



Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département des Sciences Exactes
Université 08 mai 1945

Mémoire

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

Etude des propriétés vibrationnelles et optiques des composés $A^I B^II C^V$ LiMgX (X=N, P, As), LiCdP et LiCdAs

Option : Physique de la matière condensée
Par

M^r MELLOUKI ABDALLAH
DIRECTEUR DE MEMOIRE : Pr. B. BENNECER

Devant le jury:

Président : **A. BOUFELFEL**

Rapporteur : **B. BENNECER**

Examineurs: **H. BELKHIR**

H. MERADJI

S. DJEROUD

Membre invité : **N. BOUKHAROUBA**

Pr. Université de Guelma

Pr. Université de Guelma

Pr. Université de Annaba

M.C. Université de Annaba

M.C. Université de Guelma

M.C. Université de Guelma

2007



A mes parents
A tous mes chers
A tous les Hommes de la révolution algérienne

Remerciements

Je tiens à rendre hommage respectueusement au Professeur Mr **A. BOUFELFEL** de l'université de Guelma qui m'a chaleureusement accueilli dans le Laboratoire de Physique à Guelma (LPG) et d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance à mon encadreur le Professeur **B. BENNECER** de l'université de Guelma, pour son assistance, ses conseils et sa compréhension, qui ont contribué pour la réalisation de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude au Professeur **H. BELKHIR** de l'Université de Annaba pour sa grande sympathie à mon égard et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens mon profond respect au Dr. **H. MERADJI** Maître de conférence à l'Université de Annaba qui a gentiment accepté de juger ce travail.

Je remercie sincèrement Madame **S. DJEROUD** Maître de conférence à l'Université de Guelma d'avoir bien voulu accepter d'être membre de ce jury.

Je remercie chaleureusement **S. Mr. N. BOUKHAROUBA** Maître de conférence à l'Université de Guelma pour l'honneur qu'il m'a fait d'être invité.

Je remercie tous mes collègues à l'Université de Guelma pour leurs conseils et leur aide tout au long de la réalisation de ce travail.

Que mes amis, M. Ammar, B. Noureddine , B. yamine, K. Hocine, B. Reda et H. Farouk sans oublier mes chères frères et sœurs Adel , Ali , said, Naima , Abir et Lamia.

En outre, je conserve des souvenirs très agréables des discussions scientifiques passionnées avec mon ami Fateh Kalarasse.

ملخص

في هذه الرسالة قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية والضوئية والاهتزازية للمركبات الثلاثية LiMgX ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) و LiCdP و LiCdAs وكذا المركبات الثنائية الموافقة لها InAs و InP و AlX .

لدراسة الخصائص الإلكترونية والضوئية، استعملنا طريقة الأمواج المستوية المزدادة خطياً، ومن أجل دراسة الخصائص الاهتزازية استعملنا طريقة الشبه كمونيات والأمواج المستوية.

المقادير البنيوية بينت امتداد الشبكات بالنسبة للمركبات الثلاثية مقارنة بالمركبات الثنائية، وهذا يؤدي إلى انخفاض مقدار صلابتها. عصابات الطاقة أوضحت تشابه كبير بين المركبات الثلاثية والثنائية مع تغيير في العصابات الناقلة.

أطياف الجزء التخلي لدالة العزل موضحة بالتفصيل. الأطياف الصوتية للمركبات الثلاثية تحتوي على ثلاثة فروع إضافية مقارنة مع المركبات الثنائية.

الشحنات الفعالة *ليورن* أثبتت الطبيعة النصف تساهمية والنصف أيونية لروابط المركبات الثلاثية.

Abstract

We present first principles studies of the electronic, optical and vibrational properties of the ternary compounds LiMgX ($X=\text{N,P,As}$), LiCdP and LiCdAs , and their binary analogous AlX , InP and InAs . The calculations are performed using the linear augmented plane wave method for the electronic and optical properties, and the plane wave pseudo-potential method for the vibrational properties. The structural parameters show a dilation of the ternary lattices with respect to their binary compounds, which cause a reduction of the rigidity. The electronic band structures are similar in the ternary and the binary compounds, with small modifications of the first conduction band. The imaginary part of the dielectric function spectra are discussed and analysed in details. The phonon spectra of the ternaries contain three additional branches in comparison with the binaries. The Born effective charges show the half-covalent half-ionic nature of the bonds in the ternary compounds and the acoustic sum rule is satisfied.

Résumé

Nous présentons une étude de premiers principes des propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles des composés ternaires LiMgX ($X=\text{N,P,As}$), LiCdP et LiCdAs , ainsi que leurs binaires analogues AlX , InP et InAs . Les calculs sont effectués en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées pour les propriétés électroniques et optiques, et la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes pour les propriétés vibrationnelles. Les paramètres structuraux montrent une dilatation des réseaux dans les matériaux ternaires par rapport à leur binaires analogues, qui conduit à une diminution de leur rigidité. Les structures de bandes montre une similarité entre les composés ternaires et binaires, avec une modification de la première bande de conduction. Les spectres des parties imaginaires de la fonction diélectrique sont discutés en détail. Les spectres des phonons des composés ternaires contiennent trois branches supplémentaires par rapport aux spectres de leurs binaires analogues. Les charges effectives de Born montrent la nature demi-covalente demi-ionique des liaisons dans les matériaux ternaires et la règle de sommation acoustique est satisfaite.

Table des matières

1	La dynamique des réseaux et la théorie de la fonctionnelle de la densité	3
1.1	Introduction	3
1.2	La dynamique du réseau et les constantes des forces	4
1.3	Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel	7
1.4	Modes normaux d'un réseaux unidimensionnel diatomique	10
1.5	La réponse linéaire et la dynamique du réseau	14
1.5.1	Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité	17
	La théorie de la fonctionnelle de la densité	17
	Réponse linéaire dans la DFT	19
1.5.2	Les semiconducteurs polaires	20
	Calcul du tenseur diélectrique	21
	Calcul des charges effectives de Born	23
2	Méthodes de calcul	24
2.1	Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW)	24
2.2	Pseudopotentiels	27
2.2.1	La construction de Phillips-kleinman	28
2.2.2	Le pseudopotentiel à norme conservée	30
2.2.3	La norme conservée avec des ondes planes	33
2.2.4	La transformation de Klienman Bylander	34
2.2.5	Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme)	34
2.2.6	Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération)	37
2.2.7	Les pseudopotentiels de Troulier et Martins	38
2.3	La méthode des ondes planes augmentées	39
2.4	La méthode linéaire des ondes planes augmentées	44
2.4.1	Principe de la méthode FP-LAPW	45
2.4.2	Le rôle des énergies de linéarisation E_ℓ	45
2.4.3	Détermination des fonctions de base	46
	Les fonctions radiales non relativistes	46
	Les fonctions radiales relativistes	48
	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	53
2.4.4	Représentation de la densité de charge et du potentiel	54
	La construction des étoiles (Stars)	55
	La construction des harmoniques du réseau	57



2.4.5	Le potentiel coulombien	59
2.4.6	Le potentiel d'échange et de corrélation	61
2.4.7	Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement	63
3	Résultats	65
3.1	Détails de calcul	65
3.2	Propriétés structurales	66
3.3	Propriétés électroniques	71
	La modification de la bande de conduction et la règle d'insertion	79
3.4	Propriétés optiques	81
3.5	Propriétés vibrationnelles	88
3.5.1	Les spectres des phonons	88
	Les branches acoustiques	88
	Les branches optiques	88
3.5.2	les phonons au point Γ et les propriétés liées	94
	L'éclatement des branches optiques	94
	Les charges effectives de Born	95
3.5.3	Les phonons aux points de haute symétrie	96
	Bibliographie	100

Table des figures

1.1	Réseau de Bravais unidimensionnel.	7
1.2	courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique.	10
1.3	Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques.	11
1.4	Branches de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique.	13
2.1	Le potentiel muffin-tin.	40
2.2	Construction des étoiles.	57
2.3	La construction des harmoniques du réseau.	59
2.4	La résolution de l'équation de Poisson par la méthode de pseudo-charge. . .	60
2.5	Le potentiel d'échange et corrélation.	62
3.1	Structure cristalline d'un semiconducteur à liaison tétraédrique.	67
3.2	Energie totale en fonction du volume pour LiMgX.	69
3.3	Energie totale en fonction du volume pour LiCdP et LiCdAs.	70
3.4	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour LiMgN, LiMgP et LiMgAs, le niveau de Fermi est égale à zéro.	72
3.5	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour LiCdP et LiCdAs, le niveau de Fermi est égale à zéro.	73
3.6	Les densités d'états partielles de LiMgN.	74
3.7	Les densités d'états partielles de LiMgP.	75
3.8	Les densités d'états partielles de LiMgAs.	76
3.9	Les densités d'états partielles de LiCdP.	77
3.10	Les densités d'états partielles de LiCdAs.	78
3.11	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (<i>valence</i> $\rightarrow$ <i>conduction</i> ; $v_i \rightarrow c_j$ (à gauche) et la structure des bandes de transition interbandes(à droite) pour LiMgN. Pour la némurotation des bandes voir le texte.	82
3.12	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (<i>valence</i> $\rightarrow$ <i>conduction</i> ; $v_i \rightarrow c_j$ (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes(à droite) pour LiMgP. Pour la némurotation des bandes voir le texte.	83

3.13	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (<i>valence</i> $\rightarrow$ <i>conduction</i> ; $v_i \rightarrow c_j$ (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes(à droite) pour LiMgAs. Pour la numérotation des bandes voir le texte.	83
3.14	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (<i>valence</i> $\rightarrow$ <i>conduction</i> ; $v_i \rightarrow c_j$ (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes(à droite) pour LiCdP. Pour la numérotation des bandes voir le texte.	84
3.15	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (<i>valence</i> $\rightarrow$ <i>conduction</i> ; $v_i \rightarrow c_j$ (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes(à droite) pour LiCdAs. Pour la numérotation des bandes voir le texte.	84
3.16	Spectres des phonons pour LiMgN et AlN.	89
3.17	Spectres des phonons pour LiMgP et AlP.	90
3.18	Spectres des phonons pour LiMgAs et AlAs.	91
3.19	Spectres des phonons pour LiCdP and InP.	92
3.20	Spectres des phonons pour LiCdAs et InAs	93

Liste des tableaux

3.1	Paramètres structuraux ; parameter de réseau a_0 en (Å), module de compression B en (GPa) et sa dérivé B' de α -[LiMgX, LiCdP et LiCdAs] et leurs composés binaires analogues zinc-blende AlX, InP et InAs.	68
3.2	Les valeurs des gaps (gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et gap indirect ($\Gamma - X$)) calculées et experimentales (eV) et le degré d'indirectivité δ	79
3.3	La différence des gaps entre FTC et ZB et les caractères des charges de Li aux point L, Γ et X.	80
3.4	Les transitions optiques dans α -LiMgN.	86
3.5	Les transitions optiques dans α -LiMgP.	86
3.6	Les transitions optiques dans α -LiMgAs.	87
3.7	Les transitions optiques dans α -LiCdP.	87
3.8	Les transitions optiques dans α -LiCdAs.	87
3.9	Les paramètres des réseaux des composés ternaires et leurs binaires analogues calculés par la méthode PP-PW.	89
3.10	La séparation entre le phonon LO et le phonon TO au point Γ	95
3.11	Les charges effectives des FTC et des leurs parents analogues ZB	96
3.12	Les fréquences des phonons des FTC dans les points de haute symétrie Γ , X et L.	97
3.13	Les fréquences des phonons des ZB dans les points de haute symétrie Γ , X et L.	97
3.14	Le rapport des vitesses de son entre les FTC et ZB ($r = v_{FTC}/v_{ZB}$), dans des différentes directions de haute symétrie	98

Introduction générale

Les composés $A^I B^{II} C^V$ ($A=\text{Li}$, $B=\text{Mg}$, Cd , $C=\text{P}$, As , N), connus sous le nom Nowotny-Juza, appartiennent à la classe des composés à liaison tétraédrique remplie synthétisés par Nowotny et Juza [1, 2] au milieu du $XX^{\text{ème}}$ siècle (1940-1950). Ces composés peuvent être caractérisés comme des matériaux binaires hypothétiques $(A^I B^{II})^-$ remplis par les ions Li^+ .

L'intérêt de ces matériaux a été renouvelé par la prédiction de Wood et al. [3], et Carlsson et al. [4], que LiZnP et LiZnAs possèdent un gap direct, cette prédiction a stimulé d'autres travaux théoriques et confirmée expérimentalement par Kuriyama et son groupe [5], et Bacewicz et Cizek [6, 7].

Les structures électroniques ont été calculées et interprétées à l'aide de la règle d'insertion, et l'aspect structural et les caractères des liaisons ont été le sujet de plusieurs études. Récemment, Wood et Strohmayer ont étudié les propriétés vibrationnelles de LiZnAs et LiZnP [8], les constantes élastique et les propriétés élastiques de LiZnX ($X=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) ont été étudiés par F.Kalarass et B. Bennecer [9]. Malheureusement, il y a peu d'information concernant les propriétés vibrationnelles de ces matériaux, dans ce travail on a étudié les propriétés électroniques, les propriétés optiques et vibrationnelles, des composés LiMgX , LiCdP et LiCdAs , les calculs sont effectués par l'utilisation de la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les propriétés structurales, les propriétés électroniques et les propriétés optiques, et en utilisant la méthode de pseudo potentiel et les ondes planes (PW-PP) en conjonction avec la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

Ce mémoire contient trois chapitres, le premier est consacré à la description de la dynamique des réseaux, la DFT et la DFPT, le deuxième décrit la méthode LAPW et PW-PP et le dernier chapitre contient les résultats obtenus et leurs interprétations, finalement une conclusion générale est déduite.

Chapitre 1

La dynamique des réseaux et la théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1 Introduction

Actuellement, les méthodes de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont des outils bien établis pour l'étude des propriétés structurales, optiques, et vibrationnelles des matériaux d'une façon plus réaliste.

La méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) est une méthode très efficace dans l'étude des propriétés structurale et optique des solides, la combinaison des ondes planes avec le pseudopotentiel a donné naissance à une méthode simple dont la précision et le pouvoir de prédiction ont été démontré dans une grande variété de systèmes, avec une grande fiabilité dans le calcul des spectres des phonons des semiconducteurs.

Récemment une approche basée sur la théorie de la perturbation a été développée depuis 1987 [10, 11] : la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), avec un effort de calcul comparable à celui d'un calcul autocohérent pour un système non perturbé. Maintenant, il est possible d'obtenir les spectres de dispersion des phonons dans une grille fine de vecteurs d'ondes qui couvre la zone de Brillouin toute entière, qui peuvent être comparés directement avec les données obtenues par l'expérience de diffrac-

tion des neutrons, à partir desquelles plusieurs propriétés physiques du système peuvent être calculées (par exemples : la capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique, la dépendance en température du gap d'énergie,...etc)

L'intérêt des spectres des phonons des matériaux massifs n'est pas relié seulement aux propriétés des matériaux purs, mais contribuent aussi aux calculs approximatifs pour les systèmes compliqués tels que les alliages, les superréseaux et les autres microstructures quantiques. Les propriétés vibrationnelles de ces derniers attirent beaucoup d'attention à cause de l'intérêt fondamental de ces nouveaux matériaux dans plusieurs applications.

Les modèles théoriques de la dynamique des réseaux [12] 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 de premiers principes a grandi. Dans ce chapitre on introduit les problèmes de la dynamique du réseau d'un solide infini puis on donne quelques détails sur la DFT et la DFPT ainsi que leurs applications dans le calcul des propriétés vibratonnelles des semiconducteurs.

1.2 La dynamique du réseau et les constantes des forces

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 :

$$\mathbf{R}_{L,i} = \mathbf{R}_L + \boldsymbol{\tau}_i \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.1)$$

avec le vecteur du réseau $\mathbf{R}_L$ qui peut être exprimé en terme des vecteurs de base $\mathbf{a}_L$ comme suit :

$$\mathbf{R}_L = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\}, \quad (1.2)$$

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

$$\tau_i = x_1^i \mathbf{a}_1 + x_2^i \mathbf{a}_2 + x_3^i \mathbf{a}_3 \quad 0 \leq x_1^i < 1 \quad (1.3)$$

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

$$\mathbf{R}_{L,i} \longrightarrow \mathbf{R}_{L,i} + \mathbf{u}(\mathbf{R}_L), \quad (1.4)$$

comme un développement de Taylor du second ordre :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \mathbf{u}_i(\mathbf{R}_L) \cdot \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'}) \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{R}_{L'}) + o(\mathbf{u}^3). \quad (1.5)$$

Les coefficients $C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'})$ qui apparaissent dans l'équ. (1.5) sont nommés les constantes des forces interatomiques et sont données par [11] :

$$C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'}) = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}_L) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}_{L'})} \Big|_0, \quad (1.6)$$

où la deuxième dérivée est calculée à l'équilibre. Pour alléger la notation, dans ce qui suit l'indice L sera ignoré dans le cas où il n'y a pas de confusion avec un autre indice. La différenciation de l'équ. (1.5) par rapport à $u_{\alpha i}(\mathbf{R})$ nous permet d'écrire la force exercée sur un atome dans le site $\mathbf{R}_i$ comme suit :

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{u}_i(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}', j} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{R}') + o(\mathbf{u}^2). \quad (1.7)$$

Les constantes des forces définies par l'équ. (1.6) ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal.

En particulier, à cause de l'invariance de translation du cristal, les constantes des forces dépendent seulement de la différence $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ et satisfont la relation :

$$\sum_{\mathbf{R}, j} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = 0. \quad (1.8)$$

L'équ. (1.8) exprime la conservation de l'énergie potentielle lors d'une translation uniforme du cristal. Cette propriété est reliée à l'annulation des fréquences des modes acoustiques

au centre de la zone de Brillouin (la somme acoustique).

D'après l'équ. (1.7) les équations classiques du mouvement sont :

$$M_i \mathbf{u}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}', j} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{R}'). \quad (1.9)$$

L'invariance de translation nécessite que les solutions de l'ensemble infini des équations couplées (1.9) puissent être écrites sous la forme de fonction de Bloch :

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} \mathbf{u}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - i\omega t}. \quad (1.10)$$

Les valeurs permises de $\mathbf{q}$ sont données par les conditions aux limites périodiques de Born-Von Kàrmàn. Par la substitution de (1.10) dans (1.9), on obtient l'équation :

$$\omega^2 \mathbf{u}_i = \sum_{j} \tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{u}_j, \quad (1.11)$$

dont on a introduit la transformation de Fourier discontinue :

$$\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \quad (1.12)$$

La matrice $\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q})$, définie par l'équ. (1.12), est nommée la matrice dynamique du cristal. C'est une matrice hermitique $3n \times 3n$, qui possède des propriétés suivantes :

$$\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}) = (\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}^*))^T \quad (1.13)$$

$$\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(-\mathbf{q}) = \tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q})^*. \quad (1.14)$$

Le problème aux valeurs propres dans l'équ. (1.11) admet $3n$ solutions pour ω^2 dans chaque point $\mathbf{q}$ de la zone de Brillouin ; ces solutions seront notées par $\omega_m^2(\mathbf{q})$, où $m = 1, 2, \dots, n$ et peuvent être interprétées comme des branches d'une fonction $\omega^2(\mathbf{q})$. Les relations exprimées par les équations $\omega(\mathbf{q})$ sont connues comme les relations de dispersion.

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

$$\begin{aligned} \sum_i (\mathbf{u}_{i,\mathbf{q}}^m)^* \cdot \mathbf{u}_{i,\mathbf{q}}^{m'} &= \delta_{mm'} \\ \sum_m (u_{\alpha i, \mathbf{q}})^* u_{\alpha' j, \mathbf{q}} &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Dans le cadre de cette approximation harmonique nous allons présenter les modes normaux d'un réseau unidimensionnel

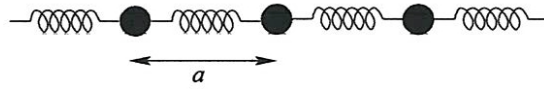


FIG. 1.1: Réseau de Bravais unidimensionnel.

1.3 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 par une distance a , telle que les vecteurs du réseau de Bravais unidimensionnel sont tout simplement $R = na$, avec n , entier (figure 1.1). Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre, l'ion oscille autour de na .

Pour simplifier, nous supposons que seuls les ions voisins interagissent, de telle manière que nous puissions prendre l'énergie potentielle harmonique sous la forme [13] :

$$\phi = \phi_0 + U^{harm} \quad (1.16)$$

avec

$$U^{harm} = \frac{1}{2} K \sum [u(na) - u([n+1]a)]^2 \quad (1.17)$$

(où $K = \phi''(a)$, $\phi(x)$ étant l'énergie d'interaction de deux ions séparés par une distance x sur la droite). Donc, les équations de mouvement sont :

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K[2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)] \quad (1.18)$$

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). On peut très facilement visualiser le mouvement résultant en termes de ce modèle.

Si la chaîne d'ions ne contient qu'un nombre fini, N , alors on doit spécifier la façon dont on traite les ions aux deux extrémités. On peut considérer qu'ils n'interagissent qu'avec leurs voisins sur le côté intérieur, mais ceci rendrait l'analyse compliquée sans modifier matériellement les résultats finaux. Car si N est grand, et si on n'est pas intéressé par les effets de bord, alors la façon précise dont les ions aux extrémités sont traités est sans importance, et on peut choisir une approche en se basant sur la commodité mathématique. Comme dans le cas du gaz d'électrons, le choix le plus pratique est la condition aux limites périodique de Born-von Karman. Dans une chaîne linéaire d'ions, 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.

