

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Etude des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn et GeSn

Option : Physique de la matière condensée

Par

Mr Souadkia Mourad

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Pr. B. BENNECER

Devant le jury:

Président:	A. BOUFELFEL	Prof. Université de Guelma
Encadreur:	B. BENNECER	Prof. Université de Guelma
Examineurs:	H. MERADJI	M. C. Université d'Annaba
	S. DJEROUD	M. C. Université de Guelma
Invités :	B. ELLAGOUNE	C. C. Université de Guelma
	F. KALARASSE	M. A. Université de Guelma

Je dédie ce mémoire

À mes très chers parents

À mon conjoint

À mon fils Abd Ennour et mes filles Amina et Hanane

À mes frères et sœurs

*À tous ceux qui ont apporté leur contribution pour la réalisation
de ce mémoire*

Abstract:

We present first principles studies of the vibrational and thermodynamic properties of the compounds SiGe, SiSn and GeSn of the group IV-IV which crystallize in a zinc-blende structure. The resolution of the Kohn-Sham equations is carried out using the plane-wave pseudopotential method (PP-PW). The exchange and correlation potential is evaluated using the local density approximation (LDA). The structural parameters and the elastic constants are calculated. The obtained phonon spectra and the corresponding density of states (DOS) for the studied compounds show that the longitudinal acoustic phonon branch LA and the transverse optical one TO are separated by a gap. The Born effective charges are also calculated satisfy the acoustic sum rule. The static and electronic dielectric constants are calculated and they have almost the same value. The thermodynamic functions are also evaluated in function of the temperature.

Résumé :

Nous présentons une étude de premiers principes des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés SiGe, SiSn et GeSn du groupe IV-IV qui se cristallisent dans une structure zinc blende. La résolution des équations de Kohn-Sham est faite par la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes (PP-PW). Le terme du potentiel d'échange et de corrélation est évalué par l'approximation de la densité locale (LDA). Les paramètres structuraux et les constantes élastiques sont calculés. Les spectres des phonons obtenus ainsi que la densité de phonon DOS montrent que les trois composés ont un gap entre la branche acoustique longitudinale (LA) et la branche optique transversal (TO). Les charges effectives de Born sont calculées pour ces composés et elles satisfont la règle de sommation acoustique. Les constantes diélectriques statiques et optiques sont calculés et sont presque identiques. Les fonctions thermodynamiques sont aussi évaluées en fonction de la température.

ملخص:

في هذه الرسالة قمنا بدراسة الخواص الاهتزازية والترموديناميكية للمركبات $GeSn$, $SiSn$ و $SiGe$ من المجموعة IV-IV التي تتبلور على الشكل البلوري لزنك بلاند (Zinc blende). حيث قمنا بحل معادلات كوهن و شام بطريقة شبه الكمونيات و الأمواج المستوية (the plane-wave pseudopotential). فرق كمون الترابط و التبادل (exchange and correlation) استعمل في اطار تقريب الكثافة المحلية (LDA). قمنا بحساب الخواص البنيوية وثوابت المرونة وكذلك طيف الفونونات و كثافة الحالات للفونونات حيث تظهر وجود فاصل بين المستوي الصوتي الطولي (LA) و المستوي الضوئي العرضي (TO). كما قمنا بحساب الشحنة الفعالة ليورن واستنتاج قاعدة الجمع الصوتي (Acoustic Sum Rule) كذلك أيضا قمنا بحساب ثابت العزل الساكن و ثابت العزل الضوئي وايضا بحساب الدوال الترموديناميكية و المتمثلة في السعة الحرارية، الانتروبي و الطاقة الداخلية و الطاقة الحرة بدلالة درجة الحرارة.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	5
1-1 Introduction	5
1-2 Approche abinitio	5
1-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	8
1-4 Approximation de la densité local LDA	10
1-5 Approximation du Gradient Généralisé GGA	11
1-6 Procédure de résolution des équations de Khon-Sham	11
2 Ondes planes et Pseudopotentiels	13
2-1 Introduction	13
2-2 Choix de la base pour les fonctions d'onde	13
2-3 Les Pseudopotentiels	14
2-3-1 Introduction	14
2-3-2 La construction de Philips-Kleinman	15
2-3-3 Le pseudo potentiel à norme conservée	16
2-3-4 La norme conservée avec des ondes planes	18
2-3-5 La transformation de Kleinman Bylander	19
2-3-6 Les Pseudo potentiels de Troullier-Martins.....	20
2-3-7 Procédure de génération d'un pseudopotentiel de Troullier-Martins.....	21
2-3-8 Les pseudopotentiels de Vanderbilt (<i>ultra soft</i>).....	23
2-4 Le code Abinit	25
3 La Dynamique du réseau et Les propriétés Thermodynamiques.....	27
3-1 Introduction.....	27
3-2 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel	27
3-3 Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base	31

3-4	Les constantes des forces et la dynamique du réseau.....	35
3-5	Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité DFPT.....	38
3-6	Les semi conducteurs polaires.....	40
3-6-1	Calcul du tenseur diélectrique	41
3-6-2	Calcul des charges effectives de Born.....	44
3-7	Propriétés Thermodynamiques.....	45
3-7-1	Calcul abinitio des grandeurs thermodynamiques.....	47
4	Résultats et discussions	49
	Conclusion	66
	Bibliographie	67

Introduction Générale

Le but de ce qu'on nomme les sciences physiques est avant tout de découvrir et comprendre le monde qui nous entoure et dans lequel nous vivons. Il s'agit des méthodes de recherche qui consistent à analyser ce que nous observons avec les moyens mathématiques dont nous disposons (mise en équation) et à prévoir de nouveaux résultats grâce à cette analyse. Le corollaire de cette étude du monde physique est la possibilité de créer de nouveaux systèmes physiques à l'usage de l'homme, ce qu'on appelle la Technologie.

À la suite de l'invention du transistor par Bardeen, Brattain et Shokley en 1948, les semi-conducteurs sont devenus les matériaux les plus étudiés de la physique du solide, aussi on a beaucoup progressé dans la connaissance 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 Si et Ge, les semi-conducteurs du groupe III-V (InSb, InAs, et leurs alliages), l'élément II-VI ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) [1,2] et les éléments des groupes IV-VI (SnX, PbX, avec X=S, Se, Te) [3,4] et IV-IV (SiGe, SiSn, GeSn) [5]. Ils possèdent des propriétés électroniques et optiques spéciales et avantageuses pour des applications technologiques à savoir : la détection et l'émission des radiations infrarouge (IR), associés aux transitions optiques inter bandes, ainsi que l'amplification de la lumière par l'émission stimulée des radiations (LASER). De plus leur utilité dans l'industrie des circuits et composants électroniques à semi-conducteurs dans les domaines suivants :

- Informatiques
- Télécommunications (spatiales et terrestres)
- Traitement de l'information
- Automatique

L'outil de base qui sert de « guide » à la technologie des semi conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prévoir le comportement des matériaux là où l'expérience réelle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimal.

Parmi ces méthodes [6,7] qui ont été développées pour ce but, on cite la méthode des liaisons fortes, méthode des ondes planes augmentées (A.P.W), la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W), la méthode du pseudo potentiel (P.M).

Ces méthodes *ab-initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, sont à ces jours des outils bien établis pour étudier les propriétés structurales et vibrationnelles des matériaux. La méthode du pseudopotentiel et les ondes planes (PW+PP) a donné des bons résultats avec une grande précision, le calcul du spectre des phonons des semi conducteurs est fiable et tout à fait en conformité avec l'extension de la (DFT). Récemment, une approche perturbative très efficace a été mis au point : La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Cette approche permet d'obtenir la matrice dynamique avec un effort de calcul comparable à celui dans un système non perturbé et aussi ces techniques ont été appliquées avec succès aux centre de la zone de phonon pour les semi conducteurs élémentaires et binaires et elles ont permis d'obtenir les spectres de dispersion des phonons en bon accord avec les données obtenues par les expériences de diffraction des neutrons. L'intérêt des spectres des phonons n'est pas relié seulement aux propriétés des matériaux purs mais aussi contribue aux calculs approximatifs pour les systèmes complexes tels que les alliages, les superréseaux et d'autres microstructures quantiques. Les propriétés vibrationnelles de ces derniers attirent beaucoup d'attention d'une part à cause de leur intérêt fondamental, et comme un outil prometteur pour la caractérisation de ces nouveaux matériaux.

Dans ce travail nous présentons une étude de premiers principes (*ab-initio*) [8,9] des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composées SiGe, SiSn et GeSn du groupe IV-IV dont la structure est celle de zinc-blende [6].

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur les semi conducteurs de la colonne IV [5,10,11], les éléments Si et Ge grâce à leur simplicité et à leur importance technologique occupent un rôle principale en physique des semi conducteurs. Ces matériaux (Si, Ge, Sn) à structure tétraédrique cristallisent dans la structure diamant.

On peut donc espérer que la combinaison de ces éléments, en alliage [12,13,14] ou en proportion stœchiométrique [5], donnera naissance à de nouveaux matériaux avec des propriétés intéressantes, tant sur le plan mécanique que sur le plan électronique.

Les propriétés optiques de SiSn et GeSn ont été calculé à l'aide de la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) [5] ainsi que la structure des bandes [15]. La méthode FP-LAPW avec les approximations LDA et GGA a été utilisée par M. Sahnoun et al. [16] pour étudier les propriétés optiques de GeC, SnC et GeSn sous la pression hydrostatique. Les coefficients optiques non-linéaires et électro-optiques des alliages du groupe IV ont été calculé par R. A. Soref [17]. D'autres propriétés des bandes ont fait l'objet d'étude par d'autres auteurs [18,19,20,21]. Deibuk et al. [22] ont calculés par la simulation moléculaire-dynamique l'effet de la contrainte sur les propriétés thermodynamiques des films minces de Ge-Si, Ge-Sn, Si-Sn, Si-C.

Malgré l'importance technologique de ces matériaux, il y a peu d'information concernant les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques.

Ce travail a été effectué par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PW-PP) basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Le terme d'échange et de corrélation est évalué par l'approximation de la densité locale (LDA).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous donnons un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le deuxième chapitre est consacré à la méthode du pseudopotentiel avec une description du code Abinit. Dans le troisième chapitre la description de la

dynamique des réseaux et ainsi que les expressions des grandeurs thermodynamiques (la chaleur spécifique C_v , l'entropie S , l'énergie interne ΔE , l'énergie libre ΔF). Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations. Finalement d'une conclusion est déduite.

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité

1-1 Introduction

Il existe différentes méthodes pour comprendre les propriétés physiques des matériaux : Les méthodes *empiriques* qui sont basées sur les expériences. Les méthodes *semi empiriques* qui utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour comprendre d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement. Les méthodes *de premiers principes* qui utilisent comme entrée uniquement les numéros atomiques des éléments constitutifs du composé et sa structure. Ces méthodes de premiers principes sont connues comme des calculs *abinitio* [8,9], dans la majorité de ces abinitio est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui stipule que la connaissance de la densité électronique permet de déterminer les propriétés de l'état fondamentale. *Thomas* [23] *Fermi*, *Slater* et *Gaspar* [24] sont les premiers qui introduit la densité électronique dans leurs calculs après leurs travaux la DFT a été relancé de nouveau par *Hohenberg-Kohn* [8] et *Kohn-Sham* [9]. Dans la suite de ce chapitre on utilise les unités atomiques $e=\hbar=m_e=1$

1-2 Approche abinitio

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H\psi(\{R_n\}, \{r_e\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{R_n\}, \{r_e\}, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

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

$$H = T_e(p) + V_{e,e}(r) + V_{e,n}(r, R) + T_n(P) + V_{n,n}(R) \quad (1.2)$$

avec :

T_e : Terme d'énergie cinétique des électrons.

$V_{e,e}$: Terme d'interaction électrons – électrons

$V_{e,n}$: Terme d'interaction électrons – noyaux

T_n : Terme d'énergie cinétique des noyaux

$V_{n,n}$: Terme d'interaction noyaux – noyaux

p : Vecteur des 3N moments électroniques

r : Vecteur des 3N positions électroniques.

R : Vecteur des 3n positions des noyaux.

P : Vecteur des 3n moments des noyaux

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. La résolution de l'équation (1.1) est très difficile car elle comporte un grand nombre de degrés 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 accessible. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi(\{R_n\}, \{r_e\}) = E(\{R_n\}, \{r_e\}) \quad (1.3)$$

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

D'autre part, comme les noyaux sont lourds que les électrons $\left(\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}\right)$, alors on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux donc les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très

courts devant les temps caractéristiques les mouvements ioniques et ceci représente l'approximation de **Born-Oppenheimer**. On écrit alors la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\psi(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \quad (1.4)$$

où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(r, R)$ la fonction d'onde des électrons avec les atomes fixés dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \varphi(r, R) = E(R) \varphi(r, R) \quad (1.5)$$

$$[T_n + E(R)] \chi(R) = E \chi(R) \quad (1.6)$$

où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux dite de Born-Oppenheimer. Cette approximation est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

Mais l'équation de Schrödinger reste encore très complexe et n'admet pas de solutions analytiques que pour des cas très simples. La difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations. En 1928, **Hartree** a proposé une approximation [25] qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évolua dans le champ créé par tous les autres électrons. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles :

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \dots \dots \varphi_N(r_N) \quad (1.7)$$

En 1930, **Fock** [26] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.7) ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. Le défaut est corrigé en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [27] formé par les fonctions d'onde monoélectroniques qui antisymétrique par rapport à l'échange. On obtient ainsi les équations de **Hartree-Fock** :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \varphi_i \right] \varphi_i(r) + V_{exch} \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i \quad (1.8)$$

où $V_{exch} \varphi_i(r)$ est le terme non-local d'échange ajouté :

$$V_{exch} \varphi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i^*(r')}{|r - r'|} \varphi_j(r) \quad (1.9)$$

Le système d'équations (1.8) se résout d'une manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'ondes. Malgré que cette approximation de Hartree-Fock introduise le terme d'échange, la cohésion reste toujours sous-estimée, à ce moment on peut définir l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie obtenue par l'approximation de Hartree-Fock.

1-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La DFT s'est donnée pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par **Hohenberg** et **Kohn** [8] :

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 $\rho(r)$ et elle s'écrit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (1.10)$$

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

2- La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $\rho(r)$ quand la densité atteint sa valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (1.11)$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application direct en pratique car la forme de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations. La plus répandue est celle de **Kohn-Sham** [9] dans cette approximation le système réel peut être représenté par un système auxiliaire d'électrons non-interagissant de même densité de charge $\rho(r)$. En particulier quand la force de l'interaction électron-électron disparaît, $F[\rho(r)]$ s'écrit:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.12)$$

où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique de l'état fondamental d'un système d'électrons sans interaction et $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie de Hartree :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho'(r')}{|r - r'|} drdr' \quad (1.13)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est connue comme l'énergie d'échange-corrélation du système réel et elle est aussi une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, dont l'expression exacte n'est pas connue.

Alors la détermination de l'état fondamental du système revient à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de **Kohn-Sham**

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \epsilon_i\varphi_i(r) \quad (1.14)$$

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.15)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.16)$$

où :

- Les φ_i sont les états à une seule particule.
- $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.
- $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

L'équation (1.14) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule, où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.15). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

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

1-4 Approximation de la Densité Locale (LDA) :

En 1965, Kohn et Sham [9] proposaient cette approximation. Elle est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange et de corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantique et variationnels [28] c'est une approximation assez radicale, car elle consiste à utiliser directement ce résultat en tant que densité d'énergie dans le cas général, 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 $\rho(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) d^3r \quad (1.17)$$

où $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique, comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [29] ou encore de Perdew et Zunger [30]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

1-5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en \mathbf{r} , c'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f qui dépend de la densité en \mathbf{r} , et du gradient de la densité en \mathbf{r} :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) d^3r \quad (1.18)$$

Comme pour la LDA, en GGA f doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs et de même qu'il existe différentes formes de ϵ_{xc}^{hom} en LDA, il existe différentes paramétrisations de la fonction f en GGA [31,32].

