Autres	277.50 ¹	173.28 ¹		4.62 ¹ , 4.915 ² , 5.20 ³	2.398 ¹
Expt	282 ⁴	185 ⁴		4.09 ⁵	
SrSe	193.1932	127.4966	11.1455	5.4961	2.3746
Autres	93.51 ¹	127.71 ¹		5.16 ¹ , 5.036 ² , 5.46 ³	2.395 ¹
Expt	201 ⁴	141 ⁴		4.33 ⁵	
SrTe	156.7381	110.7178	11.2835	6.3420	2.3845
Autres	156.64 ¹	110.43 ¹		5.92 ¹ , 5.036 ² , 6.32 ³	2.420 ¹
Expt				4.91 ⁵	

¹Ref. [81]. Pseudopotentiel+GGA.

²Ref. [77]. FP-LAPW+GGA.

³Ref. [30]. FP-LAPW+GGA.

⁴Données expérimentales de Ref. [28]

⁵Données expérimentales de Ref. [29]

CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, vibrationnelles, thermodynamiques et transition de phase des composés SrX (X=S, Se, Te et O) dans les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2), à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique, on a également étudié la pression de transition en fonction de la température. Nous avons aussi présenté une étude des propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles des alliages ternaires $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la phase B1, en fonction de la concentration (x) de l'atome Se(Te). Les résultats de nos calculs sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles. c'est rassurant, car, cet accord est une mesure de fiabilité pour des valeurs calculées dont nous ne disposons pas des données expérimentales sont absentes.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes dans le cadre de l'approximation GGA, pour SrS, SrSe et SrTe et l'approximation LDA pour SrO, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et sa réponse linéaire DFPT. Pour le traitement des alliages ternaires, nous avons combiné les méthodes (DFT, DFPT, PP-PW et LDA) avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) et nous avons aussi utilisé la méthode supercellule (SC) pour différentes concentrations x (x=0.25, 0.50 et 0.75) afin de contrôler la fiabilité des résultats obtenus par l'approximation VCA.

- Les résultats du paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité

B_0 dans les deux phases NaCl et CsCl, sont en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux.

- Sous l'effet de la pression ces composés se transforment à la phase CsCl (B2), les valeurs obtenues pour la pression de transition par l'approximation GGA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

- Les spectres des phonons sont calculés ainsi que les densités d'états des phonons correspondantes totales et partielles. L'étude des spectres nous a conduit à conclure que la phase B2 est dynamiquement instable à pression nulle et devient stable à haute pression, toutes les branches ont des valeurs positives. Par contre, la phase B1 est stable à pression nulle et instable à haute pression, car tous les spectres ont des fréquences négatives au point X .

- Nos résultats de la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique optique ϵ_∞ dans la phase B1 sont en bon accord comparativement avec les autres résultats expérimentaux et théoriques. Pour la phase B2, nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale ou théorique pour faire la comparaison. Nous avons trouvé que, la charge effective de Born et la constante diélectrique optique augmentent en fonction de la pression et cette augmentation est prononcée dans la phase B2.

- Avec l'approximation quasi-harmonique, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques en fonction de la pression et de la température, l'effet d'énergie du point zéro conduit à l'augmentation du paramètre de réseau et la diminution du module de compressibilité dans les deux phases.

- La dilatation thermique α , l'entropie S , la chaleur spécifique à volume constant C_V et le paramètre thermique de Grüneisen γ_T sont calculés, leurs valeurs augmentent en fonction de la température et diminuent en fonction de la pression, on note que C_V tend vers la valeur de Dulong et Petit à haute température. Par contre le module de compressibilité diminue en fonction de la température et augmente avec la pression.

- Nous avons calculé la pression de transition en fonction de la température, et nous avons tracé le diagramme de phase P-T, ce diagramme a une pente négative $\frac{dP}{dT} < 0$. Aussi, nous avons trouvé que, la pression de transition diminue quand on introduit

l'effet de l'énergie du point zéro.

- L'étude des propriétés structurales des alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et en particulier la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration (x) montre que le paramètre de réseau ne suit pas la loi de Vegard, et un grand écart a été observé pour $\text{SrS}_{1-x}\text{Te}_x$. Ces déviations ont été attribuées aux différences entre les paramètres de réseau des composés binaires parents constituant ces alliages. Le même comportement du module de compressibilité a été constaté pour ces alliages, une déviation par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD). De plus, un excellent accord a été remarqué entre nos valeurs du paramètre de maille et du module de compressibilité calculés avec les méthode VCA et la supercellule SC.