Si nous considérons que les ions occupent des sites $a, 2a, \dots, Na$, alors nous pouvons utiliser l'équ. (1.17) pour décrire chacun des N ions ($n=1, 2, \dots, N$), à condition d'interpréter les quantités $u([N+1]a)$ et $u(0)$ intervenant dans les équations du mouvement de $u(Na)$ et de $u(0)$, respectivement, comme suit :

$$u([N+1]a) = u(0) \quad ; \quad u(0) = u(Na). \quad (1.19)$$

Nous cherchons des solutions de (1.18) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (1.20)$$

Les conditions aux limites périodiques (1.4) exige que

$$e^{ikNa} = 1 \quad (1.21)$$

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

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} \quad (1.22)$$

avec n entier, remarquons que si k varie de $\frac{2\pi}{a}$, le déplacement $u(na)$ défini par (1.20) reste inchangé. Par conséquent, il y a exactement N valeurs de k compatibles avec (1.22) qui conduisent à des solutions distinctes. Nous choisissons leurs valeurs entre $-\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{a}$,

cette intervalle représente la première zone de Brillouin. En remplaçant (1.20) dans (1.18) on trouve que :

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna-\omega t)} &= -K[2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(kna-\omega t)} \\ &= -2K(1 - \cos ka)e^{i(kna-\omega t)} \end{aligned} \quad (1.23)$$

et par conséquent, on a une solution pour un k donné, pourvu que $\omega = \omega(k)$, où

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin |1/2ka| \quad (1.24)$$

Les solutions qui décrivent les déplacements réels des ions sont données par les parties réelles ou imaginaires de (1.20) :

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{cases} \quad (1.25)$$

Puisque ω est une fonction paire de k , il suffit de prendre uniquement la racine positive dans (1.24), car les solutions (1.25) 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'équ. (1.25) fournit $2N$ solutions indépendantes.

Les solutions de (1.25) décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $c = \omega/k$, et une vitesse de groupe $v = \partial\omega/\partial k$. La fréquence ω est tracée en fonction du vecteur d'onde k dans la figure 1.2.

Cette courbe est appelée courbe de dispersion. Lorsque k est petit devant π/a (c'est à dire, lorsque la longueur d'onde est grande par rapport à la distance entre les particules), ω est linéaire en k :

$$\omega = (a\sqrt{K/M}) |k| \quad (1.26)$$

C'est le type de comportement auquel on est habitué dans le cas des ondes lumineuses et des ondes sonores ordinaires; $\omega \rightarrow 0$ si $k \rightarrow 0$ (caractère acoustique). Si ω est linéaire en k , alors la vitesse de groupe est la même que la vitesse de phase, et les deux sont indépendantes de la fréquence. L'une des caractéristiques des ondes dans un milieu discret, est le fait que la linéarité cesse d'être valable pour les longueurs d'onde

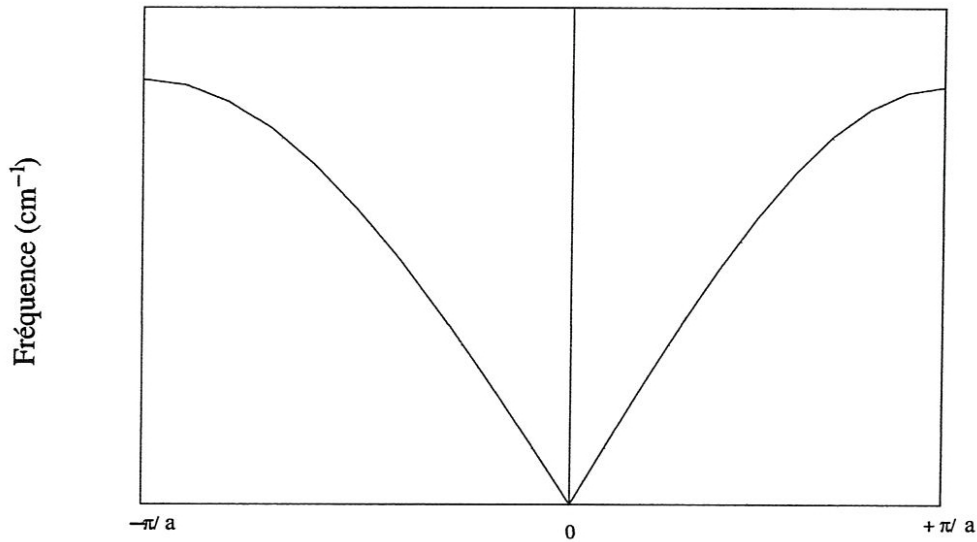


FIG. 1.2: courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique.

suffisamment courtes pour être comparables avec l'espacement entre particules. Dans le cas présent, ω décroît au-dessous de ck lorsque k augmente, et la courbe de dispersion devient en fait plate (autrement dit, la vitesse de groupe s'annule) lorsque k atteint $\pm\pi/a$.

Si nous abandonnons l'hypothèse que seuls les plus proches voisins interagissent, très peu de changements se produisent dans ces résultats. La dépendance fonctionnelle de ω avec k devient plus complexe, mais on trouve toujours N modes normaux de la forme (1.20) pour les N valeurs de k permises. De plus, la pulsation $\omega(k)$ reste linéaire en k pour k petit devant π/a , et la relation $\partial\omega/\partial k = 0$ en $k = \pm\pi/a$ est satisfaite.

1.4 Modes normaux d'un réseaux unidimensionnel diatomique

Nous considérons ensuite un réseau de Bravais unidimensionnel avec deux ions par maille primitive, de positions à l'équilibre na et $na+d$, nous supposons que les deux ions voisins dépendent de la distance qui les sépare, d ou $a-d$ figure 1.3.

Pour simplifier, nous supposons encore que seuls les plus proches voisins interagissent

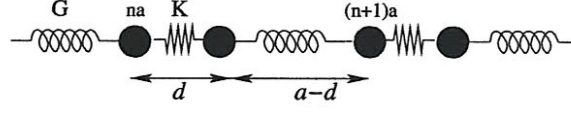


FIG. 1.3: Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques.

avec une force qui est plus importante pour les paires séparées de d que pour les paires séparées de $a-d$ (puisque $a-d > d$). On peut écrire l'énergie potentielle harmonique (1.16) sous la forme [13] :

$$\begin{aligned}
 U^{harm} = & K/2 \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 \\
 & + G/2 \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2
 \end{aligned}
 \quad (1.27)$$

où nous avons pris $u_1(na)$ pour le déplacement de l'ion qui oscille autour du site na , et $u_2(na)$ pour le déplacement de l'ion qui oscille autour du site $na+d$.

Les équations de mouvement sont :

$$\begin{aligned}
 M\ddot{u}_1(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)} \\
 &= -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\
 M\ddot{u}_2(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)} \\
 &= -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n+1)a)]
 \end{aligned}
 \quad (1.28)$$

Nous cherchons encore une solution représentant une onde de pulsation ω et de vecteur d'onde k :

$$\begin{aligned}
 u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\
 u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}
 \end{aligned}
 \quad (1.29)$$

ici, ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes à déterminer, dont le rapport précise l'amplitude et la phase relative de la vibration des ions dans chaque maille primitive. Comme dans le cas monoatomique, les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman conduisent encore aux N valeurs non équivalentes de k données par (1.22).

Si nous remplaçons (1.29) dans (1.28) et simplifions par le facteur commun $e^{i(kna-\omega t)}$, nous obtenons deux équations couplées :

$$\begin{aligned} [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + (K + Ge^{-ika})\epsilon_2 &= 0 \\ [(K + Ge^{ika})\epsilon_1 + M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 &= 0 \end{aligned} \quad (1.30)$$

Cette paire d'équations homogènes aura une solution, à condition que le déterminant des coefficients s'annule :

$$[M\omega^2 - (K + G)]^2 = |K + Ge^{-ika}|^2 = K^2 + G^2 + 2KG \cos ka \quad (1.31)$$

L'équ. (1.31) est vérifiée pour deux valeurs positives de ω données par :

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm 1/M \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka} \quad (1.32)$$

avec

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \pm \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|} \quad (1.33)$$

Pour chacune des N valeurs de k , il y a donc *deux* solutions, conduisant à un total de $2N$ modes normaux, correspondant aux $2N$ degrés de liberté (deux ions dans chacune des mailles primitives). Les deux courbes de ω en fonction de k sont appelées *branches* de la loi de dispersion, et sont tracées sur la figure 1.4. La branche inférieure a la même structure que l'unique branche que nous avons trouvé dans le réseau de Bravais monoatomique : ω s'annule linéairement en k pour des k petits, et la courbe devient plate aux bords de la zone de Brillouin. Cette branche est appelée *branche acoustique* sa loi de dispersion est de la forme $\omega = ck$, caractéristique des ondes sonores, pour des k petits. La deuxième branche commence à $\omega = \sqrt{2(K + G)/M}$ pour $k = 0$ et décroît, lorsque k augmente, jusqu'à $\sqrt{2K/M}$ au bord de la zone. Cette branche est appelée *branche optique* car les modes optiques de grande longueur d'onde, dans les cristaux ioniques, peuvent interagir avec le rayonnement électromagnétique, et sont en grande partie responsables du comportement optique caractéristique de ces cristaux.

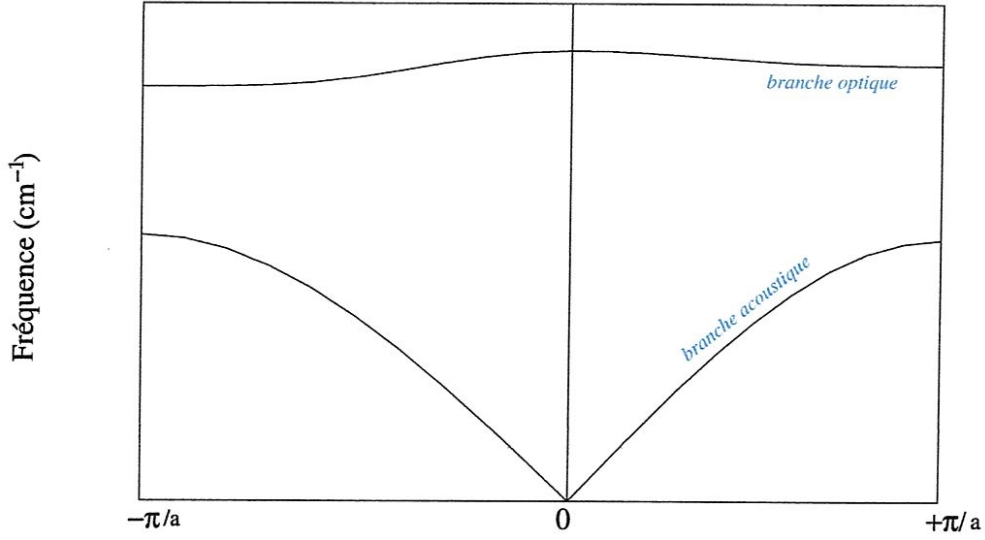


FIG. 1.4: Branches de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique.

On peut obtenir plus d'indications sur la nature des deux branches en considérant quelques cas particuliers avec plus de détails.

- 1. $k \ll \pi/a$: $\cos ka \approx 1 - (ka)^2/2$, les racines deviennent :

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - o(ka)^2 \quad (1.34)$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{(KG)}{2M(K+G)}}(ka) \quad (1.35)$$

Lorsque k est très petit, (1.33) se réduit à $\epsilon_2 = \mp \epsilon_1$. Le signe plus correspond au mode acoustique et décrit un mouvement dans lequel les deux ions dans la maille se déplacent en phase. Le signe moins correspond au mode optique de haute fréquence et décrit un mouvement dans lequel les deux atomes dans la maille se déplacent en opposition de phase.

- 2. $k = \pi/a$: maintenant, les racines sont :

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad (1.36)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}, \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 \quad (1.37)$$

Lorsque $k = \pi/a$, les mouvements dans les mailles voisines ont un déphasage de 180° et, par conséquent, dans les deux solutions un seul ressort est allongé. Nous remarquons que, si les deux raideurs des ressorts étaient les mêmes, il n'y aurait pas d'écart entre les deux fréquences en $k = \pi/a$.

1.5 La réponse linéaire et la dynamique du réseau

Depuis les travaux de De Cicco et Johnson [14] et de Pick, Cohen, et Martin [15], il est bien connu que les constantes des forces harmoniques des solides sont déterminées par leur réponse électronique linéaire statique. En effet, dans l'approximation adiabatique, la distorsion de réseau associée avec un phonon peut être considéré comme une perturbation statique qui agit sur les électrons. C'est une application simple de la théorie de Hellman-Feynman [16] pour montrer que la variation linéaire de la densité électronique lors de l'application d'une perturbation externe (statique) détermine la variation de l'énergie jusqu'au deuxième ordre de la perturbation. Supposons que le potentiel de la perturbation externe qui agit sur les électrons, V_λ , (par raison de simplicité, on suppose que V_λ est local) est une fonction continue d'un paramètre $\lambda \equiv \lambda_i$. D'après le théorème de Hellman-Feynman la force associée avec la variation des paramètres λ est donnée par la valeur moyenne de la dérivée de V_λ qui correspond à l'état fondamental :

$$\frac{\partial \epsilon_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} d\mathbf{r} \quad (1.38)$$

où ϵ_λ est l'énergie de l'état fondamental relativement à des valeurs des paramètres λ données, et n_λ est la distribution de la densité électronique correspondante. La variation de l'énergie totale est obtenue de l'équ. (1.38) par intégration. Afin d'obtenir une variation d'énergie correcte au second ordre en λ , il faut que le côté droit de l'équ. (1.38) soit correcte jusqu'au premier ordre (linéaire)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int & \left(n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} + \right. \\ & \left. + n_0(\mathbf{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\mathbf{r} + o(\lambda^2), \end{aligned} \quad (1.39)$$

Toutes les dérivées sont calculées pour $\lambda = 0$, l'intégration de (1.39) donne :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\lambda = \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} d\mathbf{r} + \\ \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Maintenant, on suppose que les paramètres λ représentent les déplacements des ions, $u_{\alpha i}(\mathbf{R})$, alors les dérivées secondes de l'énergie ε sont simplement reliées au matrice des constantes des forces :

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} = C_{\alpha i, \beta j}^{ion}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + C_{\alpha i, \beta j}^{elec}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (1.41)$$

Le premier terme du côté droit dans l'équ. (1.41) est la contribution ionique aux constantes des forces, qui est essentiellement la dérivée seconde de la contribution ion-ion à l'énergie totale du système.

$$C_{\alpha i, \beta j}^{ion}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{ion-ion}}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')}, \quad (1.42)$$

où

$$\varepsilon_{ion-ion} = \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R} + \tau_i - \mathbf{R}' - \tau_j|}, \quad (1.43)$$

et eZ_i est la charge de valence de la i^{iem} ion dans la cellule. Pour un système fini aucun problème apparaît dans l'évaluation $\varepsilon_{ion-ion}$ de L'expression non singulière de $\varepsilon_{ion-ion}$ est évalué avec la méthode d'Ewald [17] :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Ewald} = \frac{4\pi N e^2}{\Omega} \frac{1}{2} \left(\sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{e^{-\frac{G^2}{4\eta}}}{G^2} \left| \sum_l Z_l e^{i\mathbf{G} \cdot \tau_l} \right|^2 - \frac{1}{2\eta} \left(\sum_l Z_l \right)^2 \right) + \\ + \frac{Ne^2}{2} \sum_{l,m} \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z_l Z_m}{|\tau_l - \tau_m - \mathbf{R}|} (1 - \text{erf}(\sqrt{\eta} |\tau_l - \tau_m - \mathbf{R}|)) - \frac{Ne^2}{2} \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}} \sum_l Z_l^2, \end{aligned} \quad (1.44)$$

où η est un paramètre qui prend une valeur arbitraire. La contribution électronique aux constantes des forces, C^{elec} est donnée par :

$$C_{\alpha i, \beta j}^{elec}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int \left(\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R})} \frac{\partial V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} + n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} \right) d\mathbf{r}, \quad (1.45)$$

où $V_{ion}(\mathbf{r})$ est le potentiel ionique agissant sur les électrons :

$$V_{ion} = \sum_{\mathbf{R}, i} v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau_i), \quad (1.46)$$

et $\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R})}$ est la réponse de la densité électronique au déplacement dans la direction α du $i^{\text{ème}}$ ion au point $\mathbf{R}$ dans la cellule élémentaire. La matrice des constantes des forces est calculée convenablement dans le réseau réciproque

$$C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{q}), \quad (1.47)$$

où N est le nombre des cellules élémentaires dans le cristal. La contribution ionique est donnée par :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{ion}(\mathbf{q}) = & \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G} \neq 0} \frac{e^{-(\mathbf{q} + \mathbf{G})^2 / 4\eta}}{(\mathbf{q} + \mathbf{G})^2} Z_i Z_j e^{i\mathbf{q} + \mathbf{G} \cdot (\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha + G_\alpha)(q_\beta + G_\beta) \\ & - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{e^{-G^2 / 4\eta}}{G^2} [Z_i \sum_j Z_j e^{\mathbf{G} \cdot \tau_i - \tau_j} G_\alpha G_\beta + c.c.] \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (1.48)$$

Le paramètre η est choisi suffisamment grand pour négliger les termes de l'espace réel dans l'énergie d'Ewald. La contribution électronique à $\tilde{C}(q)$ est donnée par :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{elec}(\mathbf{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha i \mathbf{q}}} \right)^* \frac{\partial V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_{\beta j \mathbf{q}}} d\mathbf{r} + \delta_{ij} \int n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha i \mathbf{q}=0} \partial u_{\beta j \mathbf{q}=0}} d\mathbf{r}, \quad (1.49)$$

où $\frac{\partial V_{ion}}{\partial u_{\alpha i \mathbf{q}}}$ est la variation linéaire du pseudopotentiel ionique externe lors d'une distorsion du réseau de la forme

$$u_{\alpha i}(\mathbf{R}) = u_{\alpha i \mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}, \quad (1.50)$$

et $\frac{\partial n}{\partial u_{\alpha i \mathbf{q}}}$ est la variation de la densité électronique correspondante. L'équ. (1.49) montre que la connaissance de la réponse de la densité électronique à une distorsion de la forme (1.50) permet de calculer les constantes des forces harmoniques du cristal.

Les fréquences des phonons sont alors obtenus comme il est montré dans la section 1.2 par la diagonalisation de la matrice dynamique

$$\tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_i M_j}}, \quad (1.51)$$

1.5.1 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité

Pour calculer l'énergie totale d'un solide ainsi que ses dérivées, on a besoin d'une méthode pour évaluer la densité électronique à partir du potentiel extérieure. En principe, cette évaluation est achevée par la résolution de l'équation de Shrödinger (ES) d'un système à plusieurs particules, mais ceci est impossible à cause du grand nombre de degrés de liberté des systèmes considérés. La DFT offre un cadre théorique pour calculer les propriétés de l'état fondamental, et en pratique son implémentation a besoin de quelques approximations possédant l'habilité de traiter plusieurs problèmes dans la physique de la matière condensée avec fiabilité.

Ici on donne une brève description des aspects principaux de la DFT, puis on va présenter une méthode pour la linéarisation de la DFT par rapport à une perturbation de longueur d'onde arbitraire.

La théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction baignant dans un potentiel externe est donnée par l'équation de Shrodinger :

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.52)$$

où r_i désigne les coordonnées des particules ainsi que leur spins. L'équation de shrödinger implique que les propriétés de l'état fondamental du système sont des fonctionnelles du potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ en particulier V_{ext} détermine la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état fondamentale.

D'après le théorème Hohenberg-Kohn [18], il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état fondamental :

$$E[n] = \min \left(F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right), \quad (1.53)$$

où la recherche du minimum est contrôlée par la condition de conservation du nombre des électrons, c'est-à-dire, le nombre des électrons est fixe, $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, et $F[n]$ est une fonctionnelle universelle (indépendante de V_{ext}) dont la forme est généralement inconnue. Dans l'expression de $F[n]$, il est utile de séparer le terme de Hartree dû à l'interaction électrostatique classique entre les électrons et l'énergie cinétique d'un système électronique sans interaction $T_0[n]$ on a alors :

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] \quad (1.54)$$

En effet, l'équ. (1.54) définit l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[n]$ comme la différence entre la fonctionnelle inconnue $F[n]$ et les termes connus dans sa coté droit.

Suivant cette approche, un ensemble d'équations à une particule, peut être obtenu à l'aide du principe variationnel pour l'énergie totale de l'état fondamental $E[n]$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.55)$$

où le potentiel auto cohérent, V_{SCF} , d'un système d'électrons en mouvement dans le potentiel externe des ions est donné par :

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.56)$$

avec

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (1.57)$$

où la somme est seulement sur les N premiers états propres occupés de l'équ. (1.55). Les équations précédentes sont connues sous le nom " des équations de Kohn-Sham " [19]. Puisque, le potentiel d'échange et de corrélation est inconnu, les équations de Kohn-Sham sont pratiquement inutiles, sauf si que v_{xc} est spécifié. L'approximation la plus utilisée est bien " l'approximation de la densité locale (LDA) " [20]. Dans cette dernière on considère que l'énergie d'échange et de corrélation est localement égale à celle d'un gaz électronique homogène dont la densité est égale à la densité locale, $n(r)$:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.58)$$

où $\epsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz électronique de densité uniforme n . Dans ce cas le potentiel v_{xc} qui apparait dans l'équ. (??) est donné par :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad \mu_{xc}(n) \frac{d}{dn} [n\epsilon_{xc}(n)] \quad (1.59)$$

Réponse linéaire dans la DFT

Supposons qu'on a résolu les équations de Kohn-Sham pour un cristal caractérisé par un potentiel $V_{ion}(\mathbf{r})$, Ajoutons maintenant à $V_{ion}(\mathbf{r})$ une perturbation de périodicité donnée $\mathbf{q}$. Le potentiel auto cohérent sera $V_{scf} \rightarrow V_{scf} + \Delta V_{scf}^{\mathbf{q}}$. Si on suppose que $\Delta V_{scf}^{\mathbf{q}}$ est connu, la variation linéaire de la densité électronique Δn est obtenue par la théorie de la perturbation au premier ordre :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \langle \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}} | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (1.60)$$

où $\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G})$ est le transformé de Fourier de $\Delta n(\mathbf{r})$, Ω est le volume de la cellule élémentaire, v et c indiquent respectivement les bandes de valence et de conduction, et la somme sur $\mathbf{k}$ couvre la première zone de Brillouin. Dans ce cas on assume que le cristal a des bandes de valence doublement occupées et des bandes de conduction vides. Ces bandes de valence et de conduction sont séparées par un gap. D'autre part, si Δn est connue, ΔV_{scf} peut être obtenu par la linéarisation de l'équ. (1.56).

$$\Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \Delta V_{bare}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \Delta n(\mathbf{r}) \left[\frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\mathbf{r})} \quad (1.61)$$

où n_0 est la densité non perturbée. Les équs. (1.60 et 1.61) forment un système qui peut être résolu par une méthode itérative. Il faut remarquer que la réponse linéaire à une perturbation de $\mathbf{q}$ donné contient seulement les composantes de Fourier des vecteurs d'ondes $\mathbf{q} + \mathbf{G}$.