1-6 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de façon auto-cohérente (*Self consistent Field*). La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure 1-1. On commence par construire une densité de charge de départ ρ_{in} , à partir de cette densité ρ_{in} on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (équation (1.14)), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales φ_i de Kohn-Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (équation (1.16)). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes, on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de le faire comme suit :

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n \quad (1.19)$$

où n représente la $n^{ème}$ itération, α est un paramètre de mixage, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure de converge quand la différence $\rho_{out} - \rho_{in}$ est inférieure à la précision imposée. La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

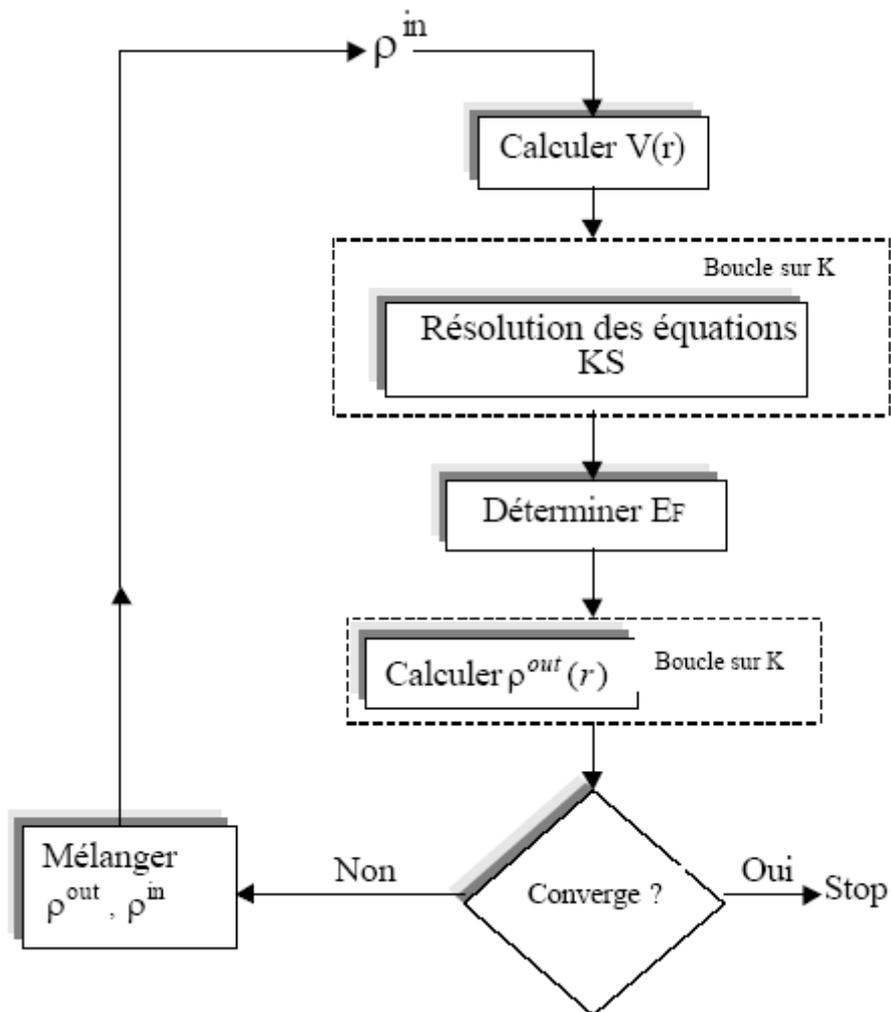


Figure 1-1 *Shéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.*

Chapitre 2

Ondes planes et pseudopotentiels

2-1 Introduction

Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale du système dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution self consistante des équations de Kohn-Sham, la procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde qui serviront à développer les fonctions propres de l'hamiltonien, lors de la résolution du système d'équations. Les différents choix possible de ce potentiel et de cette base ont donné naissance à une multitude de méthodes différentes, qui peuvent être traités selon deux approches :

- Soit par un calcul atomique séparé qui est connu comme méthode « tous électrons ».
- Soit par la méthode du pseudopotentiel qui introduit le potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence.

2-2 Choix de la base pour les fonctions d'onde

Dans le domaine de la DFT, les ondes planes associées à des conditions aux limites périodiques, sont très répondues car elles sont représentées par les fonctions d'onde de Bloch La décompositions en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'ondes à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_n(K, r) = \sum_G C_n(K, G) e^{i(K+G)r} \quad , \quad n = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

où G représente un vecteur dans l'espace réciproque et K un vecteur de la zone de Brillouin. La taille de la base d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes électroniques est déterminée par un **cutoff** ou énergie de coupure qui représente l'énergie cinétique maximale (E_{cut}), elle limite le nombre d'onde employé.

$$\frac{\hbar^2}{2m}(K + G)^2 \leq E_{cut} \quad (2.2)$$

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} on doit donc déterminer un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

2-3 Les Pseudopotentiels

2-3-1 Introduction

Pour un atome, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues facilement parce que la densité de charge a une symétrie sphérique, donc on a affaire à un problème à une dimension, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation sont calculés itérativement sous une forme auto-cohérente. Mais le problème devient très compliqué pour un ensemble d'atomes à trois dimensions, dans l'étude du système {noyau + électrons}. On peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur, les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, elles sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. Par contre, les orbitales de valences sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau, ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite en 1934 par Fermi [33] est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. Le système que l'on traite à

présent n'est plus le système {noyau nu + électron } mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence } = { « ions » + électrons de valence }, on cherche donc à remplacer un potentiel électrons–noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur .

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c ces fonctions d'ondes propres appelées pseudofonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmique) que les fonctions d'ondes réelles.

En leur exige d'avoir la plus grande transférabilité possible pour obtenir une bonne construction du pseudopotentiel, c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de configuration, c'est-à-dire dans les environnements thermodynamique différents.

2-3-2 La construction de Philips-Kleinman

La théorie du pseudopotentiel a débuté comme une extension de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [34], dans laquelle les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base consistante d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur φ_c .

$$\phi_{OPW}(K + G) = \phi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha c} \langle \varphi_c | \phi_{PW}(K + G) \rangle \varphi_c \quad (2.3)$$

où ϕ_{PW} est une onde plane, ϕ_{OPW} est l'OPW correspondante, la somme est sur tous les états du cœur et les atomes, ainsi l'atome d'indice φ_c a été supprimé.

Un pseudopotentiel en relation avec ce qu'on venait d'écrire peut être construit de la façon suivante :

Considérons H comme étant l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du cœur et de valence φ_c et φ_v respectivement. Maintenant considérons les pseudo-états :

$$\varphi_v^{ps} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc} \varphi_c \quad (2.4)$$

avec $a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{ps} \rangle$.

Appliquons H , nous obtenons

$$H|\varphi_v^{ps}\rangle = \epsilon_v |\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} |\varphi_c\rangle \quad (2.5)$$

$$= \epsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} (\epsilon_c - \epsilon_v) |\varphi_c\rangle \quad (2.6)$$

où ϵ_c et ϵ_v sont respectivement les valeurs propres de cœur de valence. Ainsi, en utilisant la définition de a_{vc} ,

$$\left[H + \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] \varphi_v^{ps} = \epsilon_v^{ps} \varphi_v^{ps} \quad (2.7)$$

Les pseudo-état satisfont donc l'équation de Schrödinger avec la nouvelle forme du potentiel :

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (2.8)$$

où V^R diffère du terme d'un potentiel normal du fait que c'est une énergie dépendante de ϵ_v . L'addition de V^R au potentiel original V , contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman [35], V^{PK} .

$$V^{PK} = V + V^R \quad (2.9)$$

A l'extérieur de la région du cœur, V^{PK} devient égal à V puisque les fonctions d'onde du cœur disparaissent. Ainsi, il y a quelques valeurs du rayon r_c autour d'un atome pour lesquels la contribution de ce même atome à V^R est négligeable. De plus, la construction est linéaire dans le sens qu'il y a une contribution additive séparée et indépendante de la part de chaque atome α . Ceci est important puisque la contribution répulsive est additive dans le cœur. Le pseudopotentiel est

généralement plus faible que le potentiel d'origine, donnant une convergence satisfaisante du développement en ondes planes des pseudofonctions d'ondes.

2-3-3 Le Pseudopotentiel à norme conservée

L'efficacité et la sophistication des pseudopotentiels se sont développées considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été motivée en vue des buts suivants :

- 1- Décrire les pseudofonctions d'ondes par un nombre fini d'ondes planes avec lesquelles la convergence peut être atteinte.
- 2- Augmenter leur transférabilité (cela signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec exactitude).
- 3- Reproduire par le pseudodensité de charge (la densité de charge construite en utilisant les pseudofonctions d'ondes) la densité de charge de valence aussi exactement que possible.

Le concept de la norme conservée [36,37] a permis la réconciliation du conflit de ces deux buts. Avec les pseudopotentiels à norme conservée, les pseudofonctions d'onde (et potentiel) sont construites de façon à être égales aux fonctions d'ondes de valence exactes (et potentiel) en dehors d'un certain rayon du cœur, r_c . A l'intérieur de r_c , les pseudofonctions d'onde, φ^{PS} , diffèrent des vraies fonctions d'ondes, φ , mais la norme est contrainte d'être la même. Ceci se traduit par :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (2.10)$$

où les fonctions d'onde se rapportent aux références atomiques et où la symétrie sphérique est imposée. Bien sur, la fonction d'onde et la valeur propre sont différentes pour les différents moments l .

Une mesure de la transférabilité est conditionnée par les dérivées logarithmique à r_c des fonctions d'ondes à tous électrons et par les pseudofonctions d'onde, φ et φ^{PS} respectivement. L'égalité imposée pour $r \geq r_c$ assure que les dérivées logarithmiques pour $r = r_c$ sont aussi égales pour la configuration atomique originale :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (2.11)$$

La transférabilité est alors définie pour la rangée de l'énergie E pour laquelle l'équation précédente est prise. Cependant, en utilisant le théorème de Green [38] nous avons :

$$\frac{-\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E) \varphi(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E) \quad (2.12)$$

Cette méthode a été établie par Hamann en 1979 [39] et affinée par Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS) en 1982 [40]. Ces derniers calculent les pseudopotentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique. En 1980, Kerker [41] présente une autre approche qui donne des pseudopotentiels de qualité comparable. Cette approche donne de simple représentation analytique des pseudofonctions d'onde à l'intérieur du rayon r_c .

La méthode de calcul de BHS a été très efficace, car elle a séparé les calculs *abinitio* de la génération des pseudopotentiels. Les relations de BHS et Kerker ont été modifiées pour améliorer les pseudopotentiels résultants, en termes de transférabilité et d'efficacité (Vanderbilt [42], Shirley et al. [43], Rappe et al. [44], Troullier-Martins [45], Kresse et al. [46]). Fondamentalement, ces modifications exploitent la flexibilité du choix de la pseudofonction d'onde donc du bon pseudopotentiel.

2-3-4 La norme conservée avec des ondes planes

Le pseudopotentiel de type BHS [40] relatif à la forme semi-local est décrit pour chaque valeur de l , par

$$V^{PS} = \sum_l V_l^{PS} \hat{P}_l \quad (2.13)$$

où \hat{P} est l'opérateur de projection du moment angulaire et où la sommation est faite sur toutes les valeurs de l . Le potentiel V_l^{PS} converge rapidement quand l augmente dans ce cas on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$V^{PS} = V^{LOG}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \widetilde{V}_l^{PS} \hat{P} \quad (2.14)$$

où V^{LOG} est un potentiel local et l_{max} a typiquement pour valeur 1 ou 2. Les contributions des éléments matriciels des composantes semi-locales du pseudo potentiel sont :

$$\frac{1}{\Omega} \int dr e^{-i(K+G)r} V_l^{PS}(r) \hat{P}_l e^{i(K+G')r} = \frac{2l+1}{\Omega} 4\pi P_l(\cos \gamma) \int dr r^2 V_l^{PS}(r) J_l(|K+G|r) J_l(|K+G'|r) \quad (2.15)$$

où :

$$\cos \gamma = \frac{(K+G)(K+G')}{|K+G||K+G'|} \quad (2.16)$$

Les P_l sont les polynômes de Legendre. Pour des raisons de simplicité, l'origine est prise au centre des atomes (le facteur de structure est introduit si l'atome est déplacé de son origine). Les éléments matriciels ne dépendent pas de la différence $G - G' = (K+G) - (K+G')$ mais aussi de l'énergie. Ainsi, pour n ondes planes, on aura $n(n+1)/2$ termes à calculer. Le nombre d'ondes planes est proportionnel au volume de la cellule et au nombre d'atomes pris séparément dans les éléments matriciels.

2-3-5 La Transformation de Kleinman Bylander

Le problème principal avec la forme semi-locale est que les calculs deviennent vite trop lourds du point de vue informatique, En 1982, Kleinman et Bylander (KB) [47] développaient une transformation qui permet de modifier la fonction locale V^K :

$$\sum_l V_l^{PS}(r) \hat{P}_l = V^K(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (2.17)$$

où l'opérateur de projection est exprimé en fonction des harmoniques sphériques et $\delta V = V^K + V_l^{PS}$ la non localité de V^{NL} est remplacée par un terme semi-local V^{SL} , tel que

$$V^{NL} = \sum_{lm} \frac{|\delta V_l \varphi_{lm}^{PS}\rangle \langle \varphi_{lm}^{PS} \delta V_l|}{\langle \varphi_{lm}^{PS} | \delta V_l | \varphi_{lm}^{PS} \rangle} \quad (2.18)$$

où φ_l^{PS} est la pseudofonction d'onde incluant la dépendance angulaire pour l'état de référence, avec le choix

$$V_l^{NL} |\varphi_l^{PS}\rangle = V_l^{SL} |\varphi_l^{PS}\rangle \quad (2.19)$$

Avec cette forme, les éléments matriciels deviennent très simples à manipuler, car :

$$\langle G | V | G' \rangle = \sum_j \langle G | V_j \rangle \langle V_j | G' \rangle \quad (2.20)$$

et

$$V = \sum_j |V_j\rangle \langle V_j| \quad (2.14)$$

Grâce à cette forme de pseudopotentiel de KB, les éléments matriciels $\langle G | V_j \rangle$ sont rapidement calculés, ainsi le temps de calcul diminue rapidement pour évaluer les nombreuses intégrales.

2-3-6 Les Pseudopotentiels de Troullier-Martins

La méthode de Troullier-Martins [45] consiste à paramétriser des pseudopotentiels à norme conservées, elle impose des contraintes supplémentaires. Les pseudo-fonctions, pour chaque moment orbital l , ont la forme suivante dans la région du cœur :

$$\varphi_l^{PS}(r) = r^{l+1}e^{p(r)} \quad (2.22)$$

avec

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12} \quad (2.23)$$

Les sept coefficients c_n du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir de :

- La conservation de la norme.
- L'égalité des fonctions d'ondes de valence et des pseudofonctions d'ondes, ainsi que de leur quatre premières dérivée pour $r = r_c$
- L'annulation de la dérivée première des pseudofonctions d'ondes pour $r = 0$.

Cette approche est destinée à obtenir des pseudopotentiels bien lisse.