- Concernant les propriétés élastiques, nous avons calculé les constantes élastiques avec différentes concentrations (x) et nous concluons que pour n'importe quelle concentration x , ces alliages sont élastiquement stable. La variation des constantes élastiques est non linéaire, à savoir quadratique, en fonction de la concentration x , de plus les deux méthodes citées précédemment (VCA et SC) donnent des résultats similaires.

- Nous avons aussi étudié les fréquences des phonons aux points de haute symétrie Γ , X et L , elles diminuent quadratiquement avec la concentration x .

- La charge effective de Born, la constante diélectrique optique et la constante diélectrique statique sont calculées en fonction de la concentration (x), elles suivent une forme quadratique. On remarque aussi que, les constantes diélectriques statique et optique augmentent en fonction de la concentration (x) de l'atome Se(Te). La majorité des travaux menés dans cette thèse sont nouveaux et peuvent servir comme références.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Yu. Peter and M. Cardona, *Fundamental of semiconductors*, Springer-Verlage, Berlin (1999).
- [2] The abinit code is a common project of the Univrsité Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors, URL <http://www.abinit.org>.
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **1133** (1965) 140.
- [4] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côtè, T. Deutsch, L. Genoverse, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, J. W. Zwanziger, Comput. Phys. Commun. **180** (2009) 2582.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [6] M. Krack, Theor. Chem. Acc. **114** (2005) 1415.
- [7] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. L. Hutter, Phys. Rev. B **58** (1998) 3641.
- [8] <http://cvs.berlios.de/cgi-bin/viewcvs.cgi/cp2k/potentials/Goedecker/abinit/pbe>
- [9] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.
- [10] X. Gonze, Phys. Rev. B **55** (1997) 10337.
- [11] X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B **55** (1997) 10355.

- [12] X. Gonze, D.C. Allan and M. P. Teter, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3603.
- [13] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73** (2001) 515.
- [14] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, Phys. Rev. B **43** (1991) 7231.
- [15] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **30** (1994) 244.
- [16] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. A **91** (1985) 11.
- [17] I. B. Shameen Banu, M. Rajagopalan, B. Planivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. Low Temp. Phys. **112** (1998) 211.
- [18] F. Birch, J. Geophys. Res. **83** (1978) 1257.
- [19] R. Khenata, H. Baltache, M. R erat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs and B. Abbar, Physica. B **339** (2003) 208.
- [20] L.Y. Lu, J.J. Tan, O.U. Jia and X.R. Chen, Physica. B **399**(2007) 66.
- [21] H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **49**(1994) 15341.
- [22] H. G. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, Phys. Rev. B **32** (1985) 4066.
- [23] S. U ur. Mater. Sci. Eng. B **162** (2009) 116.
- [24] S. Labidi, H. Meradji, S. Gemid, M. Labidi and F El Haj Hassan, J. Phys. Condens. Matter **20** (2009)445213.
- [25] D. Varsheny, N. Kaurav, R. Kinge and R.K. Singh, Comput. Mater. Sci. **41** (2008) 529.
- [26] P. Cortona, Int. J. Quant. Chem. **99** (2004) 828.
- [27] [http ://www.pwscf.org](http://www.pwscf.org)
- [28] Y. Kaneko, K. Morimoto and T. Koda, J. Phys. Soc. Jap. **51** (1982) 2247.
- [29] M. E. Lines, Phys. Rev. B **41** (1990) 3372.
- [30] M. Dadsetani and A. Pourghazi, Phys. Rev. B **73** (2006) 195102
- [31] F. Kootstra, P. L. de Boeij et J. G. Snijders, Phys. Rev. B **62** (2000) 7071.