Pour des raisons de calcul il est préférable d'éviter la somme sur les bandes de conduction dans l'équ. (1.60) cette équation est réécrite sous la forme :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} P_c G(\epsilon_{v,\mathbf{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}} | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle \quad (1.62)$$

où P_c est le projecteur sur les états de conduction, $G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - H_{SCF}}$, est la fonction de Green d'un seul électron du système non perturbé, et l'indice supérieure dans ΔV_{SCF}^q est introduit pour montrer que ΔV_{SCF}^q transforme la fonction d'onde de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ au fonction d'onde de vecteur $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Pour évaluer l'équ. (1.62) on la réécrit sous la forme :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} P_c | \Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle, \quad (1.63)$$

où $\Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ est la solution du système linéaire :

$$[\epsilon_{v,\mathbf{k}} - H_{SCF}] |\Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle = P_c \Delta V_{SCF}^q |\psi_{v,\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.64)$$

Le système linéaire (1.64) admet un nombre infini des solutions parce que le déterminant de $[\epsilon_{v,\mathbf{k}} - H_{SCF}]$ est nul.

1.5.2 Les semiconducteurs polaires

Dans les semiconducteurs 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 $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Pour $\mathbf{q}$ fini, les semiconducteurs polaires sont traités comme des semiconducteurs non polaires. Dans la limite des grandes longueurs d'ondes, il faut que le champ électrique macroscopique $\mathbf{E}$ qui accompagne la distorsion de réseau, soit traité avec soin, parce que le potentiel électronique correspondant, $\Phi(\mathbf{r}) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$, est non périodique. Dans la théorie de la réponse linéaire, les champs électriques sont traités durant la processus auto cohérente effectué, pour déterminer la réponse de la densité aux déplacements des ions [10]. La meilleure façon de traiter les vibration de grandes longueurs d'ondes est d'exploiter les propriétés analytique de la matrice dynamique. Dans cette limite de longueurs d'ondes, la matrice des constantes des forces peut être écrite comme la somme de deux contributions l'une analytique et l'autre non analytique [21, 22] :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j} = \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{an} + \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{ma}, \quad (1.65)$$

où la partie analytique, $\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{an}$ est la matrice obtenue de la réponse au phonon du centre de la zone (point Γ), calculée avec les conditions aux limites électriques (CLE) qui correspondent à un champ électrique macroscopique nulle. Les CLE nulles, sont implicitement

utilisées dans n'importe quel calcul de la structure électronique avec les conditions aux limites périodique pour la fonction d'onde électronique. La partie non analytique a la forme générale [17] :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{na} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\sum_{\gamma} Z_{i, \gamma \alpha}^* q_{\gamma} \sum_{\nu} Z_{j, \nu \beta}^* q_{\nu}}{\sum_{\gamma, \nu} q_{\gamma} \epsilon_{\gamma \nu}^{\infty} q_{\nu}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_i^*)_{\alpha} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_j^*)_{\beta}}{\mathbf{q} \cdot \epsilon^{\infty} \cdot \mathbf{q}}, \quad (1.66)$$

où $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ est le tenseur diélectrique à haute fréquence (c-a-d, la contribution électronique au tenseur électrique statique) et $Z_{i, \alpha\beta}^*$, est le tenseur de la charge effective de Born de la $i^{ème}$ atome dans la cellule élémentaire. L'équ.(1.66) 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 calculé par la négligence de toute polarisation macroscopique associée au phonon.

Calcul du tenseur diélectrique

Le tenseur diélectrique relie le champ électrique écranté $\mathbf{E}$ au champ $\mathbf{E}_0$: $\mathbf{E}_0 = \epsilon^{\infty} \cdot \mathbf{E}$. Les éléments de la matrice du potentiel électrostatique, $\Phi_0(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}$, 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 écrits sous une forme insensible aux limites [23] :

$$\langle \psi_{v, \mathbf{k}} | \mathbf{r} | \psi_{c, \mathbf{k}} \rangle = \frac{\langle \psi_{v, \mathbf{k}} | [H_{SCF}, \mathbf{r}] | \psi_{c, \mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{v, \mathbf{k}} - \epsilon_{c, \mathbf{k}}}, \quad (1.67)$$

où

$$[H_{SCF}, \mathbf{r}] = \frac{-i\hbar \mathbf{p}}{m} + [V_{ion}, \mathbf{r}], \quad (1.68)$$

$\mathbf{P}$ est l'impulsion et m est la masse d'électron pour un système fini, l'équ.(1.67) est une identité. Dans le cas où les conditions aux limites sont utilisées alors le coté gauche de l'équ.(1.67) n'est pas bien défini, tandis que, le coté droit de cette équation reste défini et ne pose pas un problème lorsqu'on passe à la limite thermodynamique. Notons que le commutateur $[V_{ion}, \mathbf{r}]$ 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 pseudopotentiel

non local à $[H, \mathbf{r}]$ entre les ondes planes sont :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1 | [v_{i,l}, r_\alpha] | \mathbf{k}_2 \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} v_{i,l}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (r'_\alpha - r_\alpha) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= -i \left(\frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} v_{i,l}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= -i \left(\frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \tilde{v}_{i,l}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \end{aligned} \quad (1.69)$$

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

$$\begin{aligned} |\phi_{v,k}^\alpha\rangle &= P_c r_\alpha |\psi_{v,k}\rangle = \sum_c |\psi_{c,k}\rangle \frac{\langle \psi_{c,k} | [H, r_\alpha] | \psi_{v,k} \rangle}{\epsilon_{c,k} - \epsilon_{v,k}} \\ &= -P_c G_0(\epsilon_{v,k}) P_c [H, r_\alpha] |\psi_{v,k}\rangle, \end{aligned} \quad (1.70)$$

Lorsqu'on applique un champ électrique externe, le potentiel de perturbation a seulement une composante macroscopique $\mathbf{G} = 0$, alors que le potentiel écranté a deux composantes macroscopique et microscopique $\mathbf{G} \neq 0$. Ces dernières sont usuellement données par les équ. (1.61) et (1.62). La première est proportionnelle à la contribution électronique à la polarisation macroscopique par unité de volume $\mathbf{P}^{el}$:

$$\frac{\partial \mathbf{P}^{el}}{\partial E_\alpha} = -\frac{e}{N\Omega} \int \mathbf{r} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial E_\alpha} d\mathbf{r}, \quad (1.71)$$

qui peut être porté à la forme [17]

$$\frac{\partial \mathbf{P}^{el}}{\partial E_\alpha} = \frac{4e}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,k} | \mathbf{r} | \psi_{c,k} \rangle \langle \psi_{c,k} | (\partial V_{SCF} / \partial E_\alpha) | \psi_{v,k} \rangle}{\epsilon_{v,k} - \epsilon_{c,k}}. \quad (1.72)$$

Ce résultat peut être obtenu également par la contribution de la réponse de la densité à une perturbation de vecteur d'onde fini, $\mathbf{q}$: $\delta n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$

Il est facile de voir que pour des petits $\mathbf{q}$ on a : $C_{\mathbf{G}=0}(\mathbf{q}) \approx -\mathbf{q} \cdot \mathbf{P}^{el}$, et de vérifier que l'équ. (1.48) est bien définie et insensible aux limites, pourvue que les éléments de la matrice $\mathbf{r}$ sont traités comme dans l'équ. (1.67).

L'équ. (1.72) peut être utilisée pour obtenir le champ électrique écranté $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - 4\pi \mathbf{P}^{el}$ 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 l'équ. (1.72) quand l'auto cohérence est achevée. Physiquement le calcul de la polarisation revient à calculer la réponse à un champ électrique écranté donnée, $\mathbf{E}$, au lieu $\mathbf{E}_0$.

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

$$\left\langle \frac{\partial \psi_{v,k}}{\partial E_\beta} \right\rangle = P_c G_0(\epsilon_{v,k}) P_c \frac{\partial V_{SCF}}{\partial E_\beta} |\psi_{v,k}\rangle, \quad (1.73)$$

où $\partial V(\mathbf{r})/\partial E_\beta = e r_\beta$. La polarisation induite est obtenue à l'aide de l'équ. (1.72) et le tenseur diélectrique ϵ_∞ est finalement donné par :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,k}^\alpha \left| \frac{\partial \psi_{v,k}}{\partial E_\beta} \right. \right\rangle. \quad (1.74)$$

Calcul des charges effectives de Born

Pour calculer les charges effectives de la même manière. Ces charges sont simplement reliées à la polarisation macroscopique totale (ionique + électronique) , $\mathbf{P}^{tot}$, induit par le phonon du centre de la zone de Brillouin avec des CLE non nul : [24, 25]

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_\alpha^{tot}}{\partial u_{\beta i\mathbf{q}=0}}, \quad (1.75)$$

où $u_{\beta i\mathbf{q}=0}$ est l'amplitude du phonon définie par l'équ.(1.52).

La contribution ionique à la polarisation est triviale. Tandis que la contribution électronique est obtenue de la réponse linéaire au phonon de la même façon que dans l'équ. (1.72) on

a :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = Z_i + \frac{4}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \left\langle \phi_{v,k}^\alpha \left| \frac{\partial \psi_{v,k}}{\partial u_{\beta i\mathbf{q}=0}} \right. \right\rangle, \quad (1.76)$$

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

Chapitre 2

Méthodes de calcul

Dans ce chapitre on va décrire la méthode des pseudopotentiels avec des ondes planes (PP-PW), ainsi que la méthode linéaire des ondes planes augmentées, avec un potentiel total (FP-LAPW).

2.1 Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW)

L'approche qui consiste à combiner les oscillations rapides dans la région du cœur ionique avec le comportement interstitiel du type onde plane est la méthode des ondes planes orthogonalisées due à Herring [26].

Cette méthode n'utilise pas un potentiel de muffin-tin pour faciliter les calculs faisables, et a donc une valeur particulière si l'on insiste sur l'utilisation d'un potentiel qui ne soit pas très soigné. De plus, la méthode permet de mieux voir pour quoi l'approximation des électrons presque libres réussit remarquablement bien à prévoir les structures de bandes de plusieurs métaux.

Nous commençons par distinguer explicitement les électrons de cœur de ceux de valence. Les fonctions d'onde du cœur sont bien localisées autour des sites du réseau. En revanche, les électrons de valence peuvent être trouvés, avec une probabilité appréciable dans les régions interstitielles, où notre espoir est que leurs fonctions d'onde peuvent être représentées approximativement à l'aide d'un nombre faible d'ondes planes.

la difficulté de approximation réside dans le fait que la représentation d'une fonction d'onde de valance par quelques ondes planes (comme dans la méthode des électrons presque libres) échoue complètement à reproduire le comportement oscillatoire rapide requis dans la région du cœur.

Herring nota que ceci pouvait être réglé en utilisant non pas les ondes planes simples, mais plutôt des ondes planes orthogonalisées avec les niveaux de cœur dès le début. Ainsi, nous définissons l'onde plane orthogonalisée (OPW) ϕ_k , par :

$$\phi_k = e^{ik \cdot r} + \sum_c b_c \psi_k^c(r) \quad (2.1)$$

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

$$\int dr \psi_k^{c*}(r) \phi_k(r) = 0 \quad (2.2)$$

Ce qui implique que :

$$b_c = - \int dr \psi_k^{c*}(r) e^{ik \cdot r} \quad (2.3)$$

La fonction ϕ_k des OPW possède les propriétés suivantes qui sont caractéristiques des fonctions d'ondes de valance.

- 1- Elle est, par construction, orthogonale à tous les niveaux de cœur, par conséquent, elle présente aussi les oscillations rapides requises dans la région du cœur. Ceci est particulièrement clair dans la relation (2.1), puisque les fonctions d'onde $\psi_k^c(r)$, intervenant dans les ϕ_k , elles-mêmes oscillent dans cette région.
- 2- Puisque les niveaux de cœur sont localisés autour des nœuds du réseau, le deuxième terme dans (2.1) est petit dans la région interstitielle, où ϕ_k est très proche d'une seule onde plane $e^{ik \cdot r}$

Puisque l'onde plane $e^{ik \cdot r}$ et les fonctions d'onde de cœur $\psi_k^c(r)$ vérifient la condition de Bloch avec le vecteur d'onde k , il en sera de même pour les ϕ_k d'OPW. On peut donc, chercher un développement des états propres électroniques réels de l'équation de Shrödinger sous la forme de combinaisons linéaires des OPW :

$$\psi_k = \sum_K c_K \phi_{k+K} \quad (2.4)$$

On peut déterminer les coefficients c_K dans (2.4) et les énergies $\varepsilon(k)$ en insérant la relation (2.4) dans l'expression(principe variationnel)

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

Les dérivées de l'expression obtenue par rapport à tous les c_k forment un système d'équations linéaires et sa solution non triviale donne les $\varepsilon(k)$. Le potentiel cristallin $U(r)$ interviendra, dans le problème séculaire ainsi obtenu uniquement par l'intermédiaire de ses éléments de matrice d'OPW

$$\int \phi_{k+K}^*(r) U(r) \phi_{k+K'}(r) dr \quad (2.5)$$

La méthode des OPW doit son succès au fait que, même si les éléments de matrice d'onde planes de U sont grands, les éléments de matrice d'OPW s'avèrent beaucoup plus petits. par conséquent, bien qu'il soit sans espoir d'essayer d'obtenir une convergence en développant ψ_k en ondes planes. la convergence du développement sur les OPW est beaucoup plus rapide.

En pratique, la méthode des OPW est employée de deux façons très différentes. D'une part, on peut mener numériquement des calculs d'OPW en utilisant les méthodes *ab initio* en commençant avec un potentiel atomique. D'autre part, on rencontre fréquemment des "calculs" de structure de bandes qui ne sont rien d'autre que la théorie des électrons presque libres, dans laquelle les coefficients de Fourier U_k du potentiel sont traités comme des paramètres ajustables plutôt que des quantités connues. Les U_k sont déterminés en comparant les bandes d'électrons presque libres soit aux données expérimentales soit aux

bandes calculées en détail par d'autres méthodes plus réalistes (par exemple la méthode KKR).

Il n'est pas certain, cependant, que l'approche des OPW soit la meilleure façon de réduire le vrai problème d'un électron dans un potentiel périodique à un calcul du type électrons "presque libres". Une méthode plus systématique d'étudier ce problème est fournie par *les méthodes pseudopotentiels*.

2.2 Pseudopotentiels

On peut facilement résoudre l'équation de Kohn-Sham [19] pour un atome. La densité de charge est obtenue pour une symétrie sphérique, de cette façon, on résout le problème à une dimension. Le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation on peuvent être calculés itérativement d'une manière auto-cohérente.

A trois dimension, où il y a un ensemble d'atomes, ce problème devient très compliquer, par exemple, dans le cas d'un atome à multi électrons, la liaison noyau-électron est plus étroite, les électrons de cœur sont enfermés à l'intérieur d'un rayon de $0,01(\text{\AA})$, tandis que, les électrons de valence sont étendus jusqu'à $1-5(\text{\AA})$. Donc, les orbitales de cœur sont plus basses en énergie, sont localisés près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont très difficile à représentées sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence 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 par Fermi en 1934 [27] 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 + électron) mais ([noyau + 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'onde atomiques au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , où r_c est le paramètre qui désigne la région de cœur ionique (noyau + électrons de cœur). Autrement dit, le pseudopotentiel d'un atome est caractérisé par :

- Le pseudopotentiel est relié uniquement avec les électrons de valence.
- La valeur propre qui correspond à l'électron de valence est identique à la valeur propre du potentiel total.
- les fonctions d'onde sont identiques aux fonctions d'ondes du potentiel total (tous électrons (AE)).

Ces fonctions d'ondes (les fonctions propres), appelées pseudofonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur exige d'avoir la plus grande transférabilité possible pour obtenir une bonne construction du pseudopotentiel, c'est-à-dire qu'elles soient utilisables dans un plus grand nombre possible de systèmes, c'est-à-dire dans les environnements thermodynamiques différents.

2.2.1 La construction de Phillips-kleinman

L'approche du pseudopotentiel prend ses origines dans la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [28], dans laquelle les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur φ_c

$$\phi_{OPW}(k + G) = \phi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha c} \langle \varphi_c | (K + G) \rangle \varphi_c \quad (2.6)$$

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

Un pseudopotentiel peut être construit de la façon suivante :

Considérons H comme étant l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du cœur et de valence φ_c et φ_v .

$$H\varphi_c = \epsilon_c\varphi_c$$

$$H\varphi_v = \epsilon_v\varphi_v$$

Maintenant considérons les pseudo-états :

$$\varphi_v^{PS} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc}\varphi_c \quad (2.7)$$

Avec

$$a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{PS} \rangle$$

Appliquons H, nous obtenons

$$\begin{aligned} H|\varphi_v^{PS}\rangle &= \epsilon_v|\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}|\varphi_c\rangle \\ &= \epsilon|\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}(\epsilon_c - \epsilon_v)|\varphi_c\rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

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

$$[H + \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c)|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|]\varphi_v^{PS} = \epsilon_v^{PS}\varphi_v^{PS} \quad (2.9)$$

les pseudo-états satisfont donc l'équation de shrodinger avec la nouvelle forme du potentiel :

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c)|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad (2.10)$$

où V^R diffère du terme d'un potentiel normal du fait qu'il dépend de l'énergie ϵ_v .

L'addition de V^R au potentiel original V, contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudo-potentiel de Philips-Klienman [29] V^{PK} .

$$V^{PK} = V + V^R$$

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 de rayons 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.

2.2.2 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 pseudo-fonctions d'ondes par un nombre fini d'ondes planes avec les quelles une bonne convergence est obtenue.

(2) Augmenter leur transférabilité ; qui signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec exactitudes.

(3) Reproduire avec la pseudodensité de la charge (la densité de charge construite en utilisant les pseudofonctions d'onde) la densité de charge de valence aussi exactement que possible.

Le concept de la norme conservée [30], Starkloff et Joannopoulos [31] a permis la réconciliation du conflit de ces deux derniers buts. Avec les Pseudopotentiels à norme conservée, les pseudofonctions d'onde (et potentiel) sont construites de façon à être égales aux fonctions d'onde 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 diffèrent des vraies fonctions d'onde, mais

la norme est contrainte d'être la même. Ceci se traduit par :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (2.11)$$

où les fonctions d'onde se rapprochent aux références atomiques et où la symétrie sphérique est imposée. Bien sûr, 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 logarithmiques à r_c de tous les électrons et par les pseudofonctions d'onde, φ et φ^{PS} . L'égalité imposée pour $r < r_c$ assure que les dérivées logarithmiques à r_c sont aussi égales pour la configuration atomique d'origine :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (2.12)$$

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 nous avons,

$$\frac{-\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E) \quad (2.13)$$

Cette méthode a été établie par Hamann en 1979 [32] et affinée par Bachelet, Hamann Schlüter (BHS) en 1982 [33]. Ces derniers calculent les pseudopotentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique. En 1980, Kerker [34] présente une autre approche qui donne des pseudopotentiels de qualité comparable. Cette approche donne des simples représentations analytiques 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 *ab initio* de la génération des pseudopotentiels. La procédure de base de BHS utilisée pour la construction des pseudopotentiels à norme conservée. L'exactitude, la transférabilité et l'efficacité du pseudopotentielle, V^{PS} , sont testées en comparant les calculs atomiques effectués par le pseudopotentiel et avec ceux utilisant l'ensemble des électrons dans plusieurs configurations.

La transférabilité du pseudopotentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudopotentiel est de réduire le rayon de coupure des fonctions d'onde. Mais il existe un ensemble de tests auxquels doit satisfaire

le pseudopotentiel et qui donnent une bonne idée de sa qualité **Test sur les propriétés de diffusion**

On compare les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde tous électrons et des pseudo-fonctions d'onde l'équ. (2.12) en fonction de l'énergie ϵ au rayon $r_0 \geq r_c$ pour des énergies de l'ordre des énergies de valence. Cette égalité donne une idée de la qualité des propriétés de diffusion du pseudopotentiel. De façon pratique, ces dérivées logarithmiques doivent s'accorder sur une intervalle d'énergie d'environ ± 2 Ry (± 1 Hartree) où les états de valence forment des bandes de Bloch autour des valeurs propres atomiques de valence.

Test sur les énergies d'excitation

On compare les résultats tous électrons et pseudopotentiel en calculant des énergies atomiques d'excitation. Les énergies d'ionisation ou d'excitation sont données par :

$$F_{ba}^M = F_i^{tot-M}(f_i^b) - F_i^{tot-M}(f_i^a) \quad (2.14)$$

où M indique soit le calcul pseudopotentiel (M=PS), soit le calcul tous électrons (M=AE), soit le calcul cœur gelé (M=FC) et f_i^b et f_i^a sont les nombres d'occupation des orbitales dans l'état excité et fondamental respectivement. Les erreurs dues à l'utilisation d'un pseudopotentiel :

$$\Delta E_{ba}^{PS} = E_{ba}^{PS} - E_{ba}^{AE}, \quad (2.15)$$

doivent être comparées aux erreurs dues à l'utilisation d'une approximation cœur gelé dans un calcul tous électrons :

$$\Delta E_{ba}^{FC} = E_{ba}^{FC} - E_{ba}^{AE}, \quad (2.16)$$

c'est-à-dire des états propres qui n'ont pas de signification physique et dont l'énergie va souvent se nicher près du niveau de fermi. Elles dépendent beaucoup de la partie locale choisie et il est donc nécessaire de tester leur existence et de les faire disparaître le cas échéant.

Les relations de BHS et Kerker ont été modifiées pour améliorer les pseudopotentiels résultants, en termes de transférabilité et d'efficacité (Vanderbit [35], Shirley et al. [36], Rappe et al. [37], Troullier et Martins [38], voir également Kresse et al. [39]). Fondamen-

talement, ces modifications exploitent la flexibilité du choix de la pseudofonction d'onde (et donc du bon pseudopotentiel) avec r_c .