2-3-7 Procédure de génération d'un pseudopotentiel de Troullier-Martins

La méthode de génération d'un pseudopotentiel de Troullier-Martins est décrite sur la **figure 2-1**. À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, on effectue des calculs à tous électrons par une procédure auto cohérente. On obtient alors les valeurs propres AE (calcul à tous électrons) de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier-Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie à l'aide de critère de convergence que :

- Les pseudo-fonctions d'ondes des états de valence sont bien égales aux fonctions d'ondes AE des états de valence au-delà du rayon de coupure choisi.
- Les pseudo-valeurs propres sont égales aux valeurs propres AE des états de valence.

Si ces deux conditions sont vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à tester.

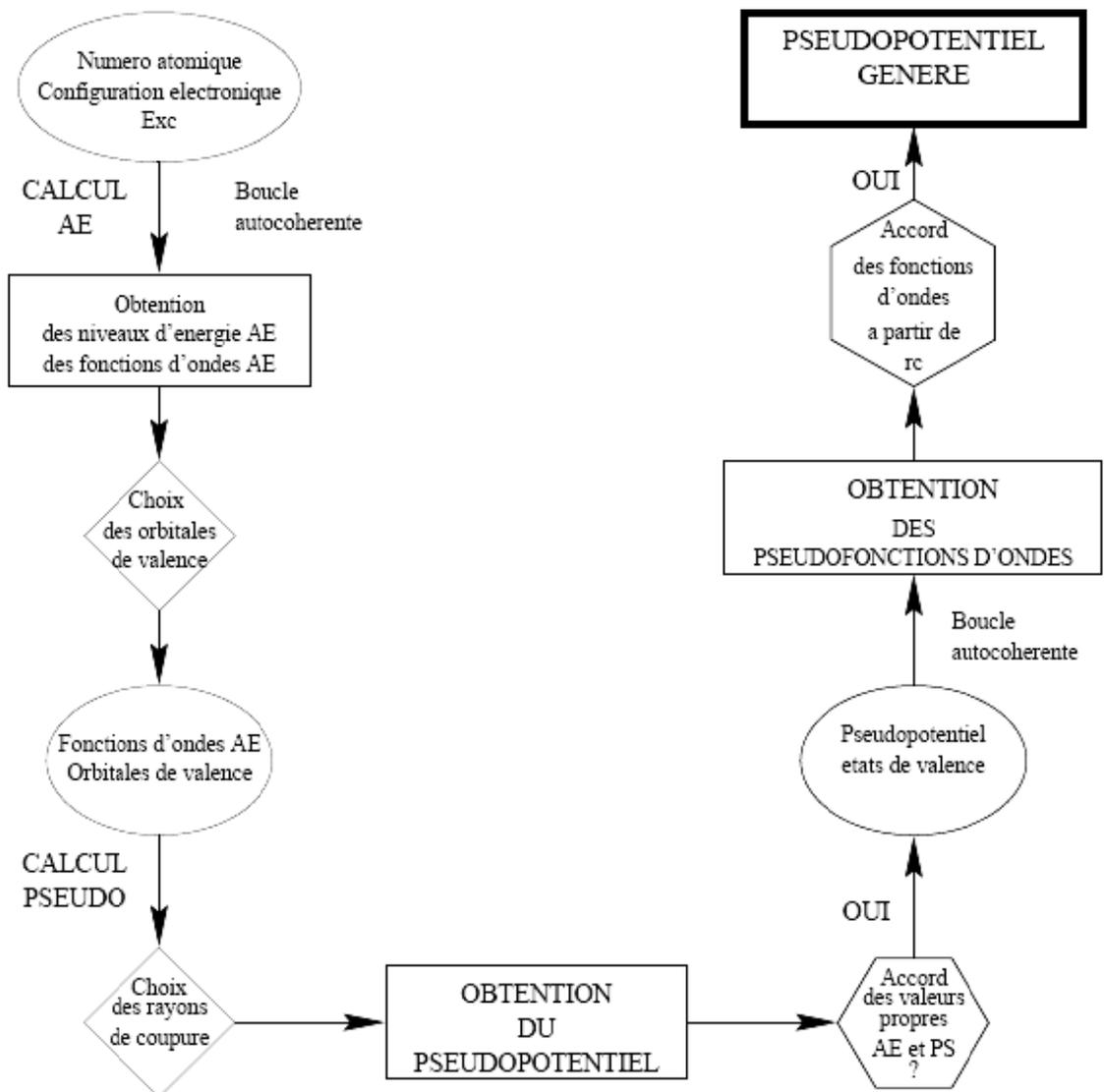


Figure 2-1 Méthodes de génération d'un pseudopotential de Troullier-Martins

2-3-8 Les pseudopotentiels de Vanderbilt (*ultra soft*)

Vanderbilt, En 1990 [48] a construit une nouvelle classe des pseudopotentiels dans lesquels les pseudofonctions d'ondes peuvent être arbitrairement lisse dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d' « *ultra soft* ». Ce changement a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, cette opération est assurée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par une condition généralisée :

$$\langle \varphi_i | S(\{R_I\}) | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.24)$$

où la matrice S dépend des positions des atomes et s'exprime de la manière suivante :

$$S(\{R_I\}) = I + \sum_{nm,l} q_{nm} |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (2.25)$$

avec

$$q_{nm} = \int dr Q_{nm}(r) \quad (2.26)$$

où I représente la matrice identité, les β_n^l se composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction radiale qui s'annule hors de la région du cœur les indices n et m courent sur le nombre total de ces fonctions, les fonctions $Q_{nm}(r)$ sont appelées **Fonctions d'augmentation** et sont strictement localisées dans la région de cœur. Elles constituent la donnée supplémentaire nécessaire pour caractériser pleinement un pseudopotentiel de Vanderbilt. La densité électronique tient compte de cette augmentation par une reformulation adéquate :

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i|^2 + \sum_{nm;l} Q_{nm}^l(r) \langle \varphi_i | \beta_n^l \rangle \langle \beta_m^l | \varphi_i \rangle \quad (2.27)$$

Cette modification de la densité n'a pas d'influence sur l'expression formelle de l'énergie. Il n'en va pas de même pour sa dérivée fonctionnelle, qui est affectée par la présence des fonctions d'augmentation dans la densité électronique. En effet, à cause d'elles, on a maintenant :

$$\frac{\delta\rho(r')}{\delta\varphi_i^*(r)} = \varphi_i(r')\delta(r' - r) + \sum_{nm;l} Q_{nm}^l(r')\beta_n^l(r)\langle\beta_m^l|\varphi_i\rangle \quad (2.28)$$

alors :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}}{\delta\varphi_i^*} &= \int dr' \frac{\delta E_{tot}\delta\rho(r')}{\delta\rho(r')\delta\varphi_i^*(r)} \\ &= V_{eff}^{pp}(r)\varphi_i(r) + \sum_{nm;l} \beta_n^l(r)\langle\beta_m^l|\varphi_i\rangle \int dr' V_{eff}^{pp}(r')Q_{nm}^l(r') \end{aligned} \quad (2.29)$$

où

$$V_{eff}^{pp} = V_H(r) + V_{ion}^{loc}(r) + V_{xc}(r) \quad (2.30)$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être modifiées en conséquence et prendre en compte les conditions d'orthonormalisation généralisées. Elles deviennent :

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{eff}^{pp} + \sum_{nm;l} D_{nm}^l|\beta_n^l\rangle\langle\beta_m^l| \right] |\varphi_i\rangle = \epsilon_i S |\varphi_i\rangle \quad (2.31)$$

avec :

$$D_{nm}^l = D_{nm}^0 + \int dr V_{eff}^{pp}(r)Q_{nm}^l(r) \quad (2.32)$$

La définition des coefficients D_{nm}^l permet de regrouper les contributions du potentiel non-local et des fonctions d'augmentation en un seul terme. On remarquera toute fois que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde, et devront être mis à jour à chaque pas lors de la résolution auto cohérente des équations de Kohn-Sham [49].

L'utilisation des pseudopotentiels de Vanderbilt mène à une complexification notable de la description du système. Tout d'abord, deux fois plus de projecteurs sont nécessaires pour construire le pseudopotentiel. Ensuite, l'utilisation de l'opérateur S rend les conditions d'orthonormalisation dépendantes des positions des ions. Enfin, la présence des coefficients D_{nm}^l entraîne un surcôt en calcul.

2-4 Le code Abinit

Tout le travail contenu dans ce mémoire a été effectué en utilisant le code **Abinit** [<http://www.abinit.org>]. **Abinit** est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodique) grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, et la réponse linéaire (DFPT), en utilisant des pseudopotentiels et une base d'onde plane. **Abinit** comprend également des options pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, ou de générer la matrice dynamique, charge effectives de Born et les tenseurs diélectriques.

Le programme **Abinit** est un programme de premiers principes qui permet de calculer les propriétés des molécules et des solides. Une des avantages de ce code est que c'est un logiciel libre. Abinit est un projet distribué sous licence GNU (GPL <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt>) par lequel les sources soient et doivent rester librement accessibles à n'importe qui.

Pour exécuter *abinis* on a besoin de quatre choses :

- 1- L'accès à l'exécutable abinis.
- 2- Un fichier d'entrée : dans ce fichier on trouve la liste des variables d'entrées.
- 3- Un fichier de fichiers (la liste de nom des fichiers dans un fichier) :

Dans ce fichier (appelé par exemple l'ab.files) pourrait avoir la forme suivante :

```
ab_in
ab_out

abi

abo
tmp
14si.psp
```

Dans cet exemple :

- le fichier d'entrée principal s'appelle le « ab_in »,
- le résultat sera mis dans le fichier appelé le « ab_out »,
- le nom des fonctions d'ondes d'entrées « abi ».
- les fonctions d'ondes de rendement seront écrites à l'abo_WFK.
- les fichiers temporaires auront un nom qui emploient la racine « tmp » (par exemple le tmp_STATUS),
- le nécessaire pseudopotentiel pour ce travail est « 14si.psp ».

4- Pseudopotentiel fichier d'entrée pour chaque type d'élément de l'unité de cellule. dans l'exemple précédent est « 14si.psp ».

Donc avec ces conditions abinit est exécuté avec la commande

- *abinit < ab.files > &log*

En plus de abinit, il existe des programmes utilitaires. *Mrgddb*, *anaddb*, *newsp*, *conducti* et *cut3d*.

Mrgddb et *anaddb* : pour étudier la réponse aux déplacements atomiques générée par abinit et calcule les grandeurs thermodynamiques et le spectre de phonon.

Newsp : utile en restructurant les dossiers des fonctions d'ondes pour remettre en marche les travaux sur de nouvelles géométries des cellules unitaires avec des nouvelles énergies de coupure ou nouvelles grilles de point K.

Cut3d : peut être utilisé pour afficher la densité à trois dimensions.

Conducti : permet de calculer la conductivité liée à la fréquence.

Kptgen : permet de trouver les symétries d'un ensemble d'atomes dans la cellule unitaire, et de générer des grilles de K points.

Chapitre 3

La dynamique du réseau et les propriétés thermodynamiques

3-1 Introduction

En physique de la matière condensée, un **phonon** désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin. Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière des mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique.

Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes normaux de vibrations ont une grande importance parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes. Les modes normaux de vibration peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau [6].

Pour étudier les phonons une approche perturbative a été développée depuis 1984 [10,50], la théorie de perturbation, avec un effort de calcul comparable à celui d'un calcul dans un système ordonné non perturbé. Maintenant, il est possible d'obtenir les spectres des dispersions des phonons dans une grille fine de vecteur d'onde qui couvre entièrement la zone de Brillouin, avec une exactitude comparable avec les données obtenue par l'expérience de diffractions des neutrons, desquelles plusieurs propriétés physique du système peuvent être calculées (la capacité calorifique, les coefficient de dilatation, la propagation des ondes acoustique, la dépendance en température du gap d'énergie , etc.....)

Dans ce chapitre, on présente la théorie moderne pour calculer les propriétés vibrationnelles des cristaux et leur propriétés thermodynamique qui s'en déduisent. Les modèles théoriques de la dynamique des réseaux [51] permettent de reproduire les valeurs expérimentales avec une grande précision par l'ajustement des paramètres des modèles aux valeurs empiriques. Tandis que, dans ces dernières années le besoin à des approches du premiers principes a grandi. Nous commençons par présenter les notions de vibration de réseau et la relation de dispersion.

3-2 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel

Considérons un ensemble d'ions de masse M distribués le long d'une droite en des points séparés à l'équilibre par une distance a , de telle sorte que le vecteur de réseau de Bravais est $R = na$, pour n entier, **figure 3-1**. Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre qui oscille autour de na .

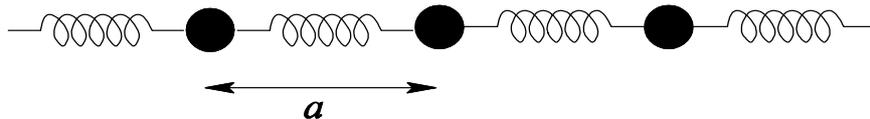


Figure 3-1 Chaîne linéaire monoatomique

Pour simplifier, nous supposons que seuls les ions voisins interagissent. De telle manière que nous puissions prendre l'énergie potentielle harmonique sous la forme

$$U^{harm} = \frac{1}{2}K \sum [u(na) - u([n + 1]a)]^2 \quad (3.1)$$

où $K = \left. \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \right|_{x=a} = \phi''(a)$ et $\phi(x)$ étant l'énergie d'interaction de deux ions séparés par une distance x sur la droite et K s'appelle la constante de force entre les deux atomes. Les équations de mouvements sont donc :

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K[2u(na) - u([n - 1]a) - u([n + 1]a)] \quad (3.2)$$

Ce sont précisément les équations qui seraient satisfaites si chaque ion était lié à ses deux voisins par des ressorts de masse parfaitement nulle et de raideur K (et de longueur à l'équilibre a , bien que les équations soient en fait indépendantes de la longueur à l'équilibre du ressort). Si le nombre d'atomes N de la chaîne est fini, il faut encore préciser qu'elles sont les conditions aux limites. Lorsque N est grand et que l'on ne s'intéresse pas à ce que se passe aux extrémités de la chaîne, on peut donc choisir les conditions aux limites les plus simples du point de vue mathématique. Nous choisissons les conditions aux limites périodiques de Born-Von

Karman. Dans une chaîne linéaire, cette condition s'exprime facilement : il suffit de joindre les deux extrémités lointaines de la chaîne par un ressort supplémentaire identique aux ressorts reliant les ions internes.

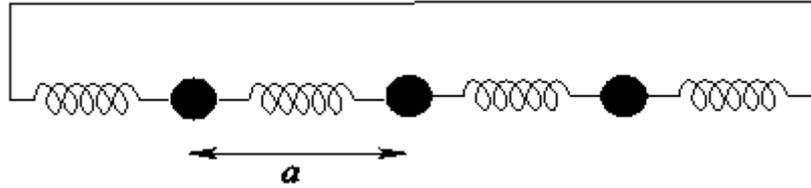


Figure 3-2 les conditions de Born-Von Karman pour une chaîne linéaire.