- [32] W. Y. Ching, F. Gan and M. Hung, Phys. Rev. B **52** (1995) 1596.
- [33] Y. X. Cui, H. A. Min, Y. Jie, H. Yong-Hao, P. Gang, G. Chun-Xiao, Z. Guang-Tian, Chin. Phys. Lett. **25** (2008) 1807.
- [34] C. Lee and X. Gonze, Phys. Rev. B **51**, 8610 (1995)
- [35] Y. Cheng, L.Y. Lu, O.H. Jia and Q.Q. Gou, Commun. Theor. Phys. **49** (2008) 1611.
- [36] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [37] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.
- [38] S. Geodecker, M. Teter and J. H. Hutter, Phys. Rev. B **54** (1996) 1703.
- [39] Y. D. Guo, X. L. Cheng, L. P. Zhou, Z. J. Liu and X. D. Yang, Physica. B **373** (2006) 334.
- [40] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar and B. Bouhafs, Physica. B **344** (2004) 334.
- [41] H. Zhang and M. S. T. Bukowinski, Phys. Rev. B **44** (1991) 2495.
- [42] O. Schütt, P. Pavone, W. Windl, K. Karch and D. Stranich, Phys. Rev. B **50** (1994) 3746.
- [43] G. Kalpana, B. Palanivel and M. Rajagopalan, Phys. Rev. B **52** (1995) 4.
- [44] Y. Sato and R. Jeanloz, J. Geophys. Res. **86** (1981) 11; J. Geophys. Res. **86** (1981) 773.
- [45] L. G. Liu and W. A. Bassett, J. Geophys. Res. **77** (1972) 4934.
- [46] R. Jeanloz, T. J. Ahrens, H. K. Mao and P. M. Bell, Science **206** (1979) 829.
- [47] J. F. Mammone, H. K. Mao and P. M. Bell, Geophys. Res. Lett. **8** (1981) 140.
- [48] K. H. Rieder, R. Migoni and B. Renker, Phys. Rev. B **12** (1975) 3374.
- [49] M. Galtier, A. Montaner et G. Vidal, J. Phys. Chem. Solids **33** (1972) 2295.
- [50] K. H. Rieder, B. A. Weinstein, M. Cardona and H. Bilz, Phys. Rev. B **8** (1973) 4780.

- [51] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli and S. Baroni, Phys. Rev. B **61** (2000)8793.
- [52] A. R. Oganov, J. G. Michael and D. G. Price, J. Chem. Phys. **118** (2003) 10174.
- [53] B. B. Karki and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **68** (2003) 224304.
- [54] M. J. L. Sangster and A. M. Stoncham, Philos. Mag. B **43** (1981) 597.
- [55] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials data*, springer (Eds.), 2005.
- [56] L. G. Liu and W. Bassett, J. Geophys. Res. **78** (1973) 8470.
- [57] A. Chizmeshya, F. M. Zimmermann, R.A. La Violette and G. H. Wolf, Phys. Rev. B **50** (1994) 15559.
- [58] A. Agnon and M. S. T. Bukowinski, Phys. Rev. B **41** (1990) 7755.
- [59] R. Ruppin, Solid State Communications **10** (1972) 1053.
- [60] E. H. P. Cordfunke, R. R. van der Laan and J. C. van Miltenburg, J. Phys. Chem. Solids **55** (1994) 77.
- [61] M. J. Mehl, R. J. Hemley and L. L. Boyer, Phys. Rev. B **33** (1986) 8685.
- [62] P. Bhardwaj, S. Singh, N.K. Gaur, J. Mol. Struct : THEOCHEM **897** (2009) 95.
- [63] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka and G. Shiomoka, App. Surf. Sci. **66** (1992) 515.
- [64] T. Muto, Sci. Pap, Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.) **34**, 377 (1938)
- [65] L. Nordheim, Ann. Phys. (Leipzig). **9**, 607 (1931).
- [66] L. Bellaïche and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **61** (2000) 7877.
- [67] K. Bouamama, K. Daoud and K. Kassali, Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. **13** (2005) 1153.
- [68] K. Bouamama and P. Djemia, Moder. Physi. Lett. B **21** (2007) 249.
- [69] K. Bouamama, P. Djemia, N. Iebga and K. Kassali, Semicond. Sci. Technol. **24** (2009) 045005.

- [70] K. Bouamama, P. Djemia, K. Daoud and S. M. Chérif, *Comput. Mater. Sci.* **47** (2009) 308.
- [71] K. Georg, H. Madsen, K. Schwarz, P. Belaha and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 125212.
- [72] N. Shintkov, P. Desjardins and R. A. Masut, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 195303.
- [73] K. Kassali and N. Bouarissa, *Matr. Chem. Phys.* **76** (2002) 255.
- [74] H. J. Xiang, Li Zhenyu, J. Yang, J. G. Hou and Q. Zhu, *Phys. Rev. B.* **70** (2004) 212504.
- [75] N. J. Ramer and A. M. Rappe, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) R743.
- [76] O. De la Peña–Seaman, R. de Coss, R. Heid and K.–P. Bohnen, *Phys. Rev. B.* **76** (2007) 174205.
- [77] S. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. Labidi and F. EL Haj. Hassan, *J. Phys : Condens. Mater.* **20** (2008) 445213.
- [78] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. EL Haj. Hassan, *Chinese journal of physics.* **48** (2010) 126.
- [79] Xiao-ling Zhu, Hong Zhang, Gang Chen and Xin–Lu Cheng, *Phys. Status. Solidi B* **248** (2011) 2864.
- [80] G. Stenuit and S. Fahy, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 35201.
- [81] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse and A. Mellouki, *Comput. Matar. Sci.* **50** (2011) 1701.