2.2.3 La norme conservée avec des ondes planes

Le pseudopotentielle de type BHS relatif à la forme semi-locale est décrit pour chaque valeur de l , par

$$v^{ps} = \sum_l V_l^{PS} \hat{P}_c \quad (2.17)$$

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 :

$$V^{ps} = V^{LOC}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \tilde{V}_l^{PS} \hat{P}_c \quad (2.18)$$

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

$$\frac{1}{\Omega} \int dr. e^{-i(k+G).r} V_l^{ps}(r) \tilde{P}_l e^{-i(k+G').r} = \frac{2l+1}{\Omega} 4\pi P_l(\cos \gamma) \int dr r^2 V_l^{PS}(r) J_l(|k+G|r) J_l(|k+G'|r) \quad (2.19)$$

où

$$\cos \gamma = \frac{(k+G).(k+G')}{|k+G||k+G'|}$$

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 élément matriciels ne dépendent pas seulement 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.

2.2.4 La transformation de Klienman Bylander

En 1982, Klienman et Bylander [KB] [40] on surmonté la difficulté introduite par le calcul des ondes planes en développant une transformation qui permet de modifier la fonction local V^k :

$$\sum_l V_l^{PS}(r) \tilde{P}_l = \sum_{lm} |\langle Y_{lm} \delta V_l(r) \rangle \langle Y_{lm} \delta V_l(r) | \quad (2.20)$$

où l'opérateur de projection est exprimé sous la forme d'harmonique sphérique et $\delta V = V^k + V_l^{PS}$, la non localité de V^{NL} est remplacée par un terme semi-local V^{SL} , telque

$$V^{NL} = \sum_{lm} \frac{|\delta V_l \varphi_{lm}^{PS}\rangle \langle \varphi_{lm}^{PS} \delta V_l|}{\langle \varphi_{lm}^{PS} | \delta V_l | \varphi_{lm}^{PS} \rangle} \quad (2.21)$$

où φ_l^{PS} est la pseudofonction d'onde incluant la dépendance angulaire pour l'état de référence, avec le choix $V_l^{NL} |\varphi_l^{PS}\rangle = V_l^{SL} |\varphi_l^{PS}\rangle$

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

$$\langle G | V | G' \rangle = \sum_i \langle G | V_j \rangle \langle V_j | G' \rangle \quad (2.22)$$

$$V = \sum_j |V_j\rangle \langle V_j| \quad (2.23)$$

Grâce à cette forme de pseudopotentiel de KB, les éléments matriciels sont rapidement calculés, ainsi le temps de calcul diminue rapidement pour évaluer les nombreuses d'intégrales.

2.2.5 Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme)

En 1990 Vanderbilt [41] (Laasnen et al. [42]) a proposé un nouveau concept de la norme conservée. Dans cette nouvelle approche, les pseudofonctions d'onde sont supposées être égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons à l'extérieur de r_c , elles sont les plus

lisses possible. Afin de réaliser ceci, la contrainte de la conservation de la norme est supprimée. Quoique ceci introduise quelques complications, il est possible de diminuer l'énergie au maximum des ondes planes (cutoff) utiles pour les calculs, en particulier une grande valeur de r_c peut être utilisée dans cette nouvelle approche. La complication qui en résulte est double. D'un côté, comme les pseudofonctions sont égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons (ils ont donc la même norme) dans la région interstitielle, mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de r_c , elles sont nécessairement non normalisées. Ceci introduit un recouvrement non trivial dans l'équation séculaire. D'un autre côté, la pseudodensité de charge n'est pas obtenue par le calcul de $\sum \varphi^* \varphi$ comme c'était le cas avec des pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme plus grand a donc besoin d'être ajouté dans la région du cœur. Une autre conséquence, moins importante cependant est la relaxation de la norme conservée qui entraînera faible transférabilité des pseudopotentiels.

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

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (2.24)$$

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

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^{(0)} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (2.25)$$

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

r_c .

Comme nous l'avons déjà signalé, la pseudodensité de charge est donnée par le carré des pseudofonctions d'ondes plus une contribution à l'intérieur des sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^* \varphi_j(r) + \sum_{nm} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle] \quad (2.26)$$

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

$$H | \varphi_j \rangle = \epsilon_j S | \varphi_j \rangle \quad (2.27)$$

avec

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{mn} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (2.28)$$

et

$$S = 1 + \sum_{nm} q_{nm} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (2.29)$$

où 1 indique l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3r Q_{nm}(r) \quad (2.30)$$

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

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (2.31)$$

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

2.2.6 Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération)

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

L'équation de Shrödinger radiale est alors avec r_c à chaque E_{lj} , donnant des solutions $\varphi_{lmj} = u_{lj}Y_{lm}(r)$. Pour chaque lmj , une fonction d'onde lisse, $\phi_{lmj}(r) = \hat{u}_{lj}(r)Y_{lm}(r)$ est générée pour une contrainte fortement lissée à φ_{lmj} en r_c est déterminé.

Par la suite les orbitales :

$$|\chi_{lmj}\rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)] |\phi_{lmj}\rangle \quad (2.32)$$

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

$$Q_{nm}(r) = \varphi_n^*(r)\varphi_m(r) - \phi_n^*(r)\phi_m(r) \quad (2.33)$$

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

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_{nm}\rangle \quad (2.34)$$

avec $B_{nm} = \langle\phi_n | \chi_m\rangle$.

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

$$[T + V + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|] |\phi_n\rangle = E_n [1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|] |\phi_n\rangle \quad (2.35)$$

qui sont retenues si

$$D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm} \quad (2.36)$$

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

2.2.7 Les pseudopotentiels de Troulier et Martins

N. Troulier et J. L. Martins [38] ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à norme conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de noeuds :

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_d \\ r^l \exp(p(r)) & r \leq r_d \end{cases} \quad (2.37)$$

où $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$.

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

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

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_d} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_d} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.38)$$

- (ii)-(vi) la continuité de pseudofonction d'onde et de ses quatre premières dérivées à r_d :

$$p(r_d) = \ln \left[\frac{P(r_d)}{r_d^{l+1}} \right] \quad (2.39)$$

$$p'(r_d) = \frac{P'(r_d)}{P(r_d)} - \frac{l+1}{r_d} \quad (2.40)$$

$$p''(r_d) = 2V_{AE}''(r_d) - 2\epsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_d}p'(r_d) - [p'(r_d)]^2 \quad (2.41)$$

$$p^{(3)}(r_d) = 2V_{AE}'(r_d) + \frac{2(l+1)}{r_d^2}p'(r_d) - \frac{2(l+1)}{r_d}p''(r_d) - 2p'(r_d)p''(r_d) \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} p^{(4)}(r_d) = & 2V_{AE}''(r_d) - \frac{4(l+1)}{r_d^3}p'(r_d) + \frac{4(l+1)}{r_d^2}p''(r_d) \\ & - \frac{2(l+1)}{r_d^2}p^{(3)}(r_d) - 2[p''(r_d)]^2 - 2p'(r_d)p^{(3)}(r_d) \end{aligned} \quad (2.43)$$

– (vii) la courbure nulle du pseudopotentiel écranté à l'origine

$$V_{scr,l}'' = 0$$

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (2.44)$$

Ces sept conditions pour le but d'obtenir un pseudo potentiel bien lisse.

2.3 La méthode des ondes planes augmentées

La méthode APW (Augmented plane wave method) a été introduite par Slater en 1937 [43, 44]. L'idée de base est de diviser l'espace en sphères continues entourant chaque atome et une région interstitielle entre ces sphères. Le potentiel est moyenné sphériquement en estimant que chaque centre d'atome est pris comme centre de la sphère et un volume moyen à l'intérieur de la région interstitielle.

Alors le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (2.45)$$

La solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères est obtenue par la transformation en coordonnées sphériques avec séparation des variables radiales et angulaires.

Les fonctions propres sont données par le produit de la fonction radiale $U_\ell(r)$ et les harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(r)$. Dans la région interstitielle le potentiel est supposé constant et les solutions sont des ondes planes.

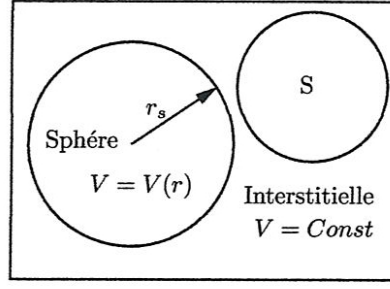


FIG. 2.1: Le potentiel muffin-tin.

Une conséquence du choix du potentiel est que les fonctions d'ondes vont être écrites dans deux bases différentes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(G + K)r] \\ \varphi^{(2)} = \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(r) \end{cases} \quad (2.46)$$

où :

G : est un vecteur du réseau réciproque ;

$Y_{\ell m}$: sont des harmoniques sphériques ;

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

Une fois cette base est définie la solution correspondante à un potentiel quelconque doit être représentée comme une superposition des fonctions de cette base.

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères, puisque le potentiel possède la symétrie sphérique. $U_{\ell}(r)$ sont des fonctions radiales, solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_{\ell}}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_{\ell}(\varepsilon, r) = 0 \quad (2.47)$$

La solution $U_{\ell}(r)$ dépend de l'énergie ε de l'état considéré comme paramètre. Les fonctions d'ondes doivent être régulières à l'origine des coordonnées. Car il y a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (2.47) pour chaque valeur de ε et une seule condition aux limites. Donc il n'y a aucune condition imposée au paramètre ε et les coefficients $A_{\ell m}$ sont aussi arbitraires. La recherche des coefficients $A_{\ell m}$, se fait avec la

condition de continuité des fonctions d'ondes à la limite des sphères MT.

Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$\exp i \left[\vec{k} + \vec{g} \right] \vec{r} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{- \ell}^{+ \ell} i^{\ell} j_{\ell} \left(\left| \vec{k} + \vec{g} \right| \right) y_{\ell m} (\theta, \varphi) y_{\ell m}^* (\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (2.48)$$

où,

$\left| \vec{k} + \vec{g} \right|, (\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}})$: sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\vec{k} + \vec{g})$,

$J_{\ell}(x)$: sont les fonctions de Bessel sphériques.

Insérons l'équation (2.48) dans l'équation (2.46) en faisant $r = r_s$ et $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$ (rappelons que r_s représente le rayon de la sphère MT), on peut déterminer les coefficients $A_{\ell m}$:

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\sqrt{\Omega} U_{\ell}(r)} \sum_G \dot{U}_G J_{\ell} (|\vec{K} + \vec{G}| R) Y_{\ell m}^* (\vec{K} + \vec{G}) \quad (2.49)$$

Donc les solutions prennent la forme :

$$\phi_{\vec{g}}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\ell, m} i^{\ell} \frac{j_{\ell} \left(\left| \vec{k} + \vec{g} \right| r_s \right)}{U_{\ell}(\varepsilon, r_s)} U_{\ell}(\varepsilon, r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (2.50)$$

La solution (2.46) est appelée l'onde plane augmentée, elle satisfait la condition de périodicité de Bloch. A l'intérieur des sphères elle représente des solutions de l'équation de Schrödinger qui n'est pas le cas dans la région interstitielle, par conséquent la fonction ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier. Pour résoudre ce problème, la solution de l'équation de Schrödinger va être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes augmentées :

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} b_{\vec{g}} \varphi_{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (2.51)$$

Les coefficients peuvent être déterminés en imposant à la fonction de satisfaire l'équation de Schrödinger. Le calcul de l'énergie ε se fait par la méthode variationnelle : on choisit la fonctionnelle Λ donnée par :

$$\Lambda = \int_{\Omega_0} (L - \varepsilon \psi \psi^*) d\vec{r} \quad (2.52)$$

où :

$$L = \nabla\psi^*\nabla\psi + U\psi^*\psi \quad (2.53)$$

et de sa minimisation, on obtient les valeurs propres de l'équation de Schrödinger.

Substituons (2.51) dans (2.53) on obtient la forme quadratique des coefficients $b_{\vec{g}}$. Par minimisation de la fonctionnelle $\wedge$ ($\delta\wedge = 0$), on arrive à un système d'équations algébriques linéaires et homogènes :

$$\sum_{\vec{g}'} (L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) b_{\vec{g}'} = 0 \quad (2.54)$$

La condition d'existence de solutions pour ce système conduit à une équation séculaire qui donne les valeurs propres ε en fonction de $\vec{k}$:

$$\det |L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}| = 0 \quad (2.55)$$

avec :

$$L_{\vec{g}\vec{g}'} = \int_{\Omega_0} (\nabla\varphi_{\vec{g}}^*\nabla\varphi_{\vec{g}'} + U\varphi_{\vec{g}}^*\varphi_{\vec{g}'}) d\vec{r} \quad (2.56)$$

et

$$S_{\vec{g}\vec{g}'} = \int \varphi_{\vec{g}}^*\varphi_{\vec{g}'} d\vec{r} \quad (2.57)$$

Dans les équations (2.56 et 2.57) l'intégration dans le volume Ω_0 se fait en deux étapes : l'intégration dans le volume $(\Omega_0 - \Omega_b)$ en dehors de la sphère et l'intégration dans le volume $(\Omega_b = \frac{4}{3}\pi.r_b^3)$ à l'intérieur de la sphère.

$$\int_{\Omega_0 - \Omega_b} \left(\nabla\phi_{\vec{g}}^{(2)*}\nabla\phi_{\vec{g}'}^{(2)} - \varepsilon\phi_{\vec{g}}^{(2)*}\phi_{\vec{g}'}^{(2)} \right) d\vec{r} = \left[\left(\vec{k} + \vec{g} \right) \left(\vec{k} + \vec{g}' \right) - \varepsilon \right] \left\{ \delta_{\vec{g}\vec{g}'} - \frac{4\pi r_b^2 j_\ell(|\vec{g} - \vec{g}'| r_b)}{\Omega_0 |\vec{g} - \vec{g}'|} \right\} \quad (2.58)$$

La formule de Green nous permettra de passer d'une intégrale de volume à une intégrale de surface et on écrit :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_b} \left\{ \nabla\varphi_{\vec{g}}^{(1)*}\nabla\varphi_{\vec{g}'}^{(1)} + (u - \varepsilon) \varphi_{\vec{g}}^{(1)*}\varphi_{\vec{g}'}^{(1)} \right\} d\vec{r} &= \int_{\Omega_b} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} (-\nabla^2 + u - \varepsilon) \varphi_{\vec{g}'}^{(1)} d\vec{r} \\ &+ \int_{\Sigma} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*}\nabla\varphi_{\vec{g}'}^{(1)} d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.59)$$

où Σ est la surface de la sphère.

$$F = \nabla \psi^* \nabla \psi + [V(\vec{r}) - \varepsilon] \psi^* \psi \quad (2.60)$$

Selon la méthode variationnelle l'équation (2.60), l'intégrale de volume dans l'équation (2.53) s'annule et à l'aide de l'équation (2.49), l'intégrale de surface peut être exprimée sous la forme :

$$\frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) p_{\ell}(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_{\ell} \left(\left| \vec{k} + \vec{g}' \right| r_b \right) j_{\ell} \left(\left| \vec{k} + \vec{g} \right| r_b \right) L_{\ell}(\varepsilon, r_b) \quad (2.61)$$

où :

$P_{\ell}(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'})$: est le polynôme de Legendre.

$\theta_{\vec{g}\vec{g}'}$: est l'angle entre les vecteurs $(\vec{k} + \vec{g})$ et $(\vec{k} + \vec{g}')$.

$L_{\ell}(\varepsilon, \vec{r}) = \left\{ \frac{d}{dr} \ln R_{\ell}(\varepsilon, \vec{r}) \right\}_{\vec{r}=\vec{r}_b}$.

Ajoutons (2.58) à (2.61), on obtient une expression pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (2.55)

$$(L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) = \left[\left(\vec{k} + \vec{g} \right) \left(\vec{k} + \vec{g}' \right) - \varepsilon \right] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \quad (2.62)$$

où

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} = \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \left\{ - \left[\left(\vec{k} + \vec{g} \right) \left(\vec{k} + \vec{g}' \right) - \varepsilon \right] j_{\ell} \left(\left| \vec{g} - \vec{g}' \right| r_b \right) + \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) p_{\ell}(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_{\ell} \left(\left| \vec{k} + \vec{g}' \right| r_b \right) j_{\ell} \left(\left| \vec{k} + \vec{g} \right| r_b \right) L_{\ell}(\varepsilon, r_b) \right\} \quad (2.63)$$

Dans la notation de l'équation (2.62) et (2.63) le système d'équation (2.54) prend la forme :

$$\left[\left(\vec{k} + \vec{g} \right)^2 - \varepsilon \right] b_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 \quad (2.64)$$

Les coefficients $b_{\vec{g}}$ et par conséquent les fonctions d'ondes peuvent être déterminées à partir du système d'équations homogènes et linéaires (2.64), en annulant le déterminant de cette équation, on obtient une équation séculaire (2.55) qui prend dans la notation des équations (2.62) et (2.63) la forme suivante :

$$\det \left| \left[\left(\vec{k} + \vec{g} \right)^2 - \varepsilon \right] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \right| = 0 \quad (2.65)$$

L'équation (2.65) est utilisée pour trouver le spectre des valeurs propres d'énergie de l'électron $\varepsilon(\vec{k})$. Afin de trouver $\varepsilon(\vec{k})$, on donne une valeur à $\vec{k}$, puis on calcule le déterminant séculaire pour une valeur de ε donnée, puis on fait varier ε pour obtenir la solution du déterminant séculaire. Les valeurs de ε trouvées pour les différentes valeurs de $\vec{k}$ forment ainsi la relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$.

2.4 La méthode linéaire des ondes planes augmentées

La méthode linéaire de l'onde plane augmentée FP-LAPW (*Full Potential Linear Augmented Plane Wave*) [45] dérive de la méthode APW ; mais cette dernière a rencontré quelques difficultés. Parmi ces problèmes on trouve :

- Le manque de liberté variationnelle : dans le cas où le paramètre ε_l est pris fixe plutôt que variationnel les APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour $E = \varepsilon_l$, ceci signifie que les énergies à un point donné ($\vec{k}$) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation de l'hamiltonien.
- Dans la relation (2.49) les coefficients $A_{\ell m}$ contiennent le terme U au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie ε à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction U s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.
- L'utilisation d'un potentiel du cristal est une tâche très difficile, car les bandes ont des caractères d'orbitales très différents dans les sphères, donc elles leur correspondent des potentiels effectifs différents, ceci diffère de la moyenne sphérique utilisée dans la détermination des fonctions radiales.

2.4.1 Principe de la méthode FP-LAPW

En 1975 Anderson a proposé la méthode LAPW [46] pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW en modifiant les fonctions de la base. A l'intérieur des sphères, il a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales U_ℓ et leurs dérivées $\dot{U}_\ell$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ et les fonctions d'ondes planes sont définies comme dans la méthode APW, ainsi la nouvelle base (LAPW) s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(K+G)r] & \in I \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & \in S. \end{cases} \quad (2.66)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_\ell}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_\ell(\varepsilon, r) = 0, \quad (2.67)$$

tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (2.68)$$

Les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction $\dot{U}_\ell$, ils sont de même nature que $A_{\ell m}$.

Si E_ℓ diffère un petit peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, alors on peut écrire :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2). \quad (2.69)$$

Malgré que la méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de sphère MT, elle perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'ondes très correctement. Les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et de $(\varepsilon - E_l)^4$.

2.4.2 Le rôle des énergies de linéarisation E_ℓ

Avant de détailler la méthode LAPW, on doit parler du rôle des énergies de linéarisation E_ℓ . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à elle essentiellement

lorsque E_ℓ est égale à l'énergie de bande ε , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a déjà vu sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_\ell)^2$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_\ell)^4$. Ceci indique le meilleur choix de paramètre E_ℓ doit être au centre de la bande où on veut obtenir de bon résultats. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_ℓ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_ℓ , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas la présence des états de cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème et les calculs vont échouer (particulièrement pour les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides). Cependant, les fonctions augmentées $U_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ et $\dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire ℓ .

2.4.3 Détermination des fonctions de base

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_ℓ fixe et des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, les étapes nécessaires pour la construction des fonctions de base de cette méthode sont :

1. La détermination des fonctions radiales $U_{\ell m}(r)$ et $\dot{U}_{\ell m}(r)$.
2. La détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$.

Remarquons aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales. Les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel sphérique et une énergie de linéarisation E_ℓ , si on utilise les unités atomiques on aura :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (2.70)$$

où : $V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $\ell = 0$.

En appliquant la condition aux limites $rU_\ell(0) = 0$ la dérivée de l'équation (2.70) par rapport à l'énergie E_ℓ est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (2.71)$$

Il est impératif que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tins

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_\ell(r)]^2 dr = 1 \quad (2.72)$$

U_ℓ est une solution homogène de l'équation inhomogène (2.71) de la forme :

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E_\ell \dot{U}_\ell = U_\ell \quad (2.73)$$

en utilisant la condition de normalisation (2.72) il est bien clair que la fonction et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (2.74)$$

La fonction $\dot{U}_\ell(r)$ est normalisée,

$$N_\ell = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_\ell(r)]^2 dr = 1 \quad (2.75)$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (2.76)$$

avec

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right)$$

et

$$\dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_\ell(r)$ et $\dot{U}_\ell(r)$ numériquement et la fonction U_ℓ peut être développée sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (2.77)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_\ell$, soit $\|\dot{U}_\ell\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_ℓ , en particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand :

$$\|\dot{U}_\ell\| \cdot |E_\ell - E| \leq 1$$

Si un tel choix n'est pas disponible, plusieurs options sont disponibles :

1. diviser la serie d'énergie en plusieurs fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_ℓ appartenant à chaque état.
2. utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
3. réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_\ell(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées.

Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [47], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [45]. Donc on peut dire que les modifications sont introduites seulement dans les sphère muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales et les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (2.71) et (2.72) par les équations de *Dirac* et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'hamiltonien de *Dirac* est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (2.78)$$

où :

c : est la vitesse de la lumière,

p : est l'impulsion,

m : est la masse de l'électron,

α et β : sont deux matrices données par

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.79)$$

Où σ est la matrice de spin de *Pauli*.

On considère les ψ 's comme solution de l'équation de *Dirac*, alors elles sont des vecteurs propres de H_D , on peut les écrire à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

où : Φ est la petite composante de la fonction d'onde et χ la grande.