Nous pouvons utiliser l'équation (3.1) pour décrire chacun des N ions ($n = 1, 2, \dots, N$), à condition d'interpréter $u([N + 1]a)$ et $u(0)$ intervenant dans les équations du mouvement de $u(Na)$ et de $u(a)$ respectivement, comme suit :

$$u([N + 1]a) = u(a) \quad , \quad u(0) = u(Na) \quad (3.3)$$

Nous cherchons des solutions de (3.2) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.4)$$

La condition aux limites périodique (3.3) exige que :

$$e^{ikNa} = 1 \quad (3.5)$$

qui, à son tour, exige que k soit de la forme :

$$k = \frac{2\pi n}{a N} \quad , \quad n \text{ est un entier} \quad (3.6)$$

Remarquons que si k varie de $2\pi/a$ le déplacement $u(na)$ défini (3.4) reste inchangé. Par conséquent, il y a exactement N valeurs de k compatible avec (3.6) qui conduisent à des solutions distinctes. Nous choisissons leurs valeurs entre $-\pi/a$ et π/a . En remplaçant (3.4) dans (3.2) on trouve que :

$$-M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = -K[-2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(kna - \omega t)}$$

$$= -2K(1 - \cos ka)e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.7)$$

et par conséquent, on a une solution pour chaque valeur de k donnée, pourvu que $\omega = \omega(k)$, où

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin\left|\frac{1}{2}ka\right| \quad (3.8)$$

Les solutions décrivant les déplacements réels des ions sont données par les parties réels ou imaginaires de (3.4) :

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{cases} \quad (3.9)$$

Puisque ω est une fonction paire de k , il suffit de prendre uniquement la racine positive dans (3.8), car les solutions (3.9) déterminées par k et $-\omega(k)$ sont identiques à celles déterminées par $-k$ et $\omega(k) = \omega(-k)$. Nous avons par conséquent N valeurs distinctes de k , chacune avec une fréquence unique $\omega(k)$, et ainsi l'équation (3.9) fournit $2N$ solutions indépendantes. On peut déterminer un mouvement arbitraire de la chaîne en spécifiant les N positions initiales et les N vitesses initiales des ions, puisque celles-ci peuvent toujours être écrites en termes de combinaisons linéaires des $2N$ solutions indépendantes (3.9), nous avons trouvé une solution complète du problème.

Les solutions (3.9) décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $c = \frac{\omega}{k}$ et une vitesse de groupe $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$. La fréquence ω est tracée en fonction du vecteur d'onde k dans la **figure 3-3**, et cette courbe porte le nom *courbe de dispersion*. Lorsque k est petit devant π/a (c'est-à-dire, la longueur d'onde λ est grande par rapport à la distance entre les particules), ω est linéaire en fonction k :

$$\omega = \left(a\sqrt{\frac{K}{M}}\right)|k| \quad (3.10)$$

C'est le comportement que nous rencontrons pour une onde élastique se propageant dans un milieu continu, la vitesse de phase et la vitesse de groupe sont égales (ondes non-dispersives). L'une des caractéristique des ondes se propageant dans un milieu discret, et que la relation linéaire entre ω et k disparaît lorsque $\lambda \sim a$. La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe v_g diminue lorsque k augmente.

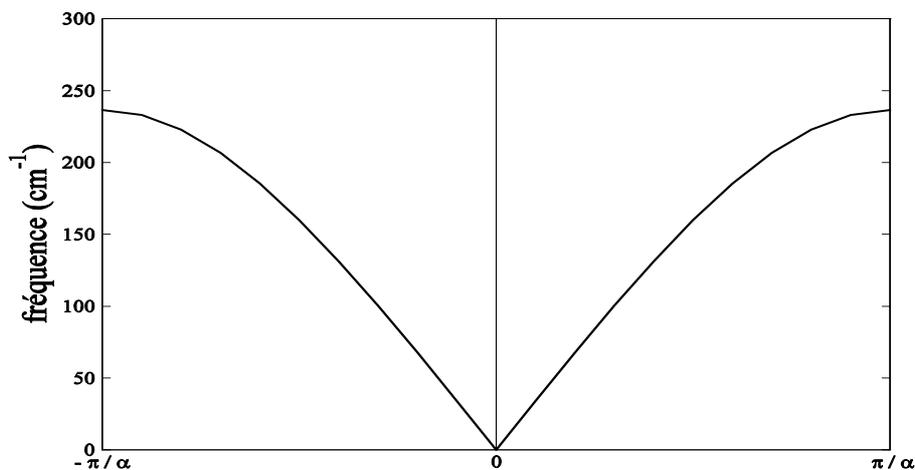


Figure 3-3 *Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.*

Dans le cas où l'on tient compte des interactions au-delà des plus proches voisins, le comportement général de $\omega(k)$ ne change pas, $\omega(k)$ varie linéairement pour de faibles valeurs de k par rapport à π/a et $\partial\omega/\partial k$ s'annule en $\pm\pi/a$ (au bords de la zone de Brillouin à une dimension).

3-3 Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base

Prenons le cas d'un réseau de Bravais à une dimension, formé d'atomes identiques, mais ayant deux atomes par cellule primitive. Pour simplifier les notations, nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et nous notons par K et G les constantes de force correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule (séparés par la distance d) et de 2 cellules voisines (séparés par $a - d$).

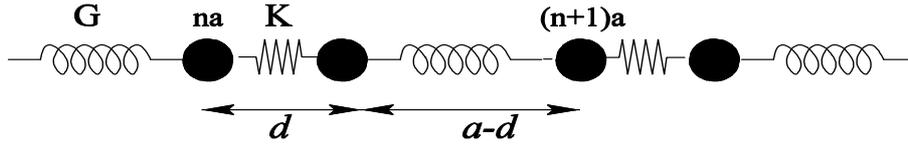


Figure 3-4 *Chaîne linéaire diatomique d'atome identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternés.*

L'énergie potentielle harmonique s'écrit dans ce cas :

$$U^{harm} = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2 + \frac{G}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_{n-1})^2 \quad (3.11)$$

où nous avons noté respectivement par u_n et v_n les déplacements des ions qui oscillent autour du site na et $(na + d)$, en accord avec l'hypothèse $d \leq \frac{a}{2}$ et $\geq G$.
Les équations de mouvements s'écrivent :

$$M \ddot{u}_n = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_n} = -K(u_n - v_n) - G(u_n - v_{n-1}) \quad (3.12)$$

$$M \ddot{v}_n = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial v_n} = K(u_n - v_n) + G(u_{n+1} - v_n)$$

Nous cherchons à nouveau des solutions du type :

$$u_n = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.13)$$

$$v_n = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}$$

où ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes qui déterminent les amplitudes relatives des déplacements des deux atomes de la base. Les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman imposent que $e^{ikNa} = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi n}{a N}$, n est un entier.

En remplaçant les expressions (3.13) dans les équations de mouvement (3.12), on obtient le système d'équations linéaires :

$$[M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + [K + Ge^{-ika}]\epsilon_2 = 0 \quad (3.14)$$

$$[K + Ge^{ika}]\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 = 0$$

Les solutions correspondent aux fréquences propres $\omega(k)$ qui annulent le déterminant sont :

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{(K + G)^2 - 4KG \sin^2 \frac{ka}{2}} \quad (3.15)$$

avec :

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|} \quad (3.16)$$

Ainsi pour chacune des N valeurs de k il y a deux solutions, ce qui correspond à $2N$ modes normaux de vibrations, les deux solutions $\omega(k)$ de (3.15) sont **les deux branches de la relation de dispersion**, elles sont représentées dans la **figure 3-5**.

La branche inférieure, dite **acoustique** a la même structure que celle obtenue dans le cas d'une base monoatomique. La relation entre ω et k est linéaire pour de faible valeur de k , sa vitesse de groupe s'annule en bord de zone. La branche supérieure est dite **optique** car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, ce qui détermine le comportement optique de ces cristaux.

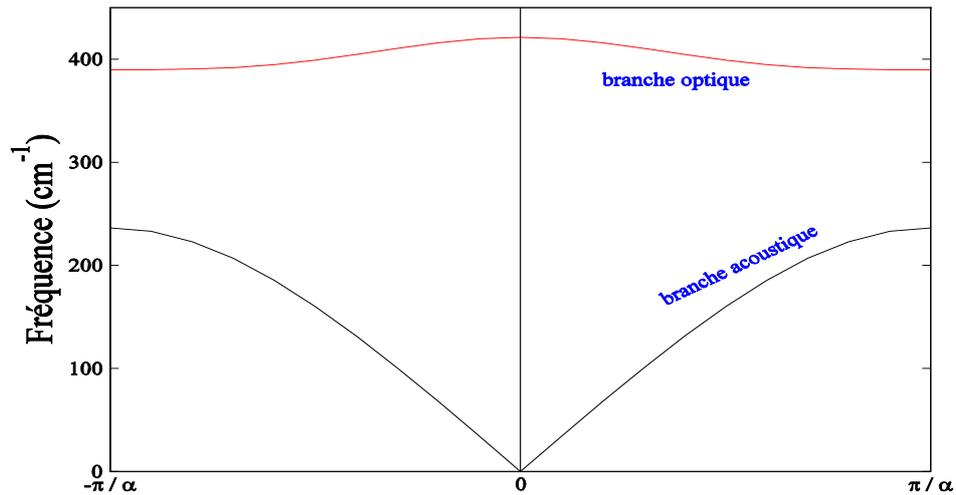


Figure 3-5 Relations de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique.

On peut obtenir plus d'indications sur la nature des deux branches en considérant quelques cas particuliers :

- Cas où $k \ll \pi/a$

Dans ce cas les solutions (3.15) sont données par :

$$\omega_+ \cong \sqrt{\frac{2(K + G)}{M}} - 0(ka)^2 \quad (3.17)$$

$$\omega_- \cong \sqrt{\frac{K + G}{2M(K + G)}} (ka)$$

La solution ω_- correspond au mode acoustique, elle est telle que $\epsilon_1 = \epsilon_2$, ce qui signifie que les deux ions d'une même cellule unité sont en phase. La solution ω_+ qui correspond au mode optique, est telle que $\epsilon_1 = -\epsilon_2$. Ainsi pour le mode optique les deux ions d'une même cellule vibrent en opposition de phase.

- Cas où $k = \pi/a$

Dans ce cas les fréquences ω sont données par :

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{M}} \quad (3.18)$$

$$\omega_- = \sqrt{\frac{2G}{M}}$$

correspondant respectivement à $\epsilon_1 = -\epsilon_2$ et $\epsilon_1 = +\epsilon_2$ dans ce cas ou $k = \pi/a$ les mouvements dans deux cellules voisines sont en opposition de phase. Dans chaque cas, seul un type de distance (d ou $(a - d)$) est modifiée, ce qui explique que les fréquences dépendent uniquement de K ou G .

Pour résumer on peut dire que : dans le cas acoustique les ions d'une cellule primitive se déplacent essentiellement en phase. La dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules, dans le cas optique les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.

Dans le cas à trois dimensions, pour une cellule primitive avec une base de p atomes, il apparaît $3N$ modes acoustiques et $(3p - 3)N$ modes optiques de vibration. le comportement qualitatif est le même que celui calculé dans le cas à une dimension. Et aussi dans ce cas, il est important d'examiner l'orientation du vecteur polarisation. Dans un milieu isotrope on peut toujours choisir les directions de polarisation, pour un vecteur k donné, de telle sorte qu'une direction (*mode longitudinal*) soit parallèle à k , et deux directions (*modes transverses*) soient perpendiculaires à k .

3-4 Les constantes des forces et la dynamique du réseau

On considère un cristal à trois dimensions construit par N cellules avec n atomes dans la cellule primitive. La position de la $i^{\text{ème}}$ atome d'une cellule générique du cristal non perturbé est définie comme :

$$R_{L,i} = R_L + \tau_i \quad i = 1,2,3, \dots, n \quad (3.19)$$

avec le vecteur du réseau R_L peut être exprimé en terme des vecteurs de base a_L comme suit :

$$R_L = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \text{ où } L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (3.20)$$

les $\{n_L\}$ sont des entiers, et la position de la $i^{\text{ème}}$ atome est donnée par :

$$\tau_i = x_1^i a_1 + x_2^i a_2 + x_3^i a_3 \quad 0 \leq x_i^i < 1 \quad (3.21)$$

Dans l'approximation harmonique, on assume que les déplacements au voisinage des positions d'équilibre sont petits. Pour cela l'énergie potentielle effective totale du cristal peut être exprimée en terme des déplacements définis par :

$$R_{L,i} \rightarrow R_{L,i} + u(R_L) \quad (3.22)$$

comme un développement de Taylor du second ordre :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} u_i(R_L) \cdot C_{i,j}(R_L, R_{L'}) \cdot u_j(R_{L'}) + 0(u^3) \quad (3.23)$$

Les coefficients $C_{\alpha i, \beta j}(R_L, R_{L'})$ qui apparaissent dans l'équation (3.23) sont nommés *les constantes des forces interatomiques* et sont données par :

$$C_{\alpha i, \beta j}(R_L, R_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(R_L) \partial u_{\beta j}(R_{L'})} \right|_0 \quad (3.24)$$

où la deuxième dérivée est calculée à l'équilibre. Pour alléger la notation, dans ce qui suit l'indice L sera ignoré. La différenciation de l'équation (3.23) par rapport à $u_{\alpha i}(R)$ nous permet d'écrire la force exercée sur un atome dans le site R_i :

$$F_i(R) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(R)} = - \sum_{R',j} C_{i,j}(R, R') \cdot u_j(R') + 0(u^2) \quad (3.25)$$

Les constantes de force définies par l'équation (3.24) ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal. En

particulier, à cause de l'invariance translatif du cristal, les constantes de force dépendent seulement de la différence $R - R'$ et satisfaire la relation :

$$\sum_{R',j} C_{i,j}(R - R') = 0 \quad (3.26)$$

L'équation (3.26) exprime la conservation de l'énergie potentielle lorsqu'une translation uniforme du cristal est accomplie. Cette propriété est reliée à l'annulation des fréquences des modes acoustiques au centre de la zone de Brillouin.

D'après l'équation (3.25), les équations classiques du mouvement sont :

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R',j} C_{i,j}(R - R') \cdot u_j(R') \quad (3.27)$$

L'invariance de translation nécessite que les solutions de l'ensemble infini des équations couplées (3.27) puissent être écrites sous la forme de fonction de Bloch :

$$u_i(R) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{iqR - i\omega t} \quad (3.28)$$

Les valeurs permises de q sont choisies de telle sorte qu'elles vérifient les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman par la substitution de (3.28) dans (3.27), on obtient l'équation :

$$\omega^2 u_i = \sum_j \tilde{D}_{i,j}(q) \cdot u_j \quad (3.29)$$

On a introduit la transformation de Fourier discontinue :

$$\tilde{D}_{i,j}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(R) e^{-iq(R)} \quad (3.30)$$

La matrice $\tilde{D}_{i,j}(q)$ définie par l'équation (3.30) est nommée *la matrice dynamique du cristal*, et les fréquences des phonons sont alors obtenues par la diagonalisation de cette matrice. La matrice dynamique est une matrice hermitique ($3n \times 3n$), qui possède des propriétés bien connues :

$$\tilde{D}_{i,j}(q) = (\tilde{D}_{i,j}(q^*))^T \quad (3.31)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-q) = \tilde{D}_{i,j}(q)^* \quad (3.32)$$

Le problème aux valeurs propres dans l'équation (3.29), admet $3n$ solution pour ω^2 dans chaque point q de la zone de Brillouin ; ces solutions seront notées par $\omega_m^2(q)$, où $m = 1, 2, \dots, n$ et peuvent être interprétées comme des branches d'une fonction $\omega^2(q)$. Les relations exprimées par les équations $\omega = \omega_m(q)$ sont connues comme des relations de dispersion.

L'hermiticité de $\tilde{D}_{i,j}(q)$ nous permet de choisir les vecteurs propres $u_{i,q}^m$ qui satisfont les relations d'orthonormalité et de fermeture.

$$\sum_i (u_{i,q}^m)^* \cdot u_{i,q}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (3.33)$$

$$\sum_m (u_{\alpha i,q})^* u_{\alpha' i j,q} = \delta_{i j} \delta_{\alpha \alpha'}$$

3-5 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) Etude des propriétés vibrationnelles à partir de la théorie de la structure électronique – Réponse linéaire.

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de De Cicco et Johnson [52], et ceux de Pick, Cohen et Martin [53], il est notoire que les constantes de force harmoniques des cristaux peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques des degrés de liberté électroniques dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer [54]. Ainsi, en s'appuyant sur

cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons.