L'équation de Schrödinger

$$H_D \psi = \varepsilon \psi$$

conduit à :

$$c(\sigma p) \chi = (\varepsilon - V) \Phi \quad (2.80)$$

$$c(\sigma p) \Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2) \chi \quad (2.81)$$

A partir de ces deux équations, on obtient :

$$\frac{1}{2m} (\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right)^{-1} (\sigma p) \Phi + V \Phi = \varepsilon \Phi \quad (2.82)$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right)^{-1} \simeq 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (2.83)$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar \nabla V \quad (2.84)$$

et

$$(\sigma \nabla V) (\sigma p) = (\sigma \nabla p) + i\sigma [\nabla, p] \quad (2.85)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\begin{aligned} \left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla V \nabla \Phi) \\ + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\sigma [\nabla V, p] \Phi) = \varepsilon \Phi \end{aligned} \quad (2.86)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (2.86) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{m^3 c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \vec{s}) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (2.87)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [47] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère devient :

$$\psi_{n\kappa} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -f_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (2.88)$$

et les fonction f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} = f'_{\kappa} = \frac{1}{c} (V - E) g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r} \right) f_{\kappa} \quad (2.89)$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} = g'_{\kappa} = - \left(\frac{\kappa + 1}{r} \right) g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (2.90)$$

où

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (2.91)$$

κ , est le nombre relativiste donné par ι et j , $\chi_{\kappa\mu}$ est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (2.89) et (2.90) donne :

$$\begin{aligned} \left(\frac{-1}{2M} \right) \left[g''_{\kappa} + \frac{2}{r} g'_{\kappa} - \frac{\ell(\ell+1)}{r} g_{\kappa} \right] - V' g'_{\kappa} / 4M^4 c^2 \\ + V g_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} V' g' / 4M^4 c^2 = E g_{\kappa} \end{aligned} \quad (2.92)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de κ ($\kappa = \ell$ ou $\kappa = -(\ell + 1)$) est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par *Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al.* [48]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (2.93)$$

qui donne, compte tenu de l'équation (2.90)

$$f_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc r} (\kappa + 1) g'_{\kappa} \quad (2.94)$$

à partir de l'équation (2.92), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_κ par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_\ell = -\frac{2}{r}\phi'_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mc^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_\ell \quad (2.95)$$

dans laquelle on a remplacé l'indice κ par ℓ . Les équations (2.93) et (2.94) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de *Dirac*.

L'équation (2.88) devient :

$$\psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{\kappa\mu} \\ -i \left(-\phi'_\ell + \frac{\kappa+1}{2Mc} g_\ell \right) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (2.96)$$

et l'équation (2.96) écrite avec les nombres quantiques ℓm :

$$\psi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} g_\ell y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma L \right) y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (2.97)$$

où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (2.94) et (2.95) Louks [49] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_\ell = r g_\ell \\ Q_\ell = r c \phi'_\ell \end{cases} \quad (2.98)$$

qui donne :

$$p'_l = 2MQ - \frac{1}{r} P_l \quad (2.99)$$

$$Q'_\ell = \frac{1}{r} Q_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_\ell \quad (2.100)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisé pour l'équation de *Schrödinger* non relativiste en utilisant la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (2.101)$$

Le terme du spin-orbite :

$$\left(\frac{V'}{4M^2 c^2} \right) (\kappa + 1) p$$

est alors ajouté à l'équation (2.100). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (2.102)$$

$$\dot{Q}_\ell = \frac{-1}{r}\dot{Q}_\ell \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (2.103)$$

On détermine les composantes g_ℓ et f_ℓ à partir des solutions de P_ℓ et Q_ℓ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et l de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (2.72) par $g_\ell^2 + f_\ell^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_ℓ disparaît et il ne reste que la composante g_ℓ et sa dérivée.

Dans le cas où on tient compte des effets spin-orbite, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \ell m s | H | \ell' m' s' \rangle = & \varepsilon_{\ell m s} \langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle + \\ & + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_\ell^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot LY_{\ell' m'} \chi_{s'}) \end{aligned} \quad (2.104)$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle = \delta_{\mu'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^3r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot LY_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (2.105)$$

$$; N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (2.106)$$

et

$$S_\ell \equiv \int dr r^2 \frac{1}{(2Mc)^2} \left[2g_\ell g'_\ell + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right] \quad (2.107)$$

En conclusion, le deuxième terme des équations (2.104) et (2.106) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

On a vu dans la méthode LAPW, les fonctions de bases sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin et leurs premières dérivées le soient aussi. Ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [45, 50].

Pour ce but on utilise :

1. La valeur et la dérivée radiale de la décomposition des moments angulaires des ondes planes.
2. Les valeurs et les dérivées radiales des fonctions U_l et $\dot{U}_l$ à $r = R_\alpha$ rayon de la sphère muffin-tin.

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (2.108)$$

où

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

k : est le vecteur d'onde,

avec : $k_n = k + K_n$.

K_n : est un vecteur du réseau réciproque.

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_\ell(E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(E_\ell) \right] \cdot Y_{\ell m}(r) \quad (2.109)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [48].

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(K_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (2.110)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n) a_\ell(k_n) \quad (2.111)$$

$$a_\ell(k_n) = \frac{\dot{U}(d/dr) j_\ell(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}/dr)]} \quad (2.112)$$

$$B_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n) b_\ell(k_n) \quad (2.113)$$

$$b_\ell(k_n) = \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(k_n R_\alpha) - U_\ell (d/dr) j_\ell(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}/dr)]} \quad (2.114)$$

et compte tenu de l'équation (2.76), les équations (2.111, 2.112, 2.113 et 2.114) deviennent :

$$A_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n) . a_\ell(k_n) \quad (2.115)$$

$$a_\ell(k_n) = [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell j_\ell(n)] \quad (2.116)$$

$$B_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n) . b_\ell(k_n) \quad (2.117)$$

$$b_\ell(k_n) = [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \quad (2.118)$$

où $j_\ell(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_\ell(n)$.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_ℓ est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_ℓ suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

2.4.4 Représentation de la densité de charge et du potentiel

La résolution des équations de *Kohn-Sham* [19], nécessite un bon choix du potentiel effectif, qui contient le terme coulombien $V_c(r)$ et le terme d'échange et de corrélation. De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tous électrons (Full-Potential) [51] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) \end{cases} \quad (2.119)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi le temps de calcul ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode LAPW on considère que la densité de charge :

1. possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères,
2. possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle,
3. la densité est une quantité réelle ,
4. la densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par opération de symétrie).

Pratiquement on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

La construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star) du vecteur d'onde en question [52].

Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp [iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m \exp [iR_m G.r] \quad (2.120)$$

où :

R : sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à N_{op} .

φ_m : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite :

- Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.

- Dans le cas d'un réseau à haute symétrie, les étoiles sont nombreux par rapport aux ondes planes.
- Toutes les composantes de l'étoile ont le même $|G|$, mais l'inverse n'est pas toujours juste c'est à dire que toutes les ondes planes qui ont le même $|G|$ ne sont pas forcément tous de la même étoile.
- Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

En plus les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (2.121)$$

où Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à G_{max} (le vecteur d'onde de coupure) et qui vérifie la condition $|G_i| \leq G_{max}$ est construite dans l'espace réciproque. avoir d'examiner tous les G_i , on les classe dans des listes selon leur longueur (on note que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sou liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie en appliquant les opérations du groupe sur les ondes planes. Ceci forme les étoiles ϕ_s . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (2.122)$$

D'après l'équation (2.121) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (2.123)$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatiale qui transforment G en RG .

Pour les réseaux possédants l'inversion, l'origine de la cellule élémentaire peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies telles que les étoiles sont des fonctions réelles, par conséquent les coefficients de la densité et du potentiel sont aussi réels. Pour les réseaux qui n'ont pas d'inversion, c'est à dire l'étoile qui contient G ne contient pas $-G$, alors les coefficients de developpement de l'étoile sont complexes.

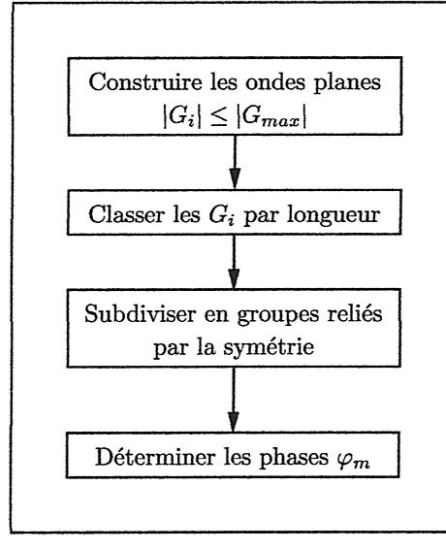


FIG. 2.2: Construction des étoiles.

La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau K_ν sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphères. Elles sont référencées au centre de la sphère MT car elles sont construites en exploitant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique). Elles sont données par :

$$K_{\nu,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{\ell m}(r - R_\alpha) \quad (2.124)$$

R_α : est la position du centre de l'atome α .

Il faut que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminer les coefficients $C_{\nu,m}^\alpha$, en plus il faut qu'elles soient orthogonales.

Les K_ν sont construite à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{\ell p} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.125)$$

α, β, γ , sont les angles d'Euler.

p : est le déterminant de R qui peut prendre une des deux valeurs ± 1 .

Notons que, l'harmonique du réseau $l = 0$ est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Ceci est avantageux car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément autant que la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec $l \neq 0$ peuvent être négligées.

Les éléments de matrice D sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (2.126)$$

avec :

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(\ell + m)! (\ell - m)! (\ell + m')! (\ell + m')!]^{1/2}}{(\ell + m - t)! (\ell - m' - t)! (t + m' - m)!} \times \left[\cos \frac{B}{2} \right]^{2\ell + m - m' - 2t} \left[\sin \frac{B}{2} \right]^{2t + m' - m} \quad (2.127)$$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphériques réelles et la sommation sur tous les R

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R \left[D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R) \right] & M \geq 0 \\ \sum_R i \left[D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R) \right] & M \leq 0 \end{cases} \quad (2.128)$$

Les C_m^M sont les coefficients de *Gramm-Schmidt* orthogonalisés, et ceux qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les C_ν , où ν est juste un nombre séquentiel des C_m^M restant.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale r_i qui est la même que celle des fonctions d'ondes. Une présentation précise nécessite un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement, on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_j e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \quad (2.129)$$

avec le dernier point de maille $r_{im} = R_\alpha$. Un degré élevé de convergence est atteint avec $\delta_x \simeq 0.03$.

L'utilisation de cette maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles.

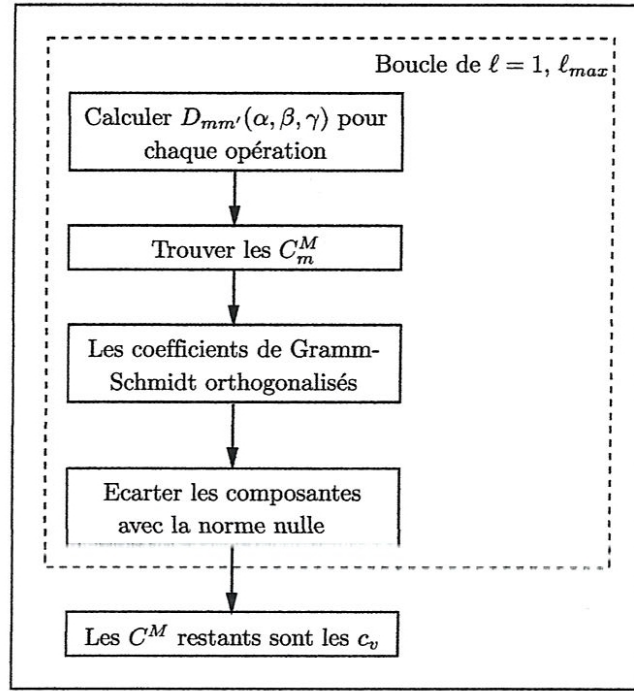


FIG. 2.3: La construction des harmoniques du réseau.

2.4.5 Le potentiel coulombien

Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2.130)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de Pseudo-charge [45] (la procédure est illustrée dans la figure (2.4)), basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

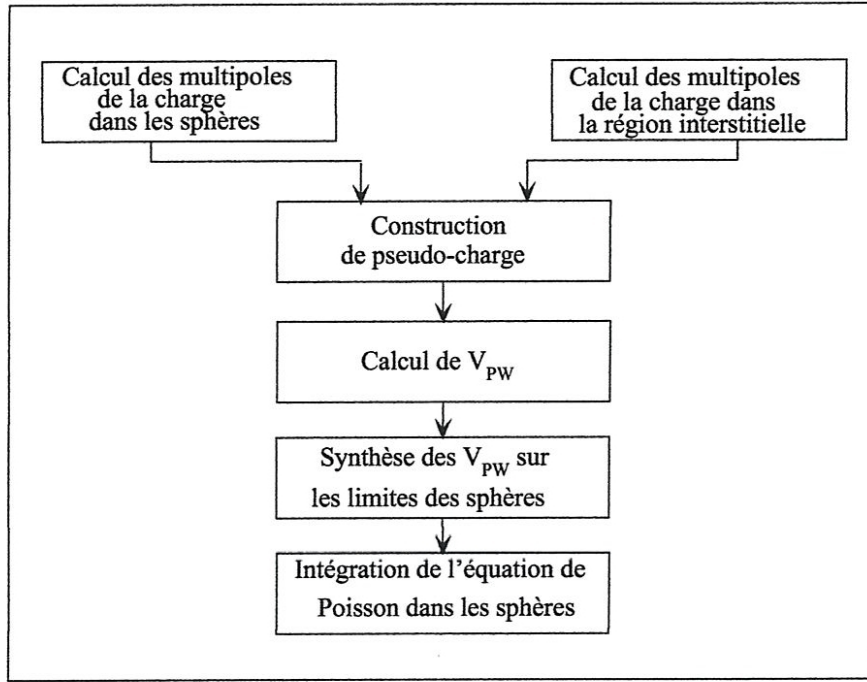


FIG. 2.4: La résolution de l'équation de Poisson par la méthode de pseudo-charge.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (2.131)$$

Les ondes planes sont exprimées en termes des fonctions de Bessel j_ℓ

$$\int_0^R r^{\ell+2} j_\ell(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} j_\ell(GR)}{G} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{\ell,0} & G = 0 \end{cases} \quad (2.132)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{\ell m}^*(G) Y_{\ell m}(r - r_\alpha) \quad (2.133)$$

où r est la coordonnée radiale, r_α est la position de la sphère α et R_α est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (2.134)$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} \sum_{\ell m} V_{\ell m}^{pw}(r) Y_{\ell m}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (2.135)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{\ell m}(r) \quad (2.136)$$

$K_v(r)$, sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{\ell m} C_{v,m} V_{\ell m}^{pw}(r) \quad (2.137)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{\ell m}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^\ell + \frac{4\pi}{2\ell+1} \left\{ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{\ell-1} \rho_v \right\} \quad (2.138)$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

2.4.6 Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale LDA [20]. Ce potentiel qui est différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , on le transformant par la suite dans la représentation LAPW (la procédure est illustré dans la figure (2.5)). Dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up↑) et de spin bas (down↓) à l'espace réel, on calculant les deux composantes de V_{xc} , et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformée de Fourier rapide *FFT* permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes en utilisant l'équation (2.66).

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenues.

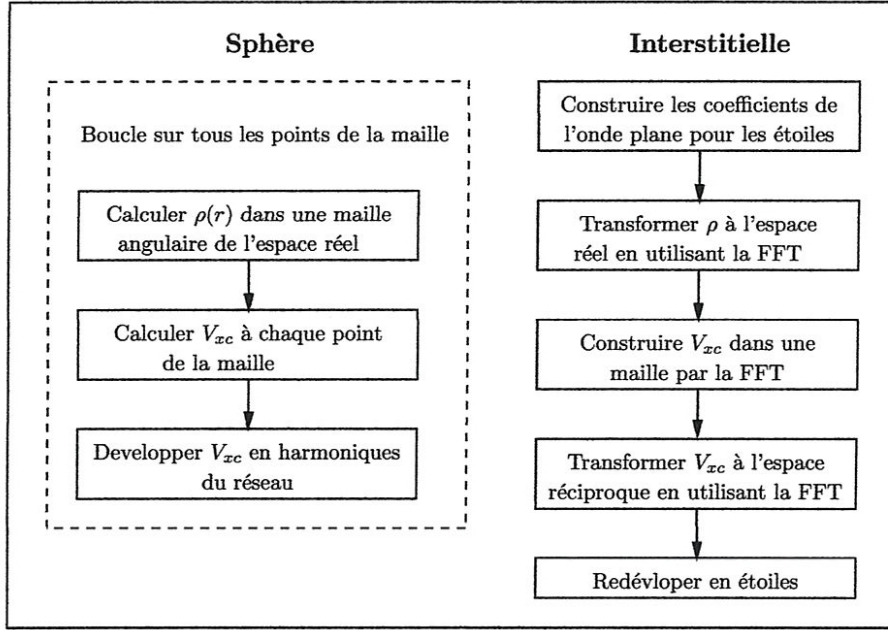


FIG. 2.5: Le potentiel d'échange et corrélation.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel, les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, et V_{xc} le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation harmonique et la maille de l'espace réel.

La transformation directe (k_ν dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation (2.124) à chaque point, parce que les valeurs de k_ν sont calculées à chaque point de la grille radiale. La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de V_{xc} en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

2.4.7 Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement

Comme dans la méthode APW, la résolution des équations de *Kohn-Sham* se fait par la méthode variationnelle en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (2.139)$$

qui satisfait à la fois aux conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères muffin-tin. La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (2.140)$$

revient à résoudre le déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$, sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (2.141)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (2.142)$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (2.143)$$

$$\begin{aligned} H_{GG'} = & \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G'-G)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'-G)r} \\ & + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \end{aligned} \quad (2.144)$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, le premier terme correspond à la région interstitielle, et le deuxième terme correspond à la région sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$ le premier terme représente les régions interstitielles, T est l'opérateur énergie cinétique, $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro dans la région sphérique et à un dans la région interstitielle, le second terme représente la somme de l'hamiltonien H et un potentiel non sphérique V^{NS} .

Pour profiter de l'opération de la symétrie d'inversion, on choisit l'origine de la maille

primitive au centre d'inversion, cela simplifie beaucoup les calculs en rendant les matrices H et S des matrices réelles symétriques.

Donc en résumé on a trois termes qui contribuent aux éléments des matrices, des termes sphériques, interstitielles et non sphériques.

Chapitre 3

Résultats

3.1 Détails de calcul

Dans ce mémoire nous avons utilisé la méthode FP-LAPW [45, 50] implémentée dans le code Wien2K pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la LDA [20].

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-tin jusqu'à $l=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{mt} * K_{max} = 8$. Cependant, tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0,1 mRy. On utilise pour l'intégration une maille de 1000 points-k dans la première zone de Brillouin correspondant à 73 points dans la zone irréductible de Brillouin.

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

- Li ($2s^1$)
- N ($2s^2 2p^3$)
- P ($3s^2 3p^3$)
- Mg ($3s^2$)
- As ($3d^{10} 4s^2 4p^3$)
- Cd ($4d^{10} 5s^2$)
- In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$)

– Al ($3s^23p^1$)

Les rayons Muffin-tin (en Bohr) sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, 1,9 pour tous les atomes dans LiMgN et AlN et 2,2 pour tous les atomes dans LiMgP, LiMgAs, LiCdP, LiCdAs et leurs composés binaires analogues. Pour calculer les propriétés vibrationnelles des composés LiMgX, LiCdP et LiCdAs, et leur composés binaires analogues AlX, InP et InAs, respectivement, on utilise la méthode PW-PP implémentée dans le code Abinit, on utilise le pseudopotentiel à norme conservé de Troullier-Martins avec une base des ondes planes de rayon de coupure de 20 Ry pour LiMgP, LiMgAs, AlP et AlAs, et 40 Ry pour LiMgN, LiCdP, LiCdAs, AlN, InP et InAs, hors de ça 16 Ry est suffisante pour décrire les spectres des phonon pour GaAs et LiZnAs [8].

3.2 Propriétés structurales

La structure cristalline du zinc blende $D^{III} - C^V$ est caractérisée par 4 sites dans la cellule élémentaire (primitive) : $\tau_1 = (0, 0, 0)a$, $\tau_2 = (1/4, 1/4, 1/4)a$, $\tau_3 = (1/2, 1/2, 1/2)a$, $\tau_4 = (3/4, 3/4, 3/4)a$, où a désigne le paramètre de réseau.

Dans les composés $D^{III} - C^V$, les cations D et anions C occupent les sites τ_1 et τ_2 respectivement, tandis que τ_3 et τ_4 sont des sites vacants, conduisant au plus petit taux de remplissage (0, 34), cette valeur est inférieure à la moitié de celle des structures compactes (0, 74), ce qui prouve l'efficacité de la liaison tétraédrique sp^3 dans la formation des composés stables.

Pour obtenir les composés $A^I B^{II} C^V$ nommés les composés de Nowotny-Juza, on transmute le cation (D^{III}) par un pair d'atomes ($A^I + B^{II}$) dont le nombre d'électrons de valence est conservé, tel que ($B^{II} C^V$) forme un réseau du type zinc-blende, et il existe trois possibilités pour remplir les sites τ_3 et τ_4 (voir figure 3.1)

- (i) si l'atome A^I occupe le site τ_3 on obtient la phase α .
- (ii) si l'atome A^I occupe le sites τ_4 on obtient la phase β .
- (iii) finalement si les deux sites τ_3, τ_4 sont occupés par l'atome A^I on obtient la phase γ .

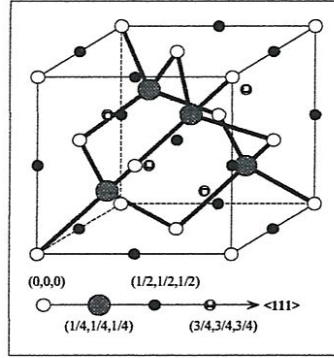


FIG. 3.1: Structure cristalline d'un semiconducteur à liaison tétraédrique.