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 ($E(R)$, avec $R \equiv R_L$ l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaires). Pour réaliser cette tâche, nous pouvons appliquer le théorème de Hellmann-Feynman [55,56] qui nous dit que la première dérivée des valeurs propres d'un Hamiltonian, H_λ dépendant du paramètre λ , est donnée par la moyenne de la dérivée du Hamiltonian :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \varphi_\lambda | H_\lambda | \varphi_\lambda \rangle \quad (3.34)$$

où φ_λ est la fonction propre de H_λ qui a comme valeur propre E_λ .

La force agissant sur l' $I^{\text{ème}}$ noyau dans l'état fondamental est :

$$F_I = - \frac{\partial E(R)}{\partial R_I} = \left\langle \varphi(R) \left| \frac{\partial H_{BO}(R)}{\partial R_I} \right| \varphi(R) \right\rangle \quad (3.35)$$

où H_{BO} est l'Hamiltonien Born-Oppenheimer, qui dépend de R via l'interaction électron-ion, qui couple les degrés de liberté électroniques uniquement à travers la densité de charge électronique. Dans ce cas, le théorème de Hellmann-Feynman établit que :

$$F_I = - \int dr n_R(r) \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_I} - \frac{\partial E_N(R)}{\partial R_I} \quad (3.36)$$

où $n_R(r)$ est la densité de charge électronique dans l'état fondamental. $V_R(r)$ est le potentiel d'interaction électron-noyau, et $E_N(R)$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre deux noyaux différents, qui sont donnés par

$$V_R(r) = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad \text{et} \quad E_N(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

où Z_I est la charge du l'^Ième noyau.

L'état d'équilibre du système s'obtient quand les forces agissant sur un noyau individuel deviennent zéro :

$$F_I = -\frac{\partial E(R)}{\partial R_I} = 0 \quad (3.37)$$

Les fréquences de vibration ω sont déterminées par les valeurs propres de la matrice de la deuxième dérivée de l'énergie totale électronique pour les noyaux fixes dans les positions fixés, $E(R)$, par rapport aux positions des noyaux :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_I \partial R_J} - \omega^2 \right| = 0 \quad (3.38)$$

Par conséquent, les calculs de « premiers principes » pour des relations de dispersion de phonon nécessitent la connaissance de cette équation, et cela est possible en différenciant les forces d'Hellmann-Feynman :

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_I \partial R_J} = -\frac{\partial F_I}{\partial R_J} = \int dr \frac{\partial n_R(r)}{\partial R_J} \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_I} + \int dr n_R(r) \frac{\partial^2 V_R(r)}{\partial R_I \partial R_J} + \frac{\partial^2 E_N(R)}{\partial R_I \partial R_J} \quad (3.39)$$

Dans notre cas, $V_R(r)$ qui est l'énergie potentielle électron-ion, est décrite par le potentiel effectif auto-cohérent $V_{eff}(r)$. Cette expression représente la matrice dynamique de l'approximation harmonique, comme une fonctionnelle de la densité électronique de charge $n_R(r)$. Pour obtenir la matrice dynamique ou la matrice des constantes de force interatomique, il suffit de calculer cette $n_R(r)$ comme sa réponse linéaire à une distorsion du réseau, $\partial n_R(r)/\partial R_I$. Toute cette procédure théorique nécessaire pour obtenir cette réponse avec la (DFT) est connu comme Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [50,57]. Il est donc possible d'utiliser la procédure auto-cohérente pour le calcul de $\partial n_R(r)/\partial R_I$ qui s'obtient en linéarisant les équations de Kohn-Sham [58] :

$$\Delta n(r) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \varphi_n^*(r) \varphi_m(r) \frac{\langle \varphi_m | \Delta V_{eff} | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (3.40)$$

$$\Delta V_{eff}(r) = \Delta V(r) + \int dr' \frac{\Delta n(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}[n(r)]}{\partial n^2(r)} \quad (3.41)$$

où N correspond au nombre total d'électrons, φ_m sont les orbitaux de Kohn-Sham d'une seule particule, et ϵ_m les valeurs propres du Hamiltonian de Kohn-Sham.

3-6 Les semi conducteurs polaires

Dans les semi conducteurs polaires, le caractère de la longue portée de la force de coulomb induit un champ électrique macroscopique pour les phonons longitudinaux optiques dans la limite $q \rightarrow 0$. Pour q finie, les semi conducteurs polaires sont considérés comme des semi conducteurs non polaires. Dans la limite des longues longueurs d'ondes, il faut que le champ électrique macroscopique E qui accompagne la distorsion de réseau, soit traité avec soin, parce que le potentiel électronique correspondant, $\Phi(r) = -E \cdot r$, est non périodique dans la théorie de la réponse linéaire, les champs électriques sont traités durant le processus auto-cohérent effectué, pour déterminer la réponse de la densité aux déplacements des ions. Les vibrations aux longues longueurs d'ondes dans les semi conducteurs polaires sont convenablement traitées par l'exploitation des propriétés analytiques bien connues de la matrice dynamique, dans cette limite des longueurs d'ondes, la matrice des constantes de force peut être écrite comme la somme de deux contributions l'une analytique et l'autre non analytique [59,60] :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j} = \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{an} + \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{na} \quad (3.42)$$

où la partie analytique, \tilde{C}^{an} est la matrice calculée avec la condition aux limites électriques (CLE) qui correspond à un champ électrique macroscopique nulle, ces dernières conditions sont utilisées implicitement dans tout calcul de la structure électronique avec les conditions aux limites périodique pour la fonction d'onde électronique. La partie non analytique prend la forme générale suivante :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{na} = \frac{4\pi e^2 \sum_{\gamma} Z_{i, \gamma \alpha}^* q_{\gamma} \sum_{\nu} Z_{j, \nu \beta}^* q_{\nu}}{\Omega \sum_{\gamma \nu} q_{\gamma} \epsilon_{\gamma \nu}^{\infty} q_{\nu}} = \frac{4\pi e^2 (q Z_i^*)_{\alpha} (q Z_j^*)_{\beta}}{\Omega q \cdot \epsilon^{\infty} \cdot q} \quad (3.43)$$

où $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ est le tenseur diélectrique à haute fréquence (c'est-à-dire la contribution électronique au tenseur électrique statique) et $Z_{i, \alpha\beta}^*$ est le tenseur de la charge effective de Born de l' $i^{\text{ème}}$ atome dans la cellule élémentaire. L'équation (3.43) montre que toutes les informations nécessaires pour traiter la partie non analytique de la matrice dynamique réside dans la constante diélectrique macroscopique du système et dans la charge effective de Born Z^* , tandis que, la contribution analytique peut être calculée par le négligence de toute polarisation macroscopique associée au phonon.

3-6-1 Calcul du tenseur diélectrique

Le tenseur diélectrique relie le champ électrique écranté E au champ E_0 : $E_0 = \epsilon^{\infty} \cdot E$, les éléments de la matrice du potentiel électrostatique $\Phi_0(r) = -E_0 \cdot r$ sont mal définis dans un solide infini avec les conditions aux limites périodiques. Pour éviter ce problème, les éléments de la matrice de Φ_0 sont écrites sous une forme insensible aux limites [61] :

$$\langle \varphi_{v,k} | r | \varphi_{c,k} \rangle = \frac{\langle \varphi_{v,k} | [H_{SCF}, r] | \varphi_{c,k} \rangle}{\epsilon_v - \epsilon_c} \quad (3.44)$$

où :

$$[H_{SCF}, r] = \frac{-i\hbar P}{m} + [V_{ion}, r] \quad (3.45)$$

P est l'impulsion, et m est la masse de l'électron pour un système fini, l'équation (3.44) est une identité. Dans le cas où les conditions aux limites sont utilisées alors le coté gauche de l'équation (3.44) n'est pas bien définie, tandis que le coté droit de cette équation reste définie et ne pose pas de problème lorsqu'on passe à la limite thermodynamique. Notons que le commutateur $[V_{ion}, r]$ ne s'annule pas si l'interaction électron-ion est décrite par un potentiel non local, en effet les éléments de la matrice de la contribution du pseudopotential non local à $[H, r]$ entre les ondes planes sont :

$$\begin{aligned}
\langle K_1 | [v_{i,l}, r_\alpha] | K_2 \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-iK_1 \cdot r} v_{i,l}(r, r') (r'_\alpha - r_\alpha) e^{iK_2 \cdot r'} dr dr' \\
&= -i \left(\frac{\partial}{\partial K_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial K_{2\alpha}} \right) \frac{1}{\Omega} \int e^{-iK_1 \cdot r} v_{i,l}(r, r') e^{-iK_2 \cdot r} dr dr' \\
&= -i \left(\frac{\partial}{\partial K_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial K_{2\alpha}} \right) \tilde{v}_{i,l}(K_1, K_2) \quad (3.46)
\end{aligned}$$

En pratique, on calcule la fonction auxiliaire une fois pour toute :

$$\begin{aligned}
|\phi_{v,K}^\alpha\rangle &= P_c r_\alpha |\varphi_{v,K}\rangle = \sum_c |\varphi_{c,K}\rangle \frac{\langle \varphi_{c,k} | [H, r_\alpha] | \varphi_{v,k} \rangle}{\epsilon_{c,K} - \epsilon_{v,k}} \\
&= -P_c G_0(\epsilon_{v,K}) P_c [H, r_\alpha] |\varphi_{v,K}\rangle \quad (3.47)
\end{aligned}$$

Lorsqu' on applique un champ électrique externe, le potentiel perturbateur a seulement une composante macroscopique $G = 0$, alors que le potentiel écranté a deux composantes macroscopique et microscopique $G \neq 0$. Le premier est proportionnel à la contribution électronique à la polarisation macroscopique par unité de volume P^{el} :

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial E_\alpha} = -\frac{e}{N\Omega} \int r \frac{\partial n(r)}{\partial E_\alpha} dr \quad (3.48)$$

qu'on peut écrire sous la forme :

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial E_\alpha} = \frac{4e}{N\Omega} \sum_K \sum_{c,v} \frac{\langle \varphi_{v,k} | r | \varphi_{c,k} \rangle \langle \varphi_{c,K} | \partial V_{SCF} / \partial E_\alpha | \varphi_{v,k} \rangle}{\epsilon_{v,K} - \epsilon_{c,K}} \quad (3.49)$$

Ce résultat peut être obtenu également par la contribution de la réponse de la densité à une perturbation de vecteur d'onde fini, q : $\delta n(r) = e^{iqr} \sum_G C_G(q) e^{iGr}$. Il est facile de voir que pour des petits q on a: $C_{G=0}(q) \approx -q \cdot P^{el}$, et de vérifier

l'équation (3.49). Cette équation (3.49) est bien définie aux limites [46], pour vue que les éléments de la matrice r sont traités comme dans l'équation (3.44).

L'équation (3.49) peut être utilisée pour obtenir le champ électrique écranté $E = E_0 - 4\pi P^{el}$ dans chaque itération du processus auto-cohérent. Pratiquement la valeur du champ électrique écranté ne varie pas dans le cycle auto-cohérent mais seulement la composante microscopique qui varie. Alors la polarisation macroscopique sera calculée à partir de l'équation (3.49) quand l'auto cohérence est achevée. Physiquement, le calcul de la polarisation revient à calculer la réponse à un champ électrique écranté donné, au lieu de E_0 .

Maintenant, on introduit la notation suivante pour la réponse de la fonction d'onde à un champ électrique écranté appliqué :

$$\left| \partial \varphi_{v,K} / \partial E_\beta \right\rangle = P_c G_0(\epsilon_{v,K}) P_c \frac{\partial V_{SCF}}{\partial E_\beta} \left| \varphi_{v,K} \right\rangle \quad (3.50)$$

où $\frac{\partial V(r)}{\partial E_\beta} = e r_\beta$

La polarisation induite est obtenue à l'aide de l'équation (3.49) et le tenseur diélectrique ϵ^∞ est finalement donné par :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega} \sum_K \sum_v \left\langle \phi_{v,K}^\alpha \left| \frac{\partial \varphi_{v,K}}{\partial E_\beta} \right\rangle \right\rangle \quad (3.51)$$

3-6-2 Calcul des charges effectives de Born

Pour calculer les charges effectives de Born on procède le long d'une voie similaire. Ces charges sont simplement reliées à la polarisation macroscopique totale (ionique + électronique), P^{tot} , induit par le phonon du centre de la zone de Brillouin avec les CLE non nul [63,64] :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_\alpha^{tot}}{\partial u_{\beta iq=0}} \quad (3.52)$$

où $u_{\beta iq=0}$ est l'amplitude du phonon du centre de la zone de Brillouin défini par :

$$u_{\beta i} = u_{\beta iq} e^{iqR} \quad (3.53)$$

La contribution ionique à la polarisation est triviale. Tandis que la contribution électronique est obtenue de la réponse linéaire du phonon, de la même façon que dans l'équation (3.49) et :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = Z_i + \frac{4}{N} \sum_K \sum_\nu \left\langle \phi_{\nu,k}^\alpha \left| \frac{\partial \varphi_{\nu,K}}{\partial u_{\beta iq=0}} \right. \right\rangle \quad (3.54)$$

où Z_i est la charge ionique de l' $i^{\text{ème}}$ ion, et $\partial\varphi/\partial u$ est la variation linéaire de la fonction d'onde électronique à cause de la distorsion de réseau.

3-7 Propriétés Thermodynamiques

La thermodynamique [65] est la science qui étudie les phénomènes où intervient la grandeur « température ». Un seul atome dans un récipient a un mouvement décrit par les lois usuelles de la mécanique. Si, au contraire, on met un ensemble d'atomes et qu'on constitue un gaz, les lois de la mécanique restent certes valables, mais en plus apparaît un concept nouveau : celui de température du gaz T . La température n'existe que pour les systèmes comprenant un grand nombre de particules.

En thermodynamique, l'existence de T est simplement constatée et admise puis exploitée à partir de principe d'énoncé très général. La thermodynamique est donc une science phénoménologique. Les variables de base en thermodynamique sont des variables macroscopiques : P (pression), T (température),

❖ **Energie interne :**

Si l'on examine ce qui se passe à l'échelle atomique, chaque molécule du système étudié possède une énergie cinétique moyenne \bar{e}_c et une énergie potentielle moyenne \bar{e}_p due aux interactions intra et intermoléculaires. L'énergie totale s'écrit donc :

$$E = N\bar{e}_c + N\bar{e}_p \quad (3.55)$$

On désigne cette énergie mécanique totale du système par E ; c'est l'énergie interne.

Chaque état d'un système est caractérisé en particulier par son énergie interne. Une intervention extérieure se traduit par une modification de \bar{e}_c ou de \bar{e}_p ou de deux grandeurs simultanément. E est donc une fonction d'état c.-à-d. elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Si le système échange de l'énergie avec l'extérieur, son énergie interne va varier. 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 W et de la chaleur échangés : $\Delta E = W + Q$

❖ Entropie

On appelle processus réversible une transformation d'un système telle qu'il suffise d'une modification infiniment petite de l'entourage de ce système pour produire la transformation inverse.

Soit deux états d'équilibre A et B d'un système, l'intégrale $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Cette grandeur peut être considérée comme la variation d'une grandeur d'état S qui est l'entropie du système. Par définition :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (3.56)$$

reversible

Si l'évolution a lieu entre deux points infiniment voisins, on obtient l'expression

différentielle : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

Si la transformation est irréversible donc on peut écrire : $dS = \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \sigma$

où σ est la source d'entropie. On a $\sigma > 0$ pour une transformation irréversible et $\sigma = 0$ pour une transformation réversible.