Ces composés sont caractérisés par le paramètre de maille cubique a , pour obtenir la valeur optimal de ce paramètre ainsi que le module de compression (B) et sa dérivé par rapport à la pression B' , pour les deux phases α et β , l'énergie totale est calculé pour plusieurs valeur de volume, puis ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [53] :

$$E(v) = \frac{Bv}{B'} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - 1 \right] + cst, \quad (3.1)$$

avec

$$B = v \frac{\partial^2 E}{\partial v^2}$$

et

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[v \left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} \right] + \frac{B_0}{B'} (v - v_0)$$

Les courbes d'énergie calculées en fonction de volume pour les deux phases α et β des cinq composés sont représentées dans les figures 3.2 et 3.3. Les différences des énergie totales $E_\alpha - E_\beta$ (en meV) obtenues pour LiMgN, LiMgP, LiMgAs, LiCdP et LiCdAs sont respectivement -156, -75, -65, -553 et -338. Ces valeurs indiquent que la phase α est la plus favorable énergétiquement pour tous les composés.

Dans les figures 3.2 et 3.3 on remarque l'absence d'une tangente commune entre les courbes d'énergie des deux phases α et β pour chaqu'un des composés étudiés, alors une transition de phase de α à β n'est pas possible dans l'intervalle des pressions considérées dans cette

étude, donc le reste de ce travail sera consacré seulement à la phase α .

Les résultats d'optimisation structurale de la phase α des composés étudiés ainsi leur parents (zinc blende) sont récapitulés dans le tableau 3.1 qui contient aussi des données expérimentales et d'autres résultats calculés.

TAB. 3.1: Paramètres structuraux ; parameter de réseau a_0 en (Å), module de compression B en (GPa) et sa dérivé B' de α -[LiMgX, LiCdP et LiCdAs] et leurs composés binaires analogues zinc-blende AlX, InP et InAs.

	Composés Ternaires			Composés binaires		
	Ce travail	Autres	Expt	Ce travail	Autres	Expt
LiMgN						
a_0	4,91	5,009 ¹ , 5,072 ² , 4,593 ³	4,955 ⁴	4,35	4,32 ⁵ , 4,334 ⁶ , 4,342 ⁷ , 4,353 ⁸	4,38 ⁸
B	112,99	97,66 ¹ , 80,1 ² , 147,2 ³		214,7	203 ⁵ , 216 ⁶ , 207 ⁷	
B'	4	3,99 ¹		4,09	3,2 ⁵ , 4,0 ⁶	
LiMgP						
a_0	5,91	6,01 ⁹ , 6,028 ²	6,005 ¹⁰	5,44	5,508 ⁹	5,46 ¹¹
B	59,31	52,9 ⁹ , 49,6 ²		90,0	81,52 ⁹	95 ¹¹
B'	3,93	3,88 ⁹		4,1	3,89 ⁹	
LiMgAs						
a_0	6,08	6,218 ²	6,181 ¹²	5,64		5,66 ¹¹
B	51,57	42,9 ²		75,0		78 ¹¹
B'	4,12			4,7		
LiCdP						
a_0	5,9811		6,096 ¹⁴	5,84	5,86 ¹³	5,87 ¹¹
B	66,22			70,79		71,1 ¹¹
B'	4,44			4,29		
LiCdAs						
a_0	6,16		6,263 ¹⁵	6,04	6,03 ¹³	6,06 ¹¹
B	58,62			60,17		57,9 ¹¹
B'	4,43			3,31		

¹ Ref. [54], ²Ref. [55], ³Ref. [56], ⁴Ref. [57], ⁵ Ref. [58], ⁶ Ref. [59], ⁷ Ref. [60], ⁸ Ref. [61],

⁹ Ref. [62], ¹⁰ Ref. [63], ¹¹ Ref. [64], ¹² Ref. [5], ¹³Ref. [65], ¹⁴Ref. [6], ¹⁵Ref. [7].

D'après le tableau 3.1 on remarque que les valeurs des paramètres de reseau pour les composés ternaires sont plus grandes que celles pour leurs parents (zinc-blende), et inversement pour le module de compression, ce qui signifie que le remplissage du site τ_3 a induit une dilatation du réseau ce qui resulte en une diminution de la rigidité

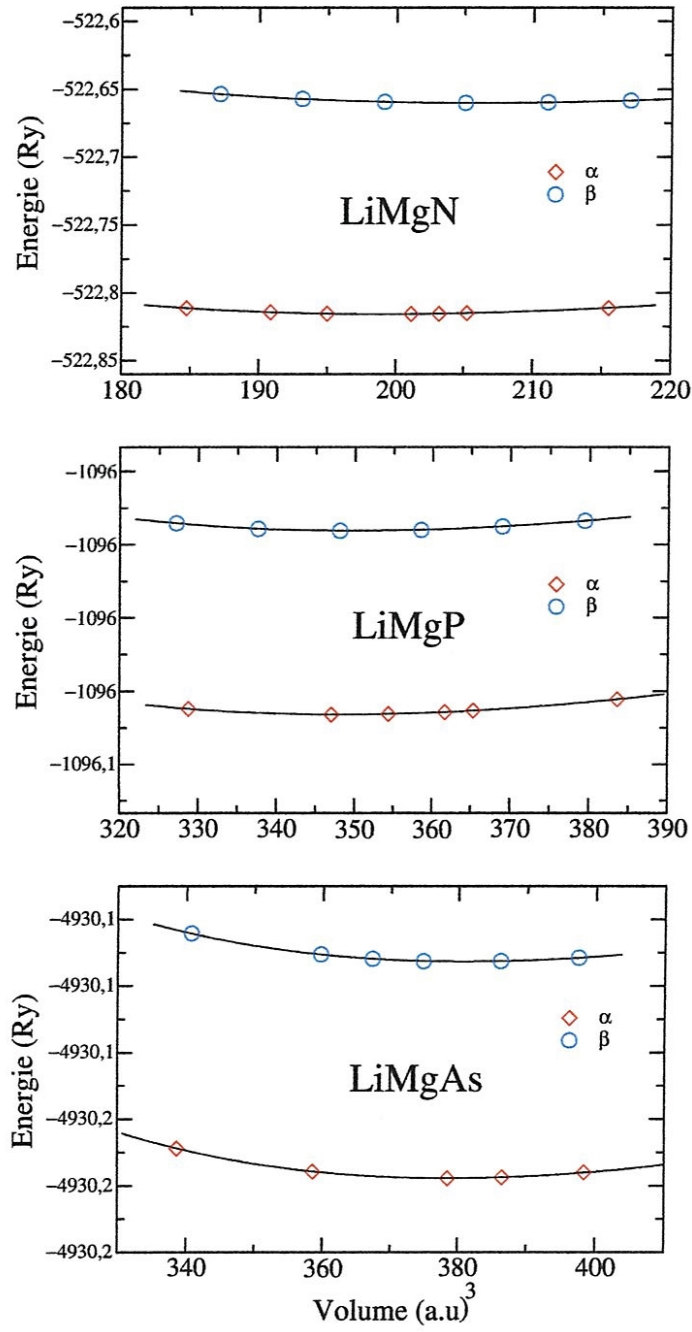


FIG. 3.2: Energie totale en fonction du volume pour LiMgX.

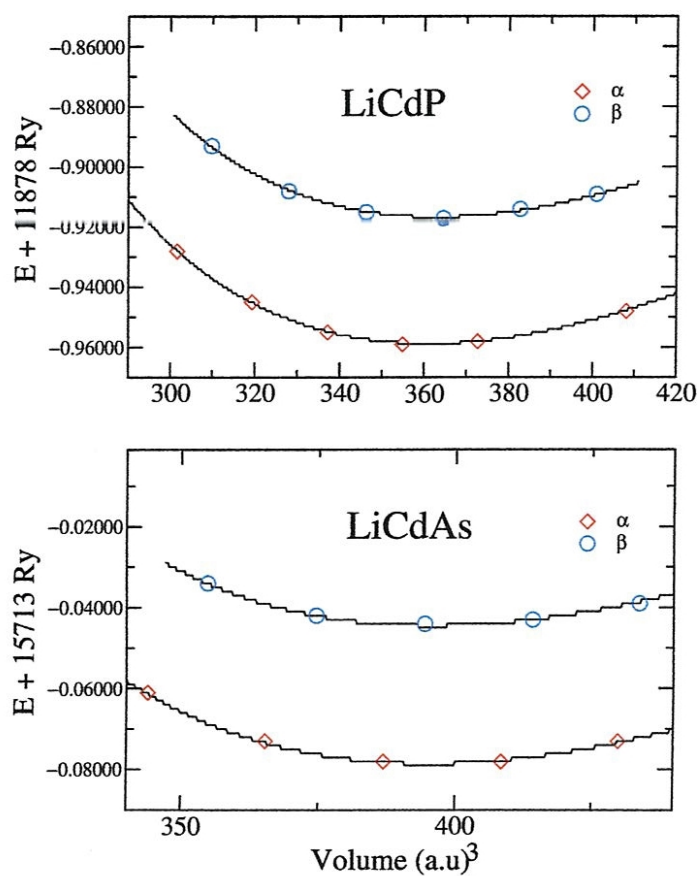


FIG. 3.3: Energie totale en fonction du volume pour LiCdP et LiCdAs.

Les structures des bandes électroniques, les densités d'états et les spectres optiques sont calculés en utilisant les paramètres structuraux théoriques.

3.3 Propriétés électroniques

Les figures 3.4– 3.10 illustrent les structures des bandes et les densités d'états. À partir de ces figures, on remarque que les structures des bandes sont presque similaires pour LiMgN, LiMgP et LiMgAs avec une petite différence dans les détails, elles sont caractérisées par une bande étroite contenant entièrement les états s des atomes N , P et As . Cette bande possède une dispersion maximal au voisinage du centre de la zone de Brillouin Γ . Les bandes de valence restantes dérivent des états p des atomes N , P et As avec une petite contribution des états p des atomes Li et Mg . La bande de conduction est un mélange des états s et p , en particulier la contribution des états s de Li au premier basse bande (moins de 5 eV) est plus petite dans LiMgN que dans LiMgP et LiMgAs. Pour LiCdP et LiCdAs, leurs structures des bandes sont presque identiques à celles de LiZnP et LiZnAs [74], respectivement, avec une première bande dérivant des états s des atomes de $V^{\text{ème}}$ groupe (P et As) et possède une dispersion au point Γ du centre de la zone de Brillouin, la deuxième bande dérive de l'état d de l'atome Cd avec une petite contribution de l'état p des atomes du $V^{\text{ème}}$ groupe et les bandes de valence restantes et les bandes de conduction contiennent un mélange des états p et s avec une petite contribution de l'état d .

Pour expliquer l'effet de remplissage sur les gaps d'énergie pour chaque composé on introduit le concept de directivité et d'indirectivité tel que le degré d'indirectivité [3] est définie par : $\delta = 2(E_D - E_I)/(E_D + E_I)$,

E_D est le gap direct et E_I est le gap indirect. Si $\delta > 0$ le gap est indirect et pour $\delta < 0$ le gap est direct. Les valeurs des gaps sont récapitulés dans le tableau 3.2.

L'allure des gaps calculés dans les composés LiMgX à celui trouvé expérimentalement, qui diffère de celui trouvé dans les composés LiZnX [74].

Dans le tableau 3.2 on trouve que $\delta > 0$ pour LiMgN, LiMgP et LiMgAs tandis

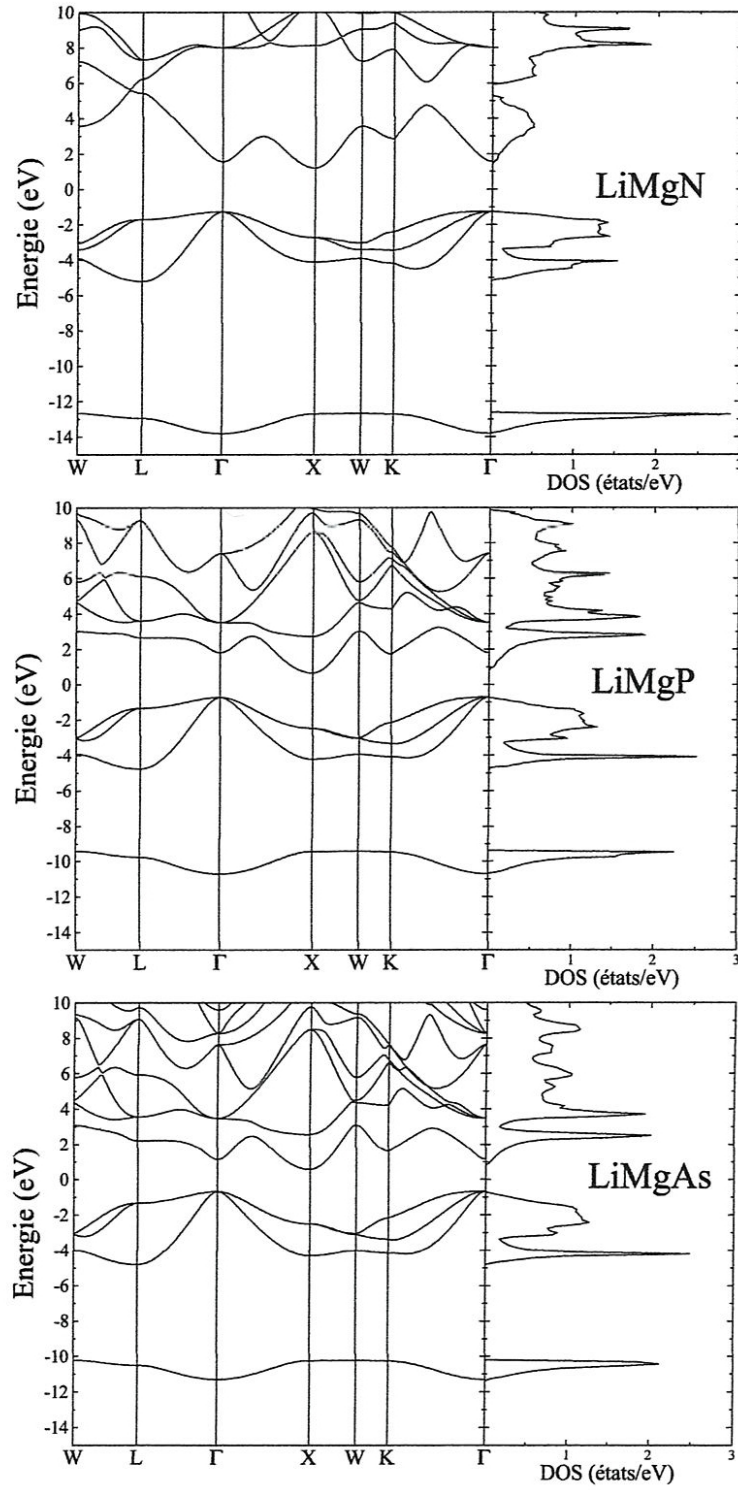


FIG. 3.4: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour LiMgN, LiMgP et LiMgAs, le niveau de Fermi est égale à zéro.

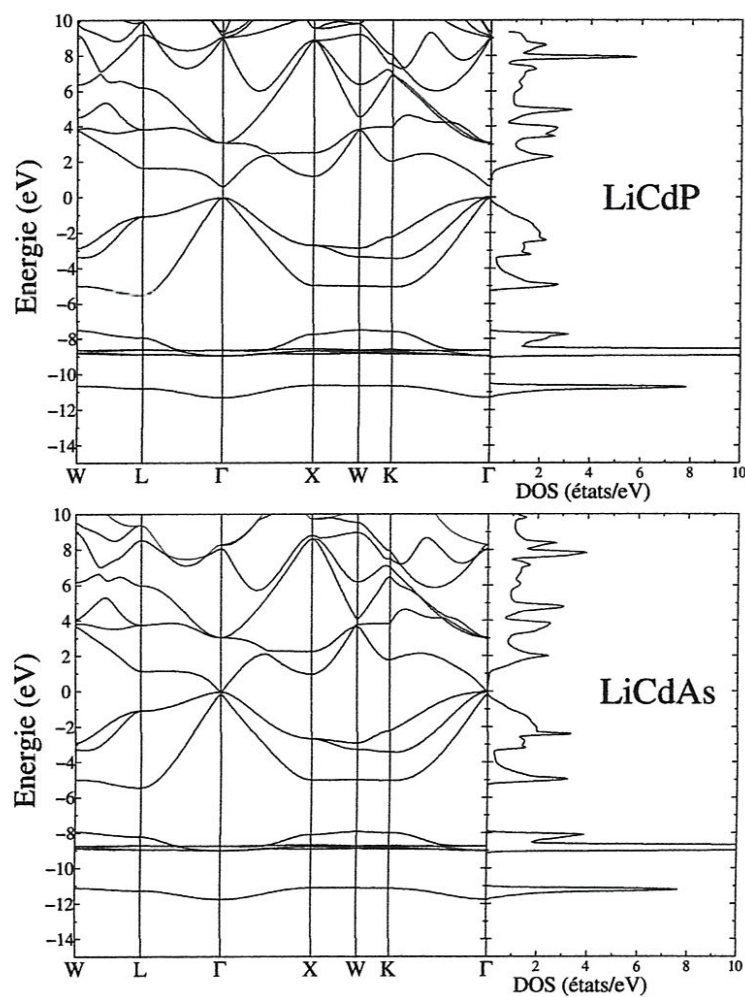


FIG. 3.5: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour LiCdP et LiCdAs, le niveau de Fermi est égale à zéro.

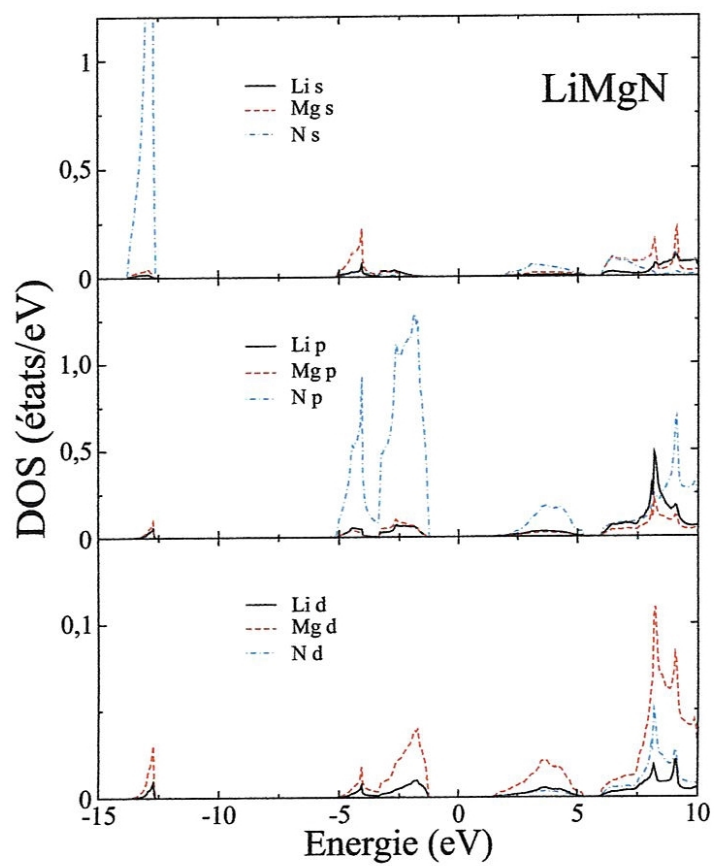


FIG. 3.6: Les densités d'états partielles de LiMgN.

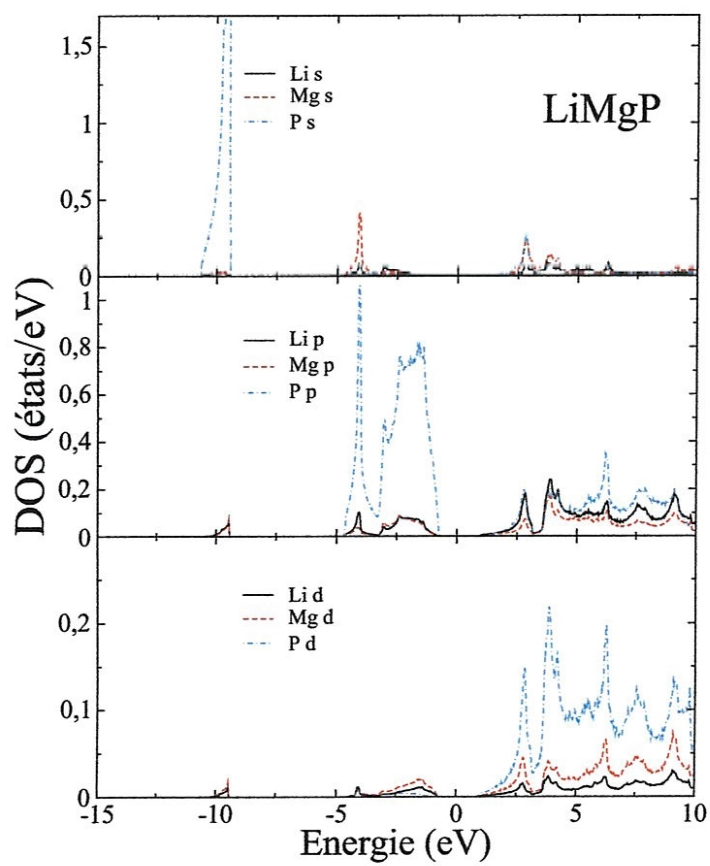


FIG. 3.7: Les densités d'états partielles de LiMgP.

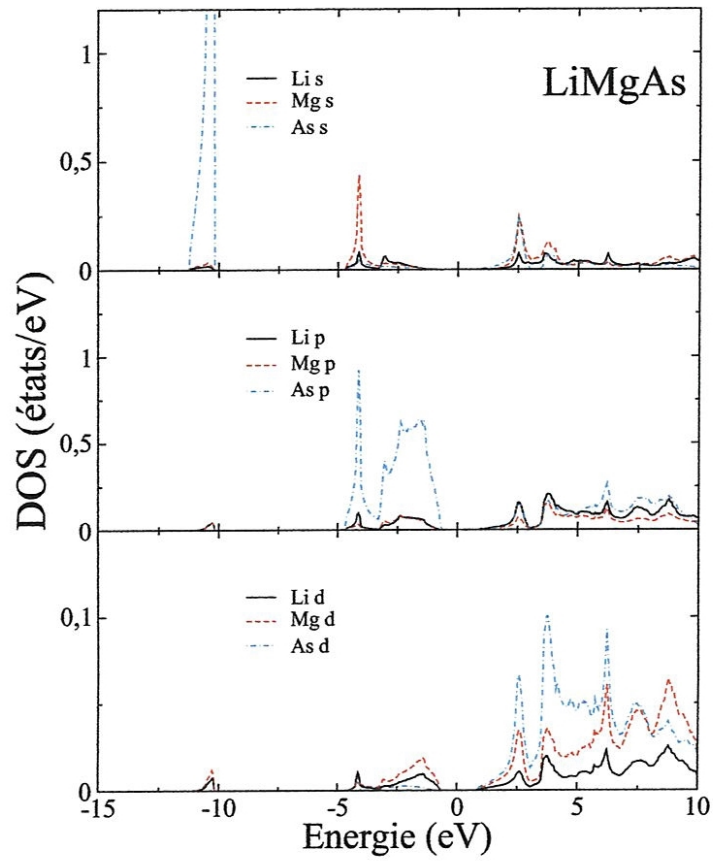


FIG. 3.8: Les densités d'états partielles de LiMgAs.

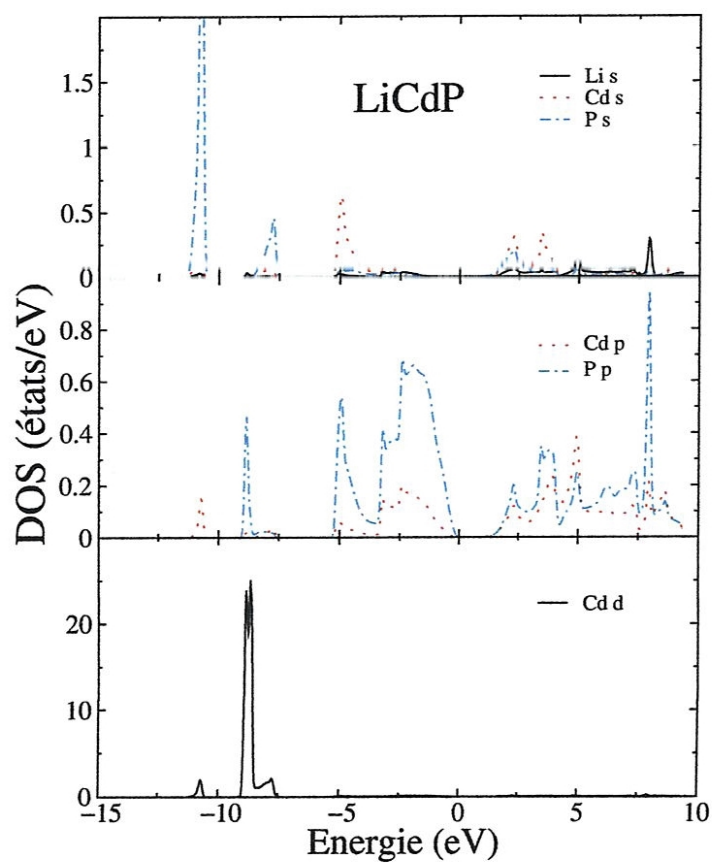


FIG. 3.9: Les densités d'états partielles de LiCdP.

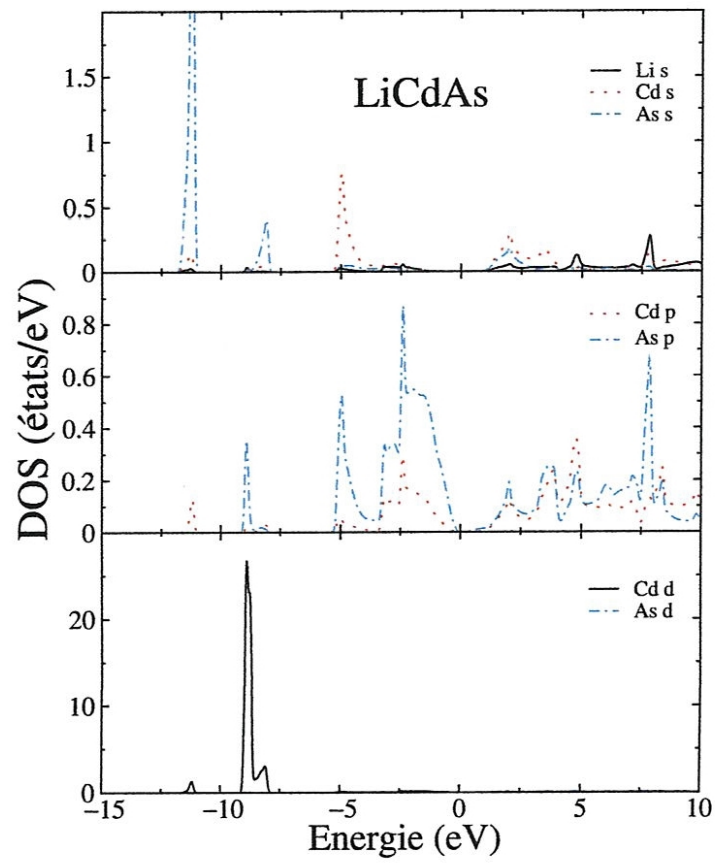


FIG. 3.10: Les densités d'états partielles de LiCdAs.

TAB. 3.2: Les valeurs des gaps (gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et gap indirect ($\Gamma - X$)) calculées et expérimentales (eV) et le degré d'indirectivité δ .

	$(\Gamma - \Gamma)$		$(\Gamma - X)$		Expt	δ
	Ce travail	Autres	Ce travail	Autres		
LiMgN	2,82	2,51 [54]	2,46	2,47 [54]	3,2 [57]	0,13
AlN	4,31	4,27 [69], 4,1 [66]	3,23	3,27 [69], 3,2 [66]	6,033 [70]	0,28
LiMgP	2,54	2,41 [62]	1,38	1,55 [62]	2,43 [63]	0,59
AlP	3,17	3,44 [65]	1,42	2,17 [65]	3,62 [64]	0,76
LiMgAs	1,78		1,25		2,29–2,38 [67]	0,34
AlAs	1,86	2,56[65]	1,34	1,37 [65]	3,14 [64]	0,32
LiCdP	0,87		1,61			-0,66
InP	0,52	1,00 [71], 1,39 [65]	1,32		1,35 [64]	-0,86
LiCdAs	0,00		1,01			-2
InAs	0,00	0,36 [71], 0,55 [65]	1,36		0,36 [64]	-2

que $\delta < 0$ pour LiCdP et LiCdAs, l'interprétation de cet effet est bien détaillé dans le paragraphe suivant.

La modification de la bande de conduction et la règle d'insertion

La structure des bandes des semiconducteurs de type Zinc-blende est gouvernée par la distribution de charge des bandes de conduction aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin, suivant le caractère de cette distribution dans les sites interstitielles. L'insertion d'un ion conduit à une modification des états énergétiques, qui offre une possibilité de modifier la nature des gaps (indirect vers direct). Cette idée est introduite pour la première fois par Rompa et al. [72], leur travail indique une conversion indirect-direct pour le gap d'énergie SiHe, cette prédiction a motivé les chercheurs et a stimulé d'autres travaux concernant les composants tétrahériques remplis. Wood et al. [3], ont trouvé que LiZnP possède un gap direct. Quelque mois après, Carlsson et al. [4] ont proposé dans leur travail concernant LiZnN la règle d'insertion pour interpréter la modification de la structure de bandes causée par l'insertion d'un ion dans les sites interstitiels de la structure Zinc-blende. Cette règle prévoit que " l'insertion d'un atome ou ion (He, Li⁺) de potentiel effectif légère de caractère répulsif s et attractif (non-s) dans les sites interstitiels d'un semiconducteur tétrahérique, augmente (diminue) l'énergie des bandes de conduction qui contiennent le caractère s (non-s) ". A fin de vérifier la validité de cette règle pour les

composés étudiés dans ce travail, on calcule la différence des gaps d'énergie entre les matériaux ternaires (FTC) et binaires (ZB) ($\Delta E = E_g(FTC) - E_g(ZB)$) ainsi que les caractères des charges (Q_s et Q_{non-s}) de l'atome Li aux points de haute symétrie Γ , X et L . Les résultats sont donnés dans le tableau 3.3.

TAB. 3.3: La différence des gaps entre FTC et ZB et les caractères des charges de Li aux point L, Γ et X.

		L	Γ	X
LiMgN	ΔE	-0,746	-1,537	-0,779
	Q_s	8,374%	6,343%	0,000%
	Q_{non-s}	5,294%	0,344%	9,349%
LiMgP	ΔE	0,688	-0,632	-0,042
	Q_s	9,884%	4,505%	0,000%
	Q_{non-s}	0,901%	0,379%	7,264%
LiMgAs	ΔE	0,836	-0,0824	-0,092
	Q_s	5,164%	2,411%	0,000%
	Q_{non-s}	0,348%	0,057%	3,734%
LiCdP	ΔE	0,350	0,114	-0,381
	Q_s	7,752%	2,464%	0,00%
	Q_{non-s}	0,389%	0,185%	6,014%
LiCdAs	ΔE	0,401	0,000	-1,347
	Q_s	7,411%	0,000%	0,000%
	Q_{non-s}	0,263%	2,357%	5,889%

Pour analyser les résultats de ce tableau on divise les composés étudiés en deux groupes, puis on examine la vérification de cette règle aux points de haute symétrie.

Le premier groupe : LiMgN, LiMgP et LiMgAs.

- Au point Γ : la charge dominante est de caractère s mais $\Delta E < 0$; la règle d'insertion n'est pas vérifiée pour les trois composés.
- Au point X : la charge dominante est de caractère non s et $\Delta E < 0$; la règle d'insertion est vérifiée pour les trois composés.
- Au point L : la charge dominante est de caractère s et $\Delta E < 0$ pour LiMgN, en revanche, pour LiMgP et LiMgAs $\Delta E > 0$; alors la règle d'insertion est vérifiée pour LiMgP et LiMgAs mais pour LiMgN n'est pas vérifiée.

Le deuxième groupe : LiCdP et LiCdAs.

La règle d'insertion est bien vérifiée aux trois points de haute symétrie Γ , X et L , notons que le gap direct du LiCdAs est nul à cause de la sous-estimation de la LDA.

3.4 Propriétés optiques

Dans les semiconducteurs, le mécanisme principal de conduction électronique est associé avec les porteurs libres. On peut avoir un nouveau processus de conduction, si l'énergie de photon augmente et devient comparable à l'énergie de gap.

Un photon peut exciter un électron de l'état occupé dans les bandes de valence vers un état inoccupé dans la bande de conduction, qui s'appelle la transition interbande, décrite par la partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

l'expression de la partie imaginaire du tenseur diélectrique est donnée par :

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 (f_i(1-f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (3.2)$$

Avec e et m sont la charge et la masse d'électron, respectivement, ω est la fréquence du photon, M est l'opérateur du moment, $|i\rangle$ la fonction d'onde correspondante à la valeur propre E_i , et f_i est la distribution de fermi pour l'état $|i\rangle$. L'intégral sur la zone de Brillouin est effectué par la méthode du tétraèdre.

En utilisant une maille des points k suffisamment dense ($25 \times 25 \times 25$ -K) parce que les spectres optiques dépendent fortement du nombre de point. Les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_i , pour tous les composés sont données dans les figures 3.11–3.15.

Pour analyser les spectres optiques calculés et déterminer les origines des différents pics, on décompose chaque spectre en des contributions de chaque pair de transition $v_i \rightarrow c_j$. Avec v_i désigne la bande de valence i et c_j désigne la bande de conduction j . Puis on calcul les structures de bandes de transition (la différence d'énergie $Ec_j - Ev_i$) [73, 74].

La numérotation des bandes est à partir de la plus haute pour les bandes de valence et pour les bandes de conduction est à partir de la plus basse .

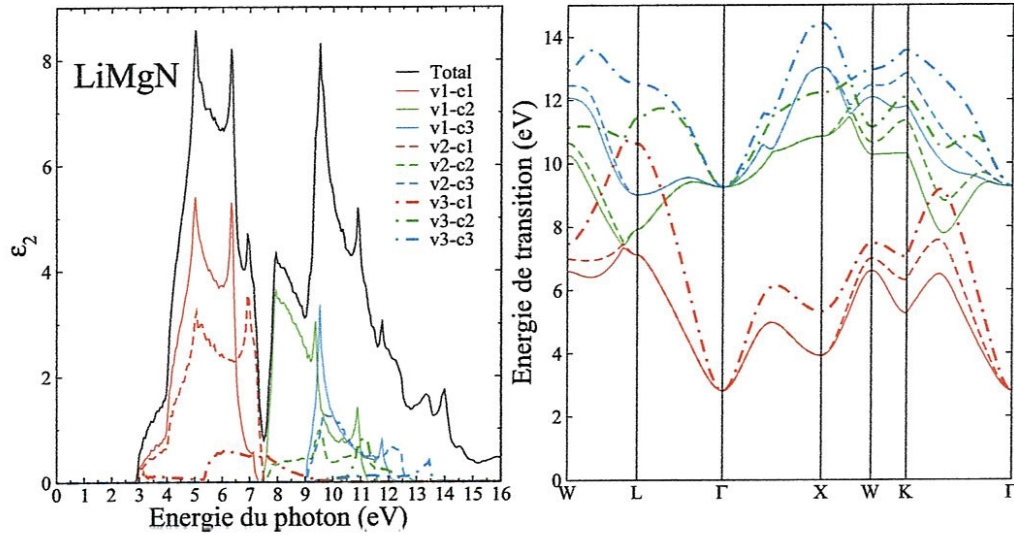


FIG. 3.11: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (*valence* $\rightarrow$ *conduction*; $v_i \rightarrow c_j$ (à gauche) et la structure des bandes de transition interbandes (à droite) pour LiMgN. Pour la nomenclature des bandes voir le texte.

Les positions des pics et les énergies des transitions interbandes correspondantes, ainsi que leurs positions dans la zone de Brillouin sont récapitulés dans les tableaux 3.4–3.8.

Dans les figures 3.12–3.15 les pics principaux sont désignés par E_0 , E_1 , E_2 et E'_1 :

L'analyse de ces spectres donne :

Le pic E_0 est dû à la transition $v_1 \rightarrow c_1$ dans le centre de la zone de Brillouin, pour tous les composés

Le pic E_1 est dû aux transitions $v_2, v_1 \rightarrow c_1$ dans les directions : Λ , Δ , (X-W) et Σ pour LiMgP, Δ pour LiMgAs, Λ , Δ et Σ pour LiCdP, Q, Δ et Σ pour LiCdAs.

Le pic E_2 est dû aux transitions $v_2, v_1 \rightarrow c_1$ dans les directions : Q, Δ et Σ pour LiMgAs et LiCdP, Δ , (W-K) et Σ pour LiCdAs, Q, (X-W) et Σ pour LiMgP.

Le pic E'_1 dû aux transitions $v_1 \rightarrow c_3$, $v_2 \rightarrow c_2$ et $v_1 \rightarrow c_2$ dans les directions : Λ , Δ , Q et Σ pour les quatre composés.

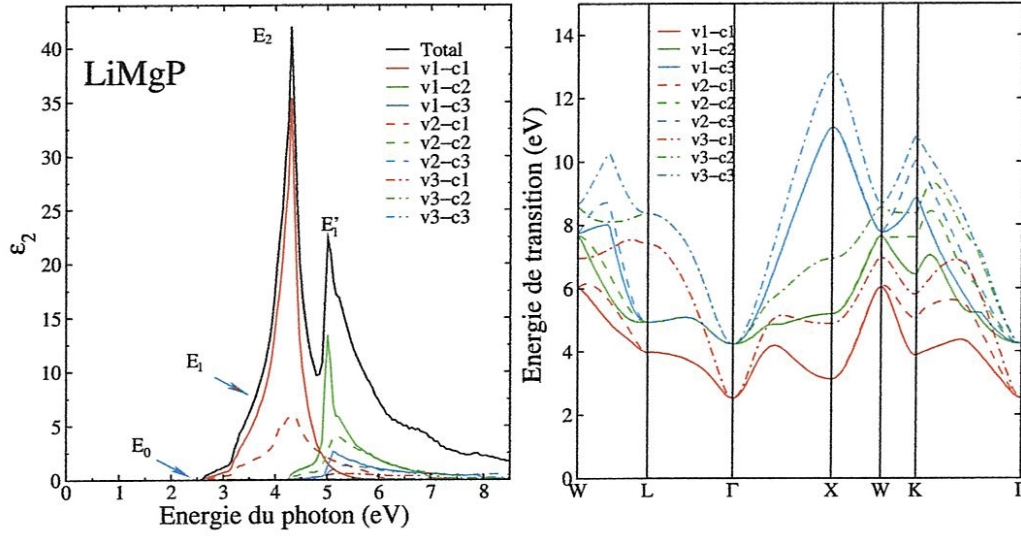


FIG. 3.12: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (*valence* $\rightarrow$ *conduction*; $v_i \rightarrow c_j$) (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes (à droite) pour LiMgP. Pour la nomenclature des bandes voir le texte.

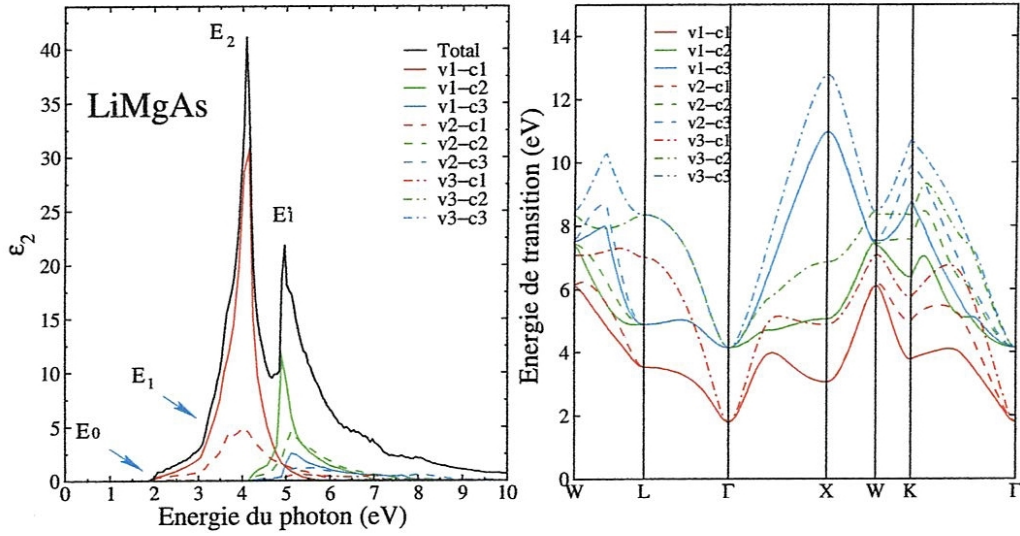


FIG. 3.13: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (*valence* $\rightarrow$ *conduction*; $v_i \rightarrow c_j$) (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes (à droite) pour LiMgAs. Pour la nomenclature des bandes voir le texte.

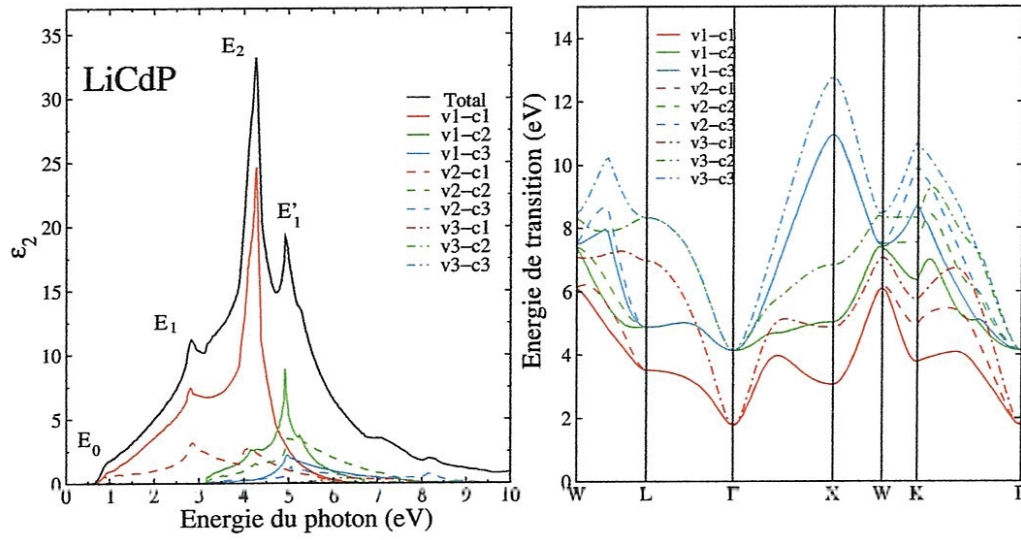


FIG. 3.14: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (*valence* $\rightarrow$ *conduction*; $v_i \rightarrow c_j$) (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes (à droite) pour LiCdP. Pour la nomenclature des bandes voir le texte.

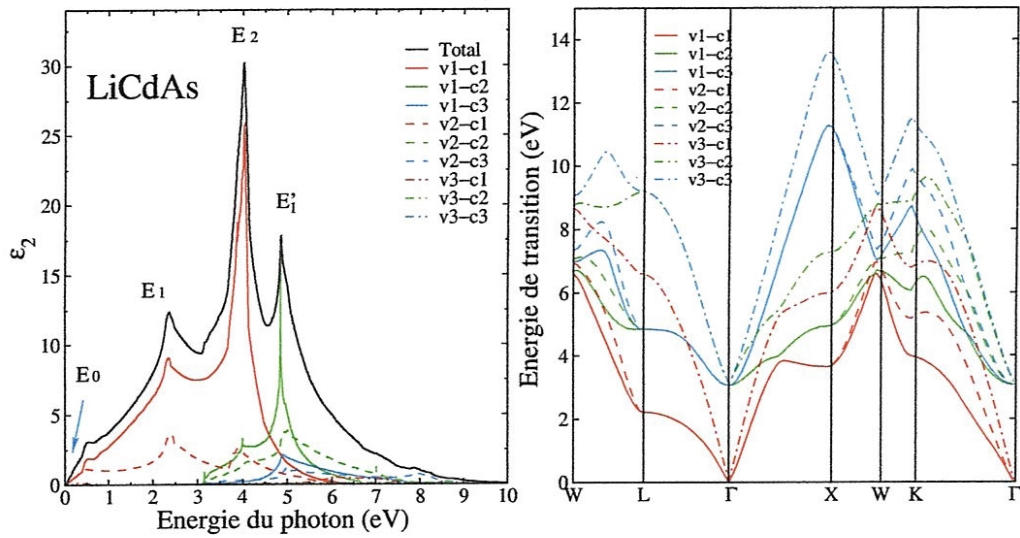


FIG. 3.15: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (*valence* $\rightarrow$ *conduction*; $v_i \rightarrow c_j$) (à gauche) et la structure de bandes de transition interbandes (à droite) pour LiCdAs. Pour la nomenclature des bandes voir le texte.