❖ Chaleur spécifique :

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 constante [66] du système par :

$$c_v = \frac{(\delta Q)_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad (3.57)$$

❖ Energie libre F

Supposons que le système soit hors d'équilibre, mais que son volume V et sa température T soient fixés. Le volume étant fixé, aucun travail n'est pas échangé avec l'extérieur au cours de l'évolution du système donc on a : $dE = \delta Q \dots \dots (a)$, et d'après le second principe de la thermodynamique on a : $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q - TdS \leq 0 \dots \dots (b)$, donc :

d'après (a) et (b) : $dE - TdS \leq 0$

Le système avec T et V fixés évoluera donc de manière à ce que : $d(E - TS) \leq 0$

La grandeur :

$$F = E - TS \quad (3.58)$$

est l'énergie libre du système.

3-7-1 Calcul abinitio des grandeurs thermodynamiques

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 [67], alors la connaissance complète du spectre de vibration avec exactitude est nécessaire pour le calcul de ces propriétés.

Le premier calcul de la propriété thermique (coefficient de dilatation dans Si) en utilisant la DFPT a été effectué en 1989 par Fleszar et Gonze [58].

La densité de phonon : la densité de modes normaux par unité de volume $g(\omega)$, telle que $g(\omega)d\omega$ représente le nombre total de modes dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$ divisée par le volume du cristal et donnée par :

$$g(\omega) = \frac{1}{3nN} \sum_{q,L} \delta(\omega - \omega(q, L)) \quad (3.59)$$

où n est le nombre d'atome par cellule unitaire, N est le nombre de cellules unitaires et q le vecteur d'onde et L mode de phonon. La normalisation $g(\omega)$ est faite de la manière suivante : $\int_0^{\omega_L} g(\omega)d\omega = 1$

où ω_L est la plus grande fréquence de phonon. On cite ci-dessus les expressions des grandeurs thermodynamiques qu'on a calculé :

La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, l'énergie interne, l'énergie libre de Helmholtz sont calculées par la méthode *abinitio* en fonction de température et de structure de spectre de phonon dans l'approximation harmonique.

La chaleur spécifique C_v du réseau est donnée par :

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega)d\omega \quad (3.40)$$

L'entropie S est donné par :

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega)d\omega \quad (3.41)$$

L'énergie interne ΔE est donnée par :

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega)d\omega \quad (3.42)$$

L'énergie libre de Helmholtz ΔF est donnée par :

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega)d\omega \quad (3.43)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et ω_L est la plus grande fréquence du phonon.

Chapitre 4

Résultats et discussions

4-1 Détail de calcul

Les calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de la 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 [68]. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'employer cette méthode. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant l'approximation de la densité local (LDA) les calculs ont été effectués avec le code ABINIT [69]. Le choix de ce code a été motivé par son développement ouvert et récent dans le champ des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques. Ce code utilise l'approximation de pseudopotentiel et les ondes planes comme base pour le développement des orbitales de Kohn-Sham. Le pseudopotentiel utilisé est celui de Trouiller-Martins [45].

Les potentiels et les fonctions d'ondes sont représentés dans une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 36 Ha pour GeSn et 32 Ha pour SiGe et SiSn (voir section 2-2). L'intégration dans la zone de Brillouin est effectuée dans une maille de 4x4x4 points-k.

4-2 Configuration électronique des composés

Le SiGe, SiSn, GeSn sont des matériaux du groupe IV-IV. Le Si est un élément pur de la colonne IV-A dans le tableau périodique, et appartient à la même famille que le Sn et Ge. La caractéristique essentielle de ces éléments est que chaque atome a quatre électrons à partager avec les atomes adjacents pour former de liaisons chimiques. Chaque atome partage avec chacun de ses 4 atomes voisins un électron et forme ainsi des liaisons covalentes. Les configurations électroniques atomiques des atomes constituant les composés étudiés sont :

Si: [Ne]. 3S². 3P² .

Ge: [Ar]. 3d¹⁰. 4S². 4P² .

Sn: [Kr]. 4d¹⁰ . 5S². 5P² .

4-3 Structures cristallographiques :

Notre étude est consacrée aux semi-conducteur SiGe, SiSn, GeSn qui se cristallisent dans une structure de zinc-blende. Cette structure est composée de deux réseaux c.f.c décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube (figure 4-1) avec une translation de $a\sqrt{\frac{3}{4}}$ (a est le paramètre de réseaux) selon cette diagonale la base est formée de deux atomes, situés aux positions $\tau_1(0,0,0)a$, $\tau_2(1/4, 1/4, 1/4)a$.

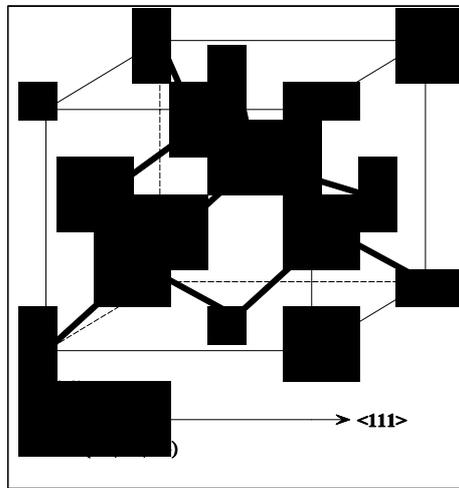


Figure 4-1 Structure cristalline d'un semi conducteur de type zinc blende.

4-3 Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' , on calcule l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau, puis on ajuste les valeurs $E_{tot}(a)$ calculées à l'équation d'état de Murnaghan [70] donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cst \quad (4.1)$$

avec :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

et :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (4.3)$$

B' est donné par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (4.4)$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois composées est illustrée sur les figures 4.2, 4.3 et 4.4. Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre aussi que ceux d'autre calculs sont donnés dans le tableau 4.1.

Composé	Ce travail	Autres	Expt
SiGe			
a_0 (Å)	5.46	5.54 ^a , 5.51 ^d	-
B_0 (GPa)	87.71	85 ^d	
B'	4.63		
SiSn			
a_0 (Å)	5.79	5.96 ^a , 5.86 ^b , 5.9 ^d	-
B_0 (GPa)	72.01	63 ^d	
B'	4.35		
GeSn			
a_0 (Å)	5.83	6.07 ^a , 6.09 ^b , 6.09 ^c , 6.06 ^d	-
B_0 (GPa)	65.90	54 ^c , 56 ^d	
B'	4.94	5.03 ^c , 6.9 ^e	

^a Ref. [17], ^b Ref. [5], ^c Ref. [16], ^d Ref. [20], ^e Ref. [21]

Tableau 4-1 : Les propriétés structurales des composés SiGe, SiSn, GeSn.

Les légères différences observées sont dues aux différentes formes du potentiel d'échange et de corrélation, ainsi que le type du pseudopotentiel utilisés.

Afin de comparer les paramètres structuraux des composés étudiés (SiGe, SiSn, GeSn) avec ceux des éléments (Si, Ge, Sn), nous définissons ce qu'on appelle la fonction d'excès :

$$\Delta F_{AB} = F_{AB} - \frac{1}{2}(F_A + F_B) \quad (4.5)$$

Cette fonction mesure la déviation d'une propriété physique F ($F \equiv$ énergie de liaison, ou pas du réseau a_0 , ou module de compressibilité B_0) du composé AB par rapport à celle du A et du B. Pour cela on a effectué nos calculs des propriétés structurales pour les éléments Si, Ge et Sn les résultats obtenus sont illustrés au tableau 4-2.

	Si	Ge	Sn
$a_0(\text{Å})$	5.39	5.52	6.17
$B_0(\text{GPa})$	95.55	79.02	54.44
B'_0	4.22	4.48	4.40

Tableau 4-2 : Les propriétés structurales des éléments Si, Ge et Sn.

Les résultats obtenus en appliquant la relation (4.5) pour les trois matériaux sont illustrés dans le tableau 4.3.

	SiGe	SiSn	GeSn
$\Delta a_0(\text{Å})$	0.005	0.01	-0.01
$\Delta B_0(\text{GPa})$	0.43	-2.98	-0.83

Tableau 4-3 : Déviation du paramètre de réseau, a , et le module de compressibilité, B_0 , des composés SiGe, SiSn, GeSn par rapport à ceux des éléments Si, Ge, Sn

Il est clair du tableau 4.3 que le paramètre de réseau de chaque composé est presque égal à la moyenne arithmétique des paramètres de réseaux des éléments constitutifs et ceci indique que la loi de Vegard est satisfaite pour le paramètre de réseau. Par contre :

la valeur de B_0 pour SiGe est grande de 0.5% de la valeur moyenne de Si et de Ge. Cependant, la liaison Si-Ge est moins stable que la liaison Si-Si et Ge-Ge.

La valeur de B_0 pour SiSn est inférieure de 4.1% de la valeur moyenne de Si et de Sn. Cependant, la liaison Si-Sn est plus stable que la liaison Si-Si et Sn-Sn.

La valeur de B_0 pour GeSn est inférieure de 1.25% de la valeur moyenne de Ge et de Sn. Cependant, la liaison Ge-Sn est plus stable que la liaison Ge-Ge et Sn-Sn.

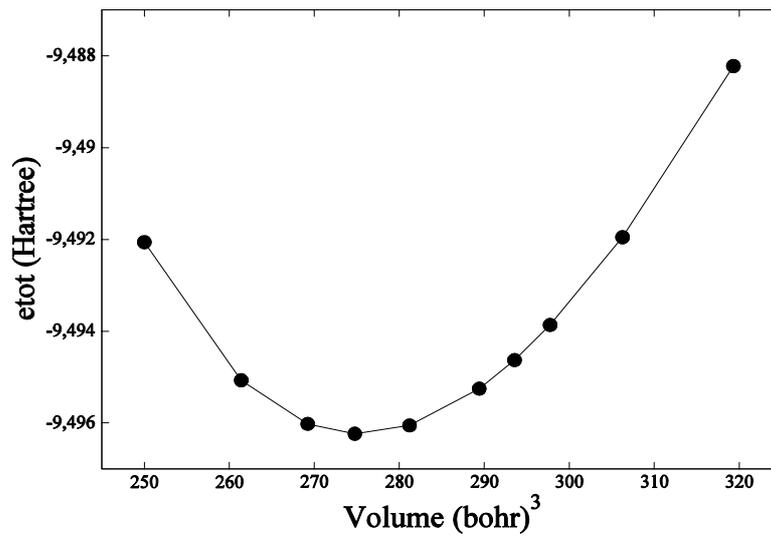


Figure 4-2 : La variation de l'énergie totale du composé SiGe en fonction du volume.

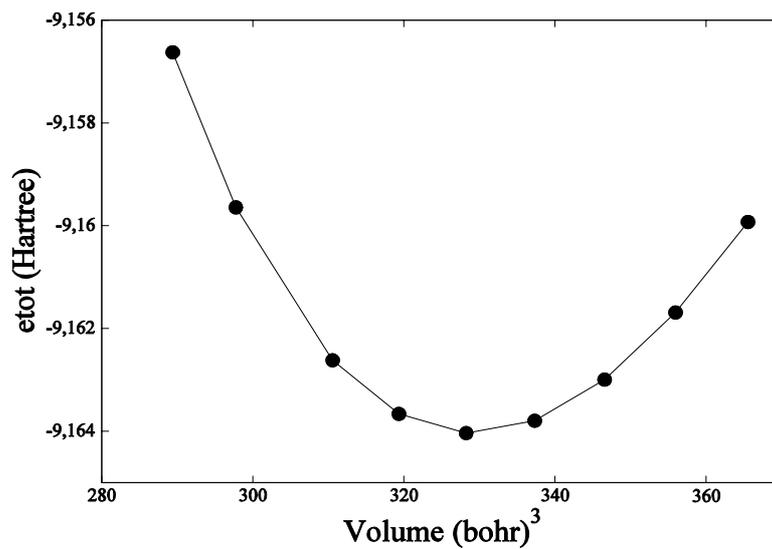


Figure 4-3 : La variation de l'énergie totale du composé SiSn en fonction du volume.

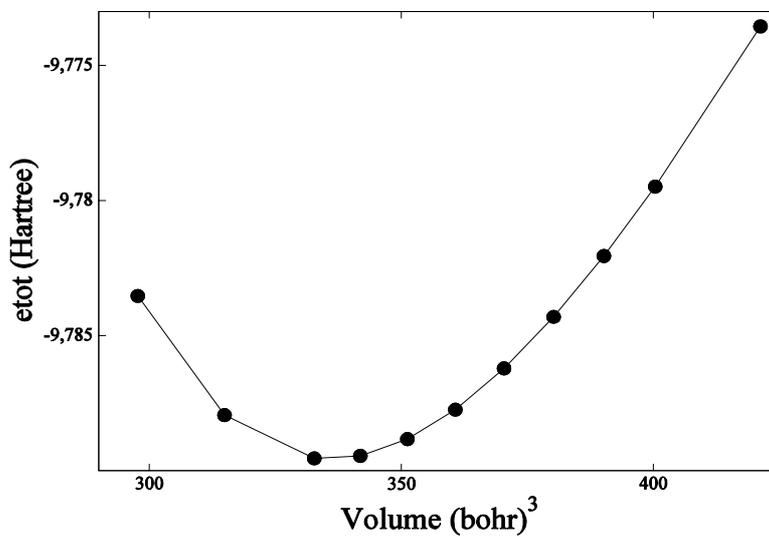


Figure 4-4 : La variation de l'énergie totale du composé GeSn en fonction du volume.

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 par le code Abinit qui utilise une méthode due à R. M. Martin [71], sont données dans le tableau 4-4, ainsi que la valeur du module de compressibilité évaluée à partir des C_{ij} à partir de la relation $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, ces valeurs presque accorde avec celles déterminées à partir de l'équation d'état de Murnaghan (voir tableau 4-1). Ceci peut être une mesure de fiabilité pour nos calculs.

On peut constater que :

Les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $B > 0$.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$B = C_{11} + C_{12}/3$
SiGe	148.6	58.19	72.78	88.32
SiSn	113.93	52.83	52.53	73.19
GeSn	105.35	47.35	50.58	66.68

Tableau 4-4 : Les constantes élastiques calculées (en GPa) pour SiGe, SiSn et GeSn.

4-5 Propriétés Vibrationnelles :

Les vibrations du réseau dans les semi conducteurs sont décrites par la réponse à une distorsion de la cellule élémentaire, cette distorsion est obtenue par les déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre qui correspondent à l'état fondamental.

- Fréquence de vibration

Les fréquences de vibrations ω dépendent du vecteur d'onde du phonon q sont déterminées à l'aide de l'équation suivante (voir section 3-5) :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_i^{*\alpha}(q) \partial u_j^\beta(q)} - \omega^2(q) \right| = 0 \quad (4.7)$$

où M_i et M_j sont les masses des atomes i et j , et $u_j^\beta(q)$ représente le déplacement de l'atome j dans la direction β . Le premier terme de l'équation $\frac{\partial^2 E}{\partial u_i^{*\alpha}(q) \partial u_j^\beta(q)}$ est la matrice dynamique ($C_{ij}^{\alpha\beta}(q)$). Pour obtenir les fréquences, nous avons employé les outils du code ABINIT dans le cadre de la DFPT, qui considère les déplacements des atomes de la maille élémentaire dans les trois directions de l'espace comme une perturbation de la géométrie d'équilibre.

- Spectres des phonons

Les spectres des phonons d'un solide contenant N atome 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 le cas des composés binaires ($N=2$) 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 premiers branches acoustiques sont transversaux (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 des vitesses inférieures à celles correspondantes aux phonons LA.

Les branches optiques

Les fréquences de ces phonons sont les plus élevées et pour les composés binaire tels que SiGe, SiSn, GeSn leurs spectres des phonons possèdent trois branches optiques, deux transversaux (TO) et une longitudinale (LO).

Nos résultats pour les spectres de phonon calculés avec les densités d'états correspondantes (DOS) sont illustrés au figure 4.5, 4.6 et 4.7 respectivement. Les valeurs de fréquences de phonons calculées aux points de haute symétrie Γ , X et L

sont données dans le tableau 4.5. Il est clair, que les valeurs des fréquences des phonons diminuent dans cette ordre SiGe \rightarrow SiSn \rightarrow GeSn. Comme il est bien clair aussi du DOS que le gap d'énergie qui sépare les branches acoustiques et optiques varie d'un matériau à un autre. Il a les valeurs : 100 cm^{-1} pour SiGe et 128 cm^{-1} pour SiSn et 5 cm^{-1} pour GeSn.

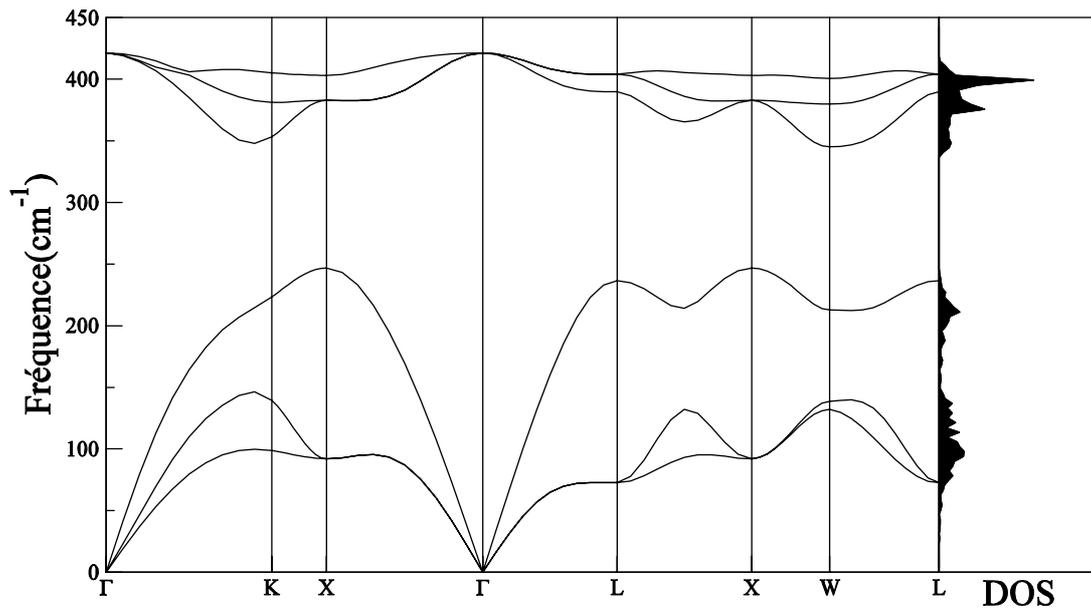


Figure 4.5 : Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour SiGe.

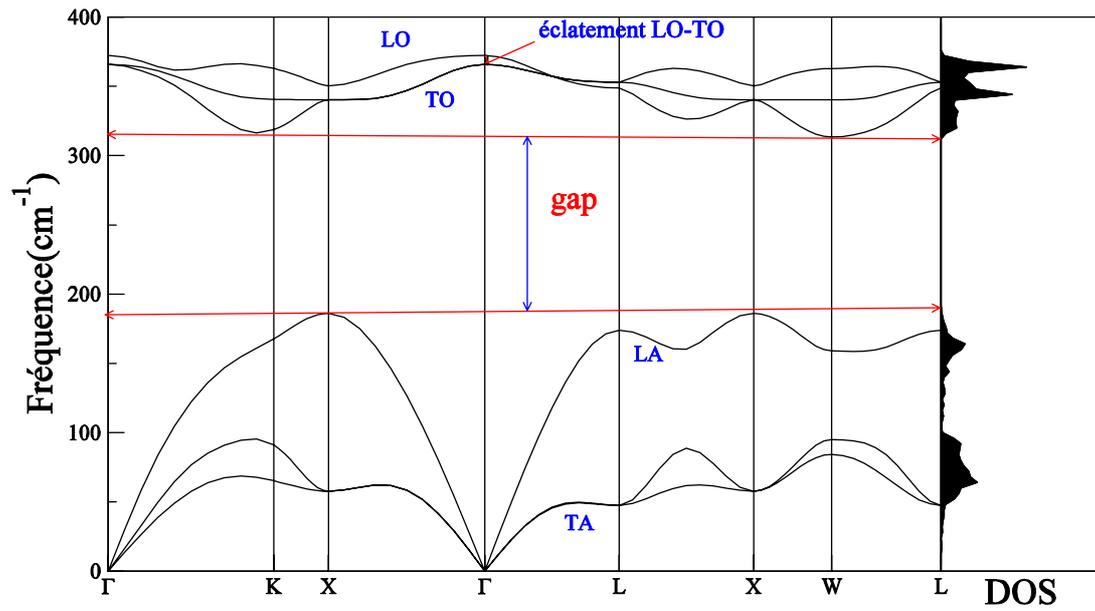


Figure 4.6 : Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour SiSn.

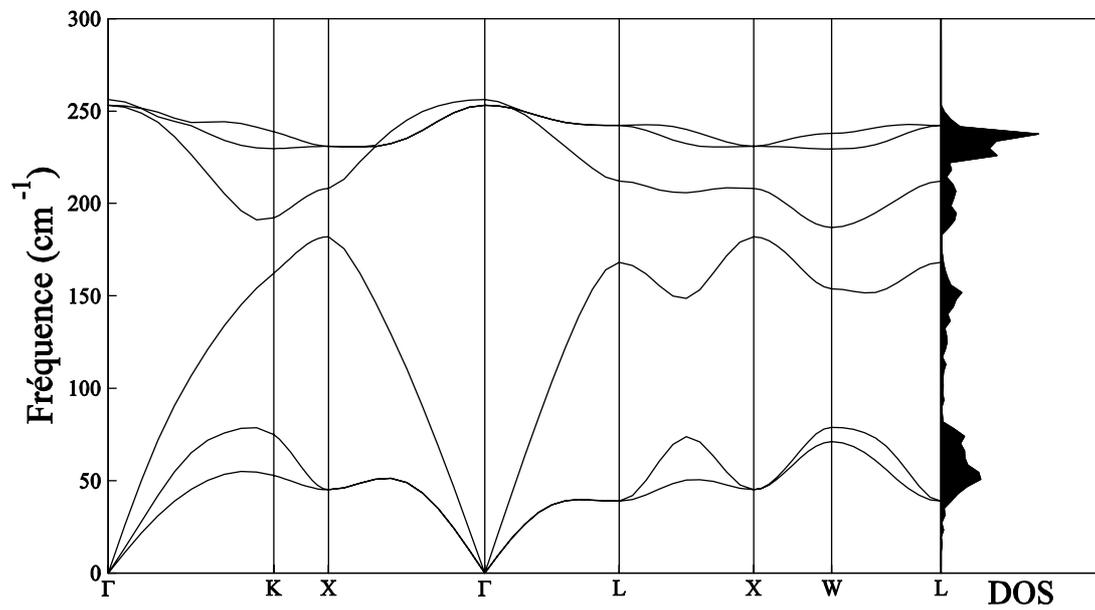


Figure 4.7 : Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculées pour GeSn.

	SiGe	SiSn	GeSn
Γ_{TO}	420.2495 420 ^a	365.8380 363.3333 ^a	253.2456 250 ^a
Γ_{LO}	420.2704	372.2083	256.1612
X_{TA}	92.6086	57.6764	45.0647
X_{LA}	246.1572	185.9888	182.0687
X_{TO}	381.4829	340.2393	230.9415
X_{LO}	402.0223	350.3875	208.9415
L_{TA}	72.9073	47.4743	38.8176
L_{LA}	236.0198	173.8018	168.0776
L_{TO}	402.8632	352.9768	242.1496
L_{LO}	388.6269	348.8239	212.1252

^aRef. [20].

Tableau 4.5 : Les fréquences des phonons calculées des composés SiGe , SiSn et GeSn dans les points de haute symétrie Γ , X et L (en cm^{-1}).

✓ **Les phonons au point Γ et les propriétés liées**

1- L'éclatement des branches optiques :

Dans les semi conducteurs élémentaires, comme le Si, Ge et Sn les phonons optiques transversaux (TO) et les phonons optiques longitudinaux (LO) sont dégénérés dans le centre de la zone de Brillouin. Par ailleurs, dans les semiconducteurs polaires SiGe ,SiSn et GeSn les phonons se produisent un dédoublement dans les modes optiques de vibration longitudinal (LO) et transversal (TO), **LO-TO splitting** dû à l'interaction de la vibration du mode LO avec le champ induit E par les charges électriques des atomes en vibration [68]. Cet effet doit être pris en compte dans le calcul de la matrice dynamique qui est donc corrigée par l'introduction du tenseur de charge effective de Born des ions et du tenseur diélectrique statique, ces deux quantités peuvent être calculées dans la DFPT à partir de la polarisation macroscopique du système [50].

Les valeurs des gaps ($\omega_{LO} - \omega_{TO}$) sont données dans le tableau 4.6

Semi conducteur	$\omega_{LO} - \omega_{TO}$
SiGe	0.0209
SiSn	6.3703
GeSn	2.9516

Tableau 4.6 : La séparation entre le phonon LO et le phonon TO au point Γ (splitting) calculées pour SiGe, SiSn et GeSn (en cm^{-1}).

Ce phénomène de dédoublement LO-TO est uniquement observable dans le spectre de phonon pour SiSn et GeSn figure 4.6 et 4.7 mais pour SiGe il est presque négligeable de l'ordre de ($0.02 cm^{-1}$) (voir figure 4.5). D'autre part la séparation ($\omega_{LO} - \omega_{TO}$) pour la liaison Si-Sn est grande que pour la liaison Ge-Sn .

2- La charge effective de Born

Le couplage entre les phonons optiques et les champs électriques est quantifié par la charge effective de Born, le calcul des charges effectives de Born est associé avec les vibrations des modes optiques, ces modes sont caractérisés par l'éclatement au point Γ . Les charges effectives de Born sont calculées par l'équation (3.52) et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.7.

	Atome1	Atome2
SiGe	-0.072060	0.072060
SiSn	-1.429358	1.429358
GeSn	-1.346589	1.346589

Tableau 4.7 : Les charges effectives de Born calculées pour SiGe, SiSn et GeSn

On remarque que les valeurs obtenues satisfont la Règle de sommation acoustique (Acoustic Sum Rule ; ASR) :

$$\sum_i Z_{i,\alpha\beta}^* = 0 \quad (4.8)$$

3- Le tenseur diélectrique

Le tenseur diélectrique caractérise la réponse des ions qui se déplacent à cause des forces qui sont dues au champ électrique et à la polarisation créée par leurs déplacements. Le tenseur diélectrique est calculé par l'équation (3.51). Les résultats obtenus pour les tenseurs diélectriques statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ sont donnés dans le tableau 4.8.

	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
SiGe	17.5619	17.5601
SiSn	20.0361	19.3561
GeSn	27.4435	26.8223

Tableau 4.8 : Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ calculés pour SiGe, SiSn et GeSn

Les valeurs de $\epsilon(0)$ et $\epsilon(\infty)$ sont presque égale pour chaque matériau.

4-6 Propriétés Thermodynamiques

Les calculs des grandeurs thermodynamiques sont évalués à l'aide des densités d'états des phonons (DOS). La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, l'énergie interne, l'énergie libre sont calculés en fonction de la température dans l'intervalle de 10-600 K. Les résultats obtenus pour SiGe, SiSn et GeSn sont illustrés dans les figures 4.8, 4.9, 4.10 respectivement.

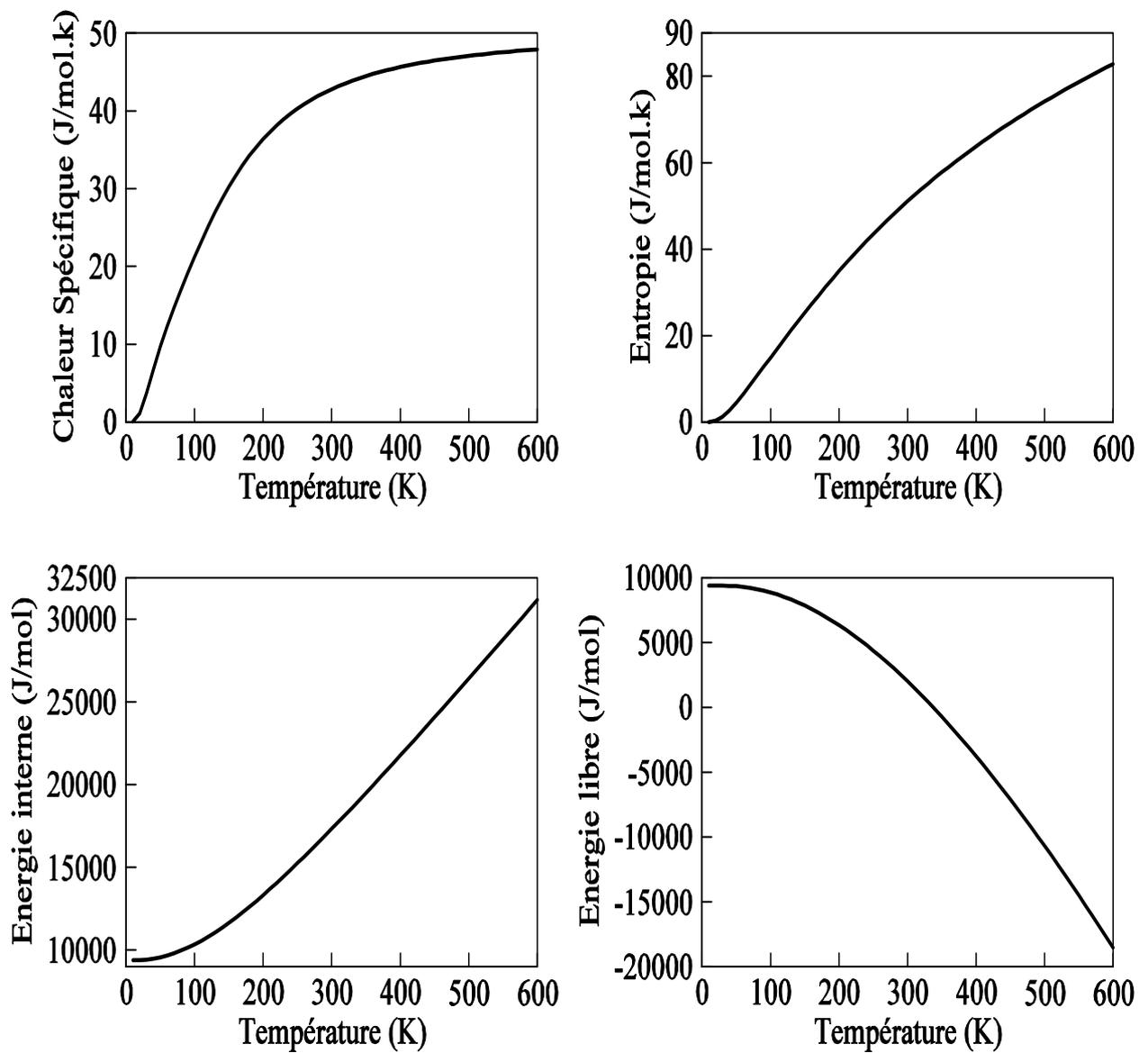


Figure 4.8 : Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne ΔE (J/mol), énergie libre ΔF (J/mol)) calculées pour SiGe.

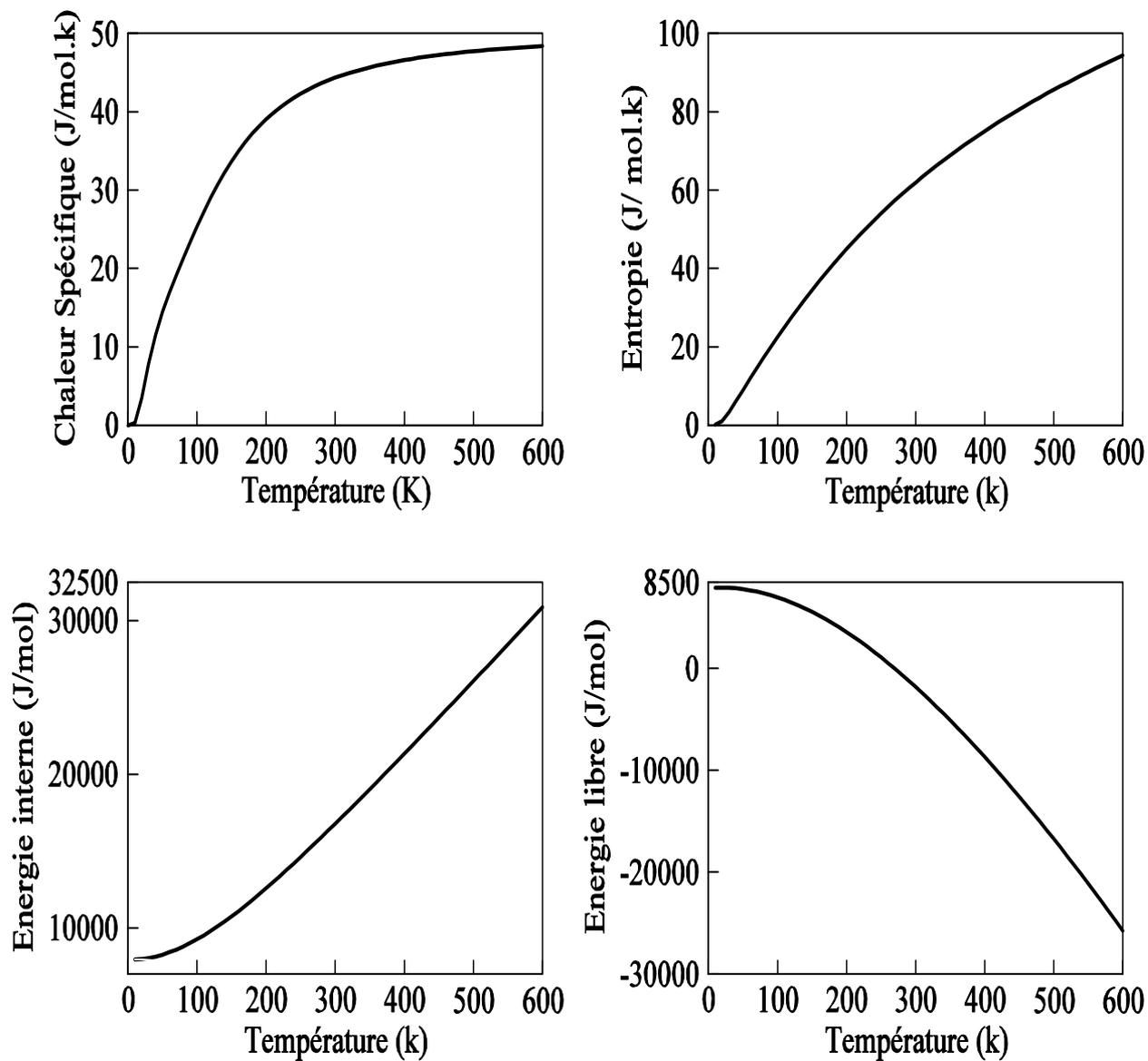


Figure 4.9 : Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne ΔE (J/mol), énergie libre ΔF (J/mol))calculées pour SiSn.

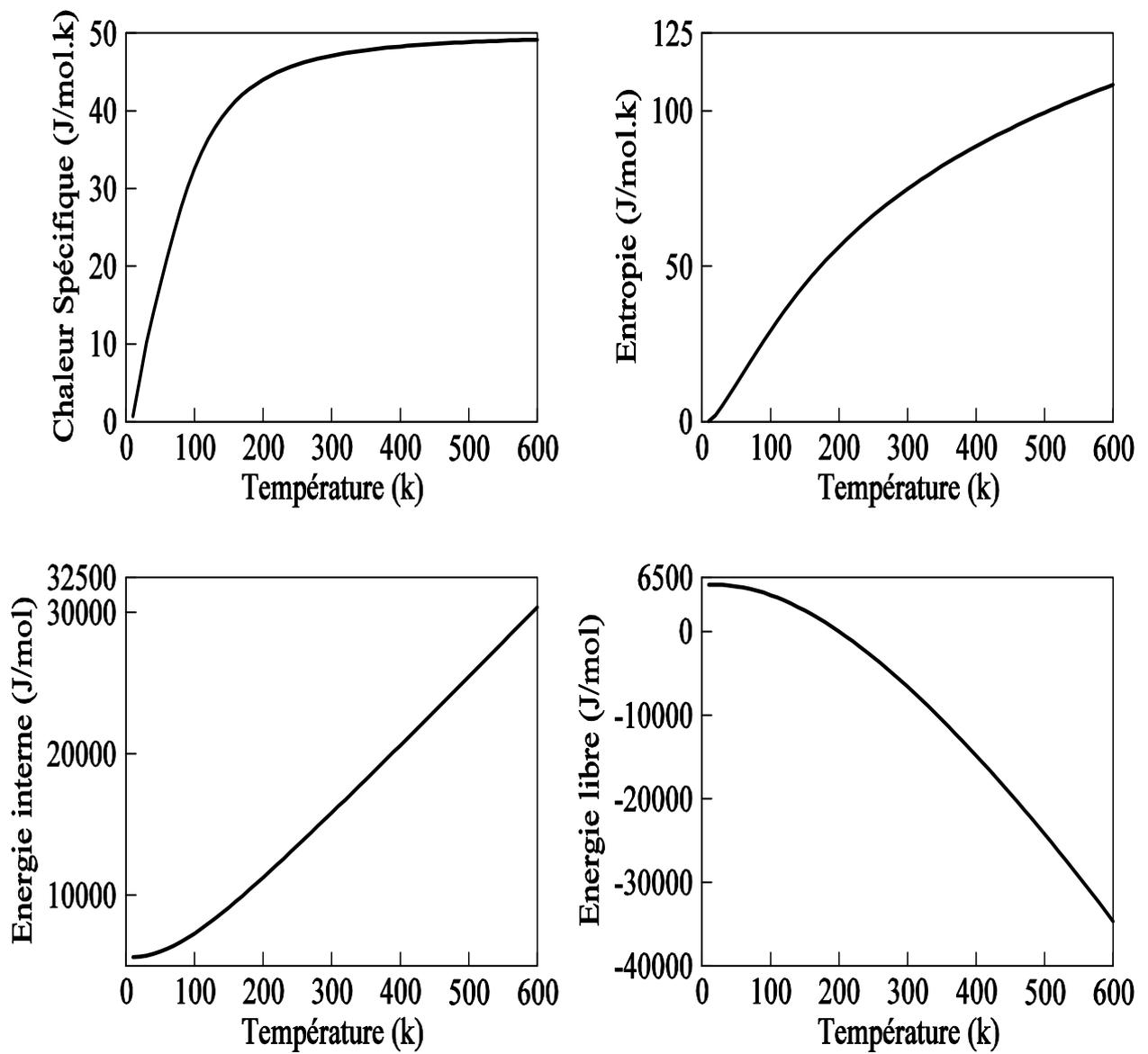


Figure 4.10 : Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne ΔE (J/mol), énergie libre ΔF (J/mol)) calculées pour GeSn.

Pour les trois composés, lorsque $T \rightarrow 0$, on remarque que la variation de l'énergie interne ΔE est égale à celle de l'énergie libre ΔF et cette valeur n'est pas nulle. Lorsqu'on augmente la température ΔF diminue et elle devient négative par contre ΔE augmente. Pour l'entropie on voit qu'il s'approche d'une valeur très petite quand $T \rightarrow 0$ pour les trois composés, et il augmente avec l'augmentation de la température, l'hypothèse fondamentale implique que, dans cette opération l'évolution se fera avec tous les états accessibles équiprobable : $S_{final} \gg S_{init}$ c'est la loi **d'accroissement de l'entropie** (second principe de la thermodynamique) qui correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système. Pour la chaleur spécifique on remarque que pour les trois composés, elle 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.

Conclusion

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés SiGe, SiSn et GeSn dans la structure zinc-blende, en utilisant la méthode du pseudopotentiel avec des ondes planes dans le cadre de la LDA. Les paramètres structuraux d'équilibre sont obtenus en minimisant l'énergie totale en fonction du volume. Les spectres des phonons sont calculés selon les lignes de haute symétrie ainsi que les densités d'états des phonons correspondantes. Le gap d'énergie entre la branche acoustique longitudinale et celle optique transversale varie d'un matériau à un autre. La séparation des branches optiques ($\Gamma_{LO} - \Gamma_{TO}$) diminue dans cette ordre SiSn \rightarrow GeSn \rightarrow SiGe ; dans le même ordre des charges effectives de Born. Les valeurs obtenues des constantes diélectriques statique et électronique (optique) sont presque identiques pour chaque matériau. Les fonctions thermodynamiques, la chaleur spécifique, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre, sont calculées en fonction de la température. A basse température la chaleur spécifique tend vers zéro, par contre à haute température elle tend vers la valeur de Dulong et Petit.

Cette étude est une prédiction des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn, GeSn pour lesquelles il n'y a aucune donnée expérimentale jusqu'à présent. Nous espérons que la présente étude sera comme guide pour des investigations ultérieures sur ces propriétés.

Bibliographie

- [1] C. R. Pidgeon, C. M. Ciesla et B. N. Murdin, *prog Quant. Electr*, 21, 361- 419 (1998)
- [2] Yukan Yang, Wenming. Li. Lei Yu, Xin Sun, Lixing. Xu. Lantain Hou. *Infrared physics & Technology* 38, 9-12 (1997).
- [3] J. C. Phillips, *bands and bands in semiconductors* (Academic, New York 1973)
- [4] A. Delin, P. Ravindran, Olle Eriksson . *Intenational Journal ef Quntum chemistry* 69 , 349-358, (1998)
- [5] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Cetier, B. Khelifa, H. Aourag, *Infrar phys and tech* 37, 483 (1996)
- [6] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders International Editions. (1979).
- [7] David J. Singh, *planewaves, pseudopotentiels and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers 1994.
- [8] P. Hohenberg and W. kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 , (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, (1965).
- [10] P. Giannozzi, S de Cironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev.* B43, 7231 (1991).
- [11] Werner Weber, *Phys. Rev.* B15, 4789 (1977).
- [12] M. Ferhat, A. Zaoui and M. Certier, *J. Phys. C*, soumis (1999).
- [13] M. Ferhat, A. Zaoui, B. Khelifa and H. Aourag, *Sol. Stat. commun.* 91, 407 (1994).
- [14] F. Benkabou, B. Bouhafis, A. Zaoui, M. Certier and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 206, 635 (1998).
- [15] Na. Amrane, S. Ait Abderrahmane and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol* 36 (1995) 843-848.
- [16] M. Sahnoun, R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, B. Bouhafis, B. Abbar.

Physica. B 355 (2005) 392-400.

- [17] R. A. Soref, J. Appl. Phys.72, 626 (1992)
- [18] Jennifer L. Corkill and Marvin L. Cohn, Phys. Rev. B47, 10304 (1993).
- [19] T. Brudevoll, D. S. Citrin, N. E. Christensen and M. Cardona , Phys. Rev. B48, 17128 (1993).
- [20] H. Rucker, M. Mthfessel, Phys. Rev. B52 (1995) 11059.
- [21] R. Pandey, M. Rérat, M. Causà. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 4127.
- [22] V. G. Deibuk, Yu. G. Korolyuk , *Semiconductor Physics, Quantum & Optoelectronics* 2002 V5. P 247-253.
- [23] L. H. Thomas, *the calculation of atomic fields*, Proc.Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [24] A. Nagy, *density functional theory and application to atoms and molecules*. PHYSICS REPORTS, ELSEVIER (1998).
- [25] D. R. Hartree. *The Wave Mechanics of an Atom with a non –coulomb central field*. Proc. Cambridge Philos. Soc, 24. 89 (1928).
- [26] V. A. Fock, Z.Phys. 61. pp126-148 (1930).
- [27] J. C. Slater, Phys. Rev. 81,385 (1951).
- [28] D. M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980).
- [29] S. J. Vcsko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys 58, 1200 (1980).
- [30] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys Rev lett,77.3865(1996).
- [32] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [33] E. Ferrmi, *Nuovo cimento* 11, 157 (1934).
- [34] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [35] J. C. Philips and Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).

- [36] W. C. Topp and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B7, (1974).
- [37] T. Sarkloff and J. D. Joannopoulos Phys. Rev. B16, 5212 (1977).
- [38] R. W. Shaw and W. A. Harrison, Phys. Rev. 163, 604 (1967).
- [39] D. R. Hamman Phys. Rev. Lett 42, 662 (1979).
- [40] G. B. Bachelet, D. R. Hamman and M. Schluter Phys. Rev. B26, 4199 (1982).
- [41] G. P. Kerker, J Phys. C13, L189 (1980).
- [42] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B32, 8412 (1985).
- [43] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B40, 3652 (1989).
- [44] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos Phys. Rev. B41, 1227 (1990).
- [45] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B43, 1993 (1991); Phys. Rev. B43, 8861 (1991).
- [46] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys Condens Matter 4, 7451 (1992).
- [47] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett 48, 1425 (1982).
- [48] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B41, 7892 (1990).
- [49] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B47, 10142 (1993).
- [50] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, Phys. Rev. Lett 58 1861 (1987).
- [51] N. Meskini and K. Kune, Université P. et M. Curie, Technical Report n.5 (1978)
Unpublished.
- [52] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, Proc. R. Soc. London Ser. A310, 111 (1969).
- [53] R. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, Phys. Rev. B1, 910 (1970).
- [54] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).

- [55] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie*, Deitcke, Leipzig (1937).
- [56] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56 ;340 (1939).
- [57] X. Gonze, Phys. Rev . A52, 1096 (1995).
- [58] S. Baroni, S de Cironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi , Rev Mod. Phys. 73 ; 515 (2001).
- [59] M. Born and K. Hung , *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press Oxford, 1954).
- [60] W. Cochran and R Cowley, J. Chem. Phys. Solis. 23, 447 (1962).
- [61] (a) S. Baroni and R. A. Cowley, J. Chem. Phys. Rev. B 33, 7017 (1986) ; (b) M. S. Hybers Ten and S. G. Louie, Phys. Rev. B 35, 5585 (1987).
- [62] P. Goannozzi, S de Gironcoli and R. Resta, in *Proceedings of the Third International Conference on phonon physics*, edited by S. Hunklinger, W.Ludwig and G. Weiss, (World Scientific Publishing Co, Singapore 1990) p 205.
- [63] P. B. Littlewood, J. Phys. C 13, 4893 (1980).
- [64] P. Vogl, J. Phys. C11, 251 (1978).
- [65] Elie. Belorizky et Wladimir. Gorecki, *Introduction à la mécanique statistique*, OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES (1993).
- [66] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^e édition, Dunod Université (1983).
- [67] Changyol Lee and Xavier Gonze , Phys. Rev. B51, 8610 (1995).
- [68] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, *fundamental of semiconductors*, Spinger-Verlage, Berlin (1999).
- [69] Le code ABINIT est un projet commun de l'université Catholique de Louvain, Corning Incorporated et autre collaborateurs, URL [http:// www.abinit.org](http://www.abinit.org).
- [70] F. D. Murnaghan 1944 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 30 244.
- [71] O. H. Nielson Physi. Rev. B32 (1985).