La figure 3.11 représente le spectre de LiMgN qui est totalement différent des autres. Le seuil d'absorption dans ε_2 prend la valeur 2,82 eV qui correspond au gap direct au point Γ . L'épaule dans la région du 3-4 eV est originaire des transitions des trois hautes bandes de valence vers la première bande de conduction ($v_3, v_2, v_1 \rightarrow c_1$) dans les directions Λ , Δ et Σ .

Le reste du spectre peut être divisé en trois groupes.

- Le premier groupe, dans la région 4,5-7,5 eV est dû aux transitions $v_1 \rightarrow c_1$ dans la direction ΓX , $v_2 \rightarrow c_1$ dans la direction ΓK et la transition $v_3 \rightarrow c_1$ au voisinage le point W .
- Le second groupe, dans la région 7,5-10 eV est essentiellement originaire des transitions $v_1 \rightarrow c_2$ et $v_1 \rightarrow c_3$ au voisinage des points L et Γ , respectivement, dans la zone de Brillouin.
- Le dernier groupe, qui correspond aux énergies des photons supérieures à 10 eV est d aux transitions des trois hautes bandes de valence vers la deuxième et la troisième bande de conduction.

TAB. 3.4: Les transitions optiques dans α -LiMgN.

Energies des structures optiques	Contribution principale des transitions	
Position des pics (eV)	Transition	Énergie (eV)
3,93	X, Δ : $v_1, v_2 \rightarrow c_1$	3,92
4,97	Λ , Δ , Σ : $v_1, v_2 \rightarrow c_1$	4,95 ; 4,98
6,30	X-W-K, Λ , Σ : $v_1 \rightarrow c_1$	6,31, 6,35
	K, Λ , Σ : $v_2 \rightarrow c_1$	6,30
	X-W, Λ , Σ : $v_3 \rightarrow c_1$	6,31, 6,35
6,92	prés de W, Λ , Σ : $v_2 \rightarrow c_1$	6,92
	X-W, Λ , Σ : $v_3 \rightarrow c_1$	6,92
7,16	Q, Λ , Σ : $v_1 \rightarrow c_1$	7,16
7,52	Q : $v_1 \rightarrow c_2$	7,52
7,82	Q, Σ : $v_1 \rightarrow c_2$	7,82
7,93	Q, Σ : $v_1 \rightarrow c_2$	7,94
	Q, L : $v_2 \rightarrow c_2$	7,90
89,35	Δ , Λ , Σ : $v_1 \rightarrow c_2$	9,33
9,48	Δ , Λ , Σ : $v_1 \rightarrow c_3$, $v_2 \rightarrow c_2$	9,43, 9,48
	Δ , Λ , Σ : $v_2 \rightarrow c_3$	9,59
10,82	Δ : $v_1 \rightarrow c_2$	10,82
	prés de X (X-W) : $v_2 \rightarrow c_2$	10,82
11,66	Q, W-K, Δ , Σ : $v_1 \rightarrow c_3$	11,67
11,90	Q, Δ , (X-W), Σ : $v_2 \rightarrow c_3$	11,90
13,37	Q, (X-W), (W-K), Σ : $v_3 \rightarrow c_3$	13,37

TAB. 3.5: Les transitions optiques dans α -LiMgP.

Energies des structures optiques	Contribution principale des transitions	
Position des pics (eV)	Transition	Énergie (eV)
3,25	Λ , Δ , (X-W), Σ : $v_1, v_2 \rightarrow c_1$	3,25
4,34	Q, (X-W), Σ : $v_1 \rightarrow c_1$	4,33
	Q, (X-W), Σ : $v_2 \rightarrow c_1$	4,09, 4,30, 4,38
4,88	Λ , Δ , Σ : $v_1 \rightarrow c_2$	4,88
4,99	Q, Λ , Δ , Σ : $v_1 \rightarrow c_2$	4,99
5,05	Q, Δ , Σ : $v_1 \rightarrow c_3$	5,10
	Q, Δ , Σ : $v_2 \rightarrow c_2$	5,11
5,24	Λ , Δ , Σ : $v_3 \rightarrow c_1$	5,22
	Q, Δ , Σ : $v_2 \rightarrow c_3$	5,34

TAB. 3.6: Les transitions optiques dans α -LiMgAs.

Energies des structures optiques	Contribution principale des transitions	
Position des pics (eV)	Transition	Énergie (eV)
3,07	$\Delta : v1 \rightarrow c1$	3,07
3,21	$\Delta : v2 \rightarrow c1$	3,21
3,63	$Q, \Delta : v1, v2 \rightarrow c1$	3,63
4,08	$Q, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c1$	3,98
	$Q, \Sigma : v2 \rightarrow c1$	4,01, 4,08
4,75	$\Delta, \Sigma : v1, v2 \rightarrow c2$	4,75, 4,76
4,91	$L; \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c2$	4,88; 4,91
5,05	$Q, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c3$	5,03
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c2$	5,04
	$Q, (X-W), \Sigma : v2 \rightarrow c2$	5,09

TAB. 3.7: Les transitions optiques dans α -LaCdP.

Energies des structures optiques	Contribution principale des transitions	
Position des pics (eV)	Transition	Énergie (eV)
2,82	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c1$	2,80
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c1$	2,85
4,26	$Q, (W-K) : v1 \rightarrow c1$	4,27
	$Q, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c1$	4,09
	$\Sigma : v1 \rightarrow c2$	4,13, 4,29
4,91	$\Lambda, \Delta, \Sigma, \Sigma : v1 \rightarrow c2$	4,91
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c3$	4,96
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c2$	4,97
8,15	$Q, \Lambda, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c3$	8,16

TAB. 3.8: Les transitions optiques dans α -LiCdAs.

Energies des structures optiques	Contribution principale des transitions	
Position des pics (eV)	Transition	Énergie (eV)
0,51	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c1$	0,51
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c1$	0,51
2,35	$Q, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c1$	2,35
	$Q, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c1$	2,39
4,02	$Q, (X-W), (W-K) : v1 \rightarrow c1$	4,02
	$Q, (X-W), \Sigma : v2 \rightarrow c1$	3,82
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c2$	3,90
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c2$	3,90
4,85	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c2$	4,85
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v2 \rightarrow c2$	4,91
	$\Lambda, \Delta, \Sigma : v1 \rightarrow c3$	4,91

3.5 Propriétés vibrationnelles

Les spectres des phonons sont calculés par la méthode de la réponse linéaire dans le cadre de la DFT. Les vibrations du réseau dans les semiconducteurs 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.

Donc, avant de calculer les spectres des phonons il faut chercher les paramètres des réseaux des composés étudiés avec la méthode du gradient conjugué.

Les paramètres obtenus sont récapitulés dans le tableau 3.9, ils sont en bon accord avec les paramètres calculés par la méthode LAPW (voir le tableau 3.1 pour comparaison).

3.5.1 Les spectres des phonons

Les spectres des phonons d'un solide contenant P atomes dans la cellule élémentaire sont caractérisés par $3P$ branches, trois de ces branches sont acoustiques, et le reste ($3P-3$) sont des branches optiques.

Les figures 3.16–3.20

montrent les spectres des phonons des composés étudiés qui sont caractérisés par :

Les branches acoustiques

Les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA) et la dernière est longitudinale (LA), leur dispersion est maximale au voisinage du point Γ (centre de la zone) et elles sont relativement plates aux limites de la zone de Brillouin.

Les énergies des phonons TA sont petites que l'énergie du phonon LA, donc, les vitesses des sons sont petites pour les premiers à celles pour les derniers

Les branches optiques

Pour les composés binaires (de type zinc blende) AlX, InP et InAs, leurs spectres des phonons possèdent trois branches optiques; deux transversaux (TO) et un longitudinal (LO). Tandis que pour les composés ternaires LiMgX, LiCdP et LiCdAs, on a trois

TAB. 3.9: Les paramètres des réseaux des composés ternaires et leurs binaires analogues calculés par la méthode PP-PW.

Les composés FTC	Paramètre de réseau (Å)	Les composés ZB	Paramètre de réseau (Å)
LiMgN	4,96	AlN	4,33
LiMgP	5,93	AlP	5,43
LiMgAs	6,10	AlAs	5,61
LiCdP	6,01	InP	5,74
LiCdAs	6,16	InAs	5,91

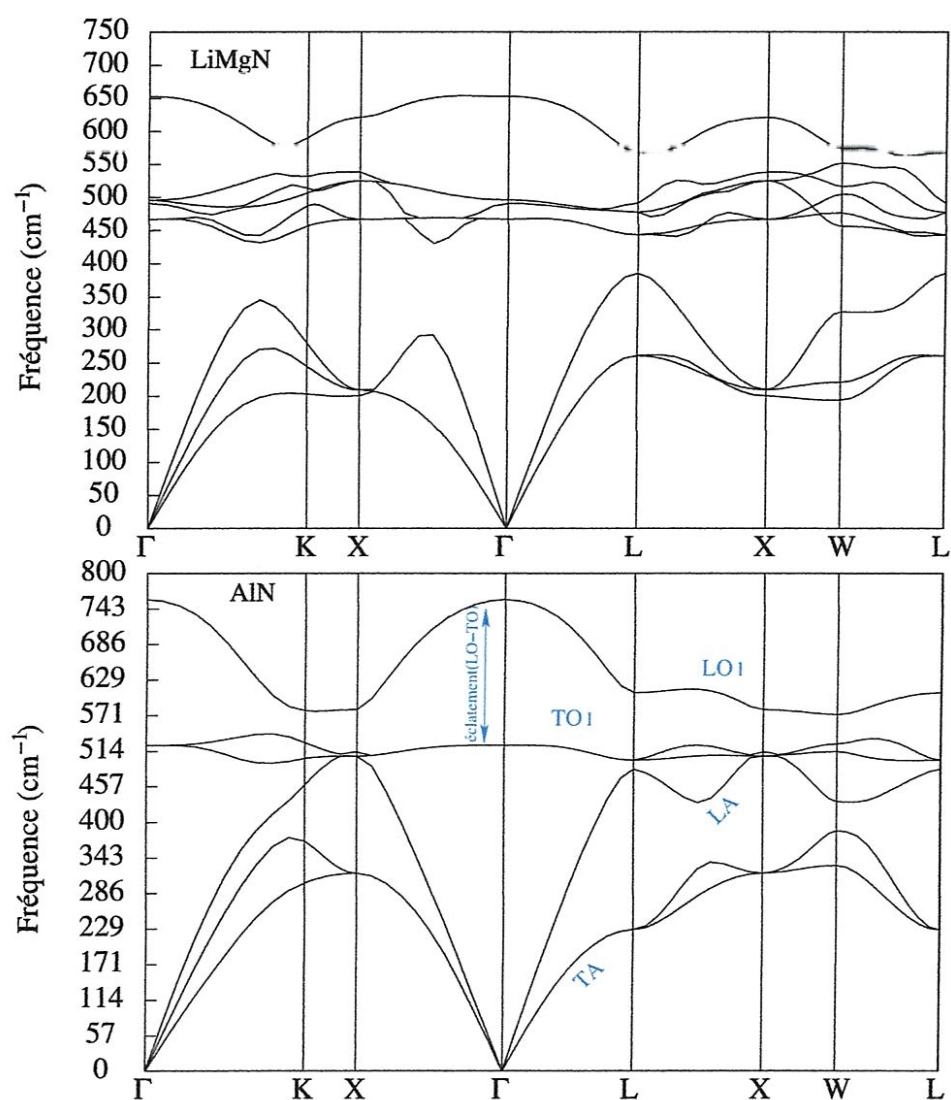


FIG. 3.16: Spectres des phonons pour LiMgN et AlN.

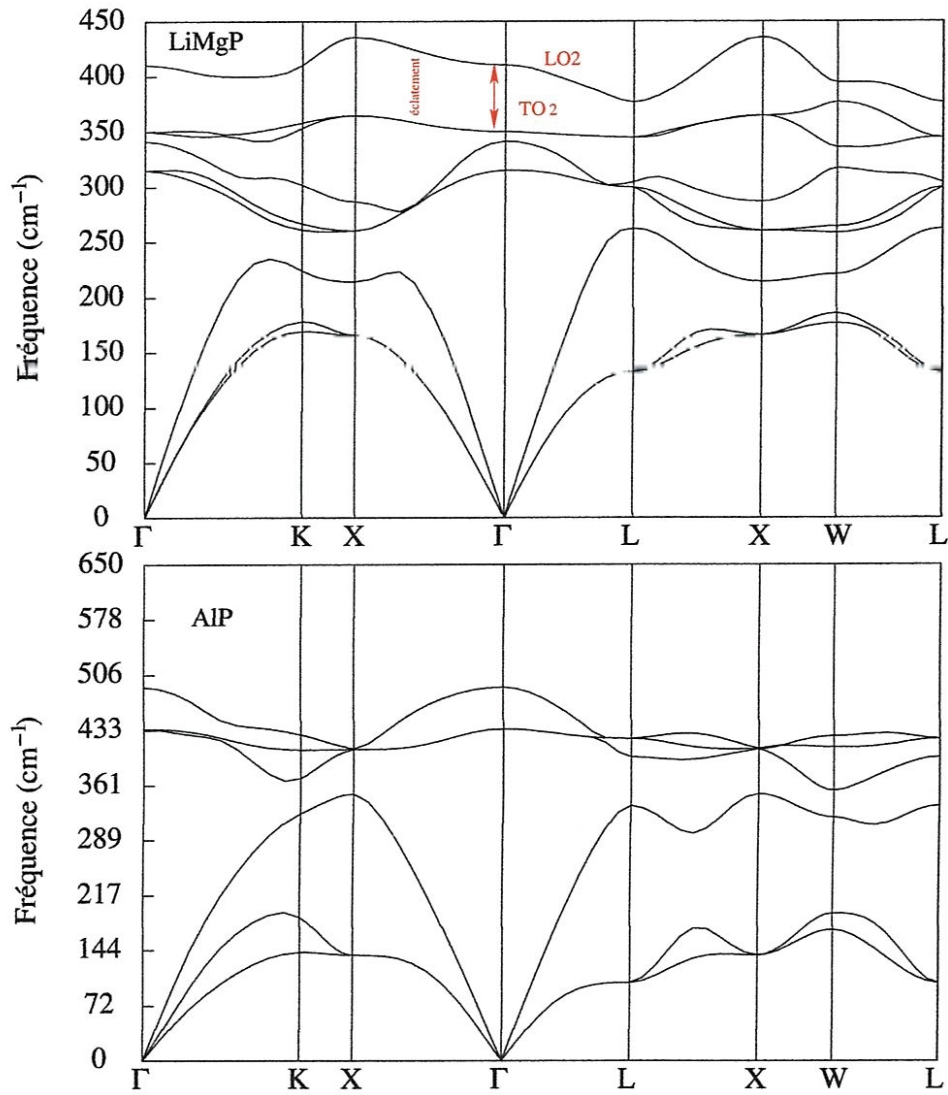


FIG. 3.17: Spectres des phonons pour LiMgP et AlP.

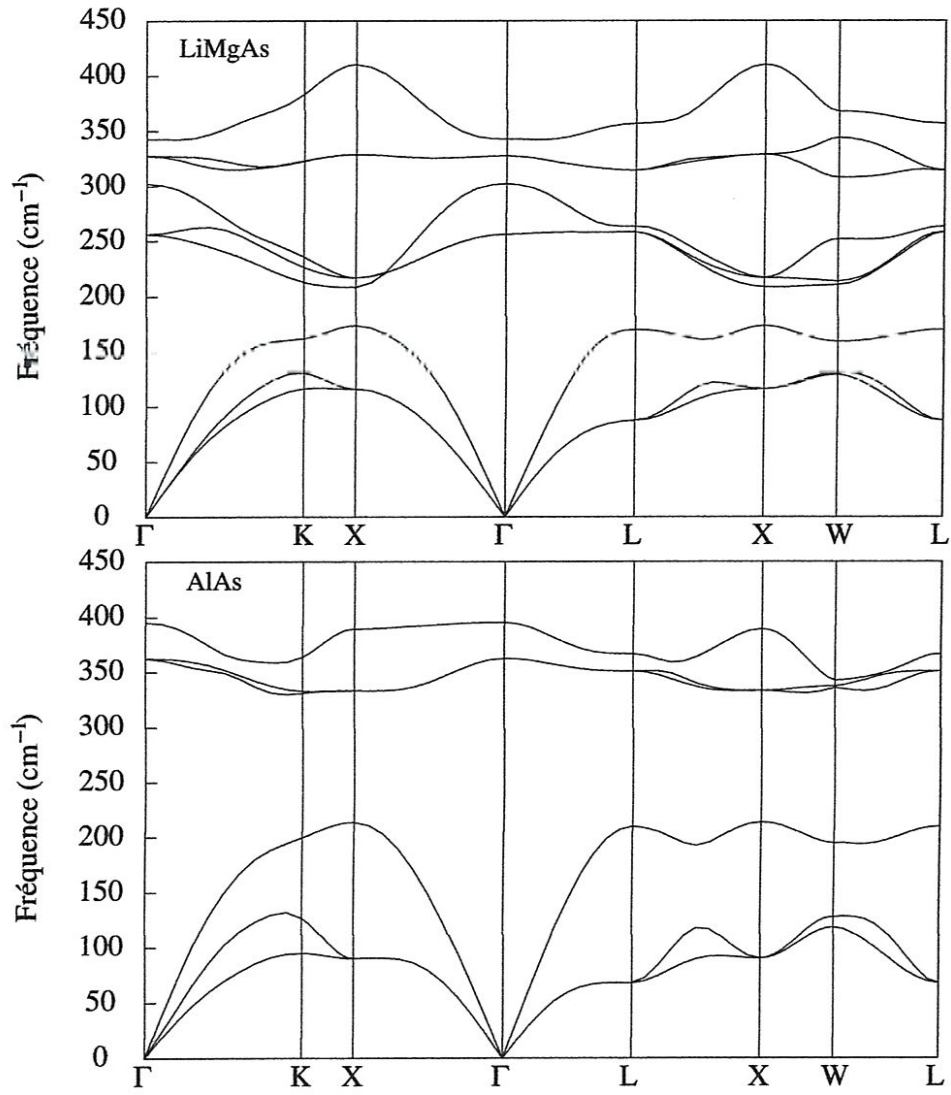


FIG. 3.18: Spectres des phonons pour LiMgAs et AlAs.

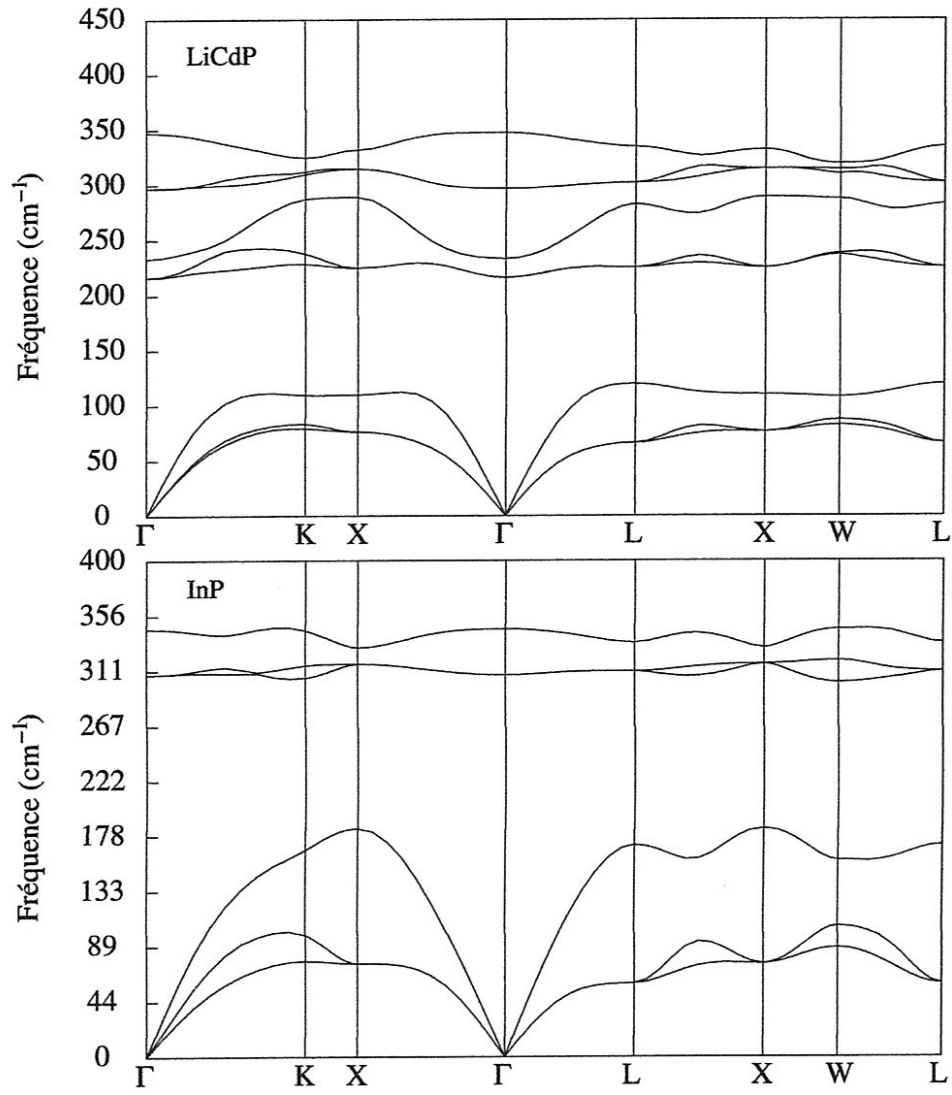


FIG. 3.19: Spectres des phonons pour LiCdP and InP.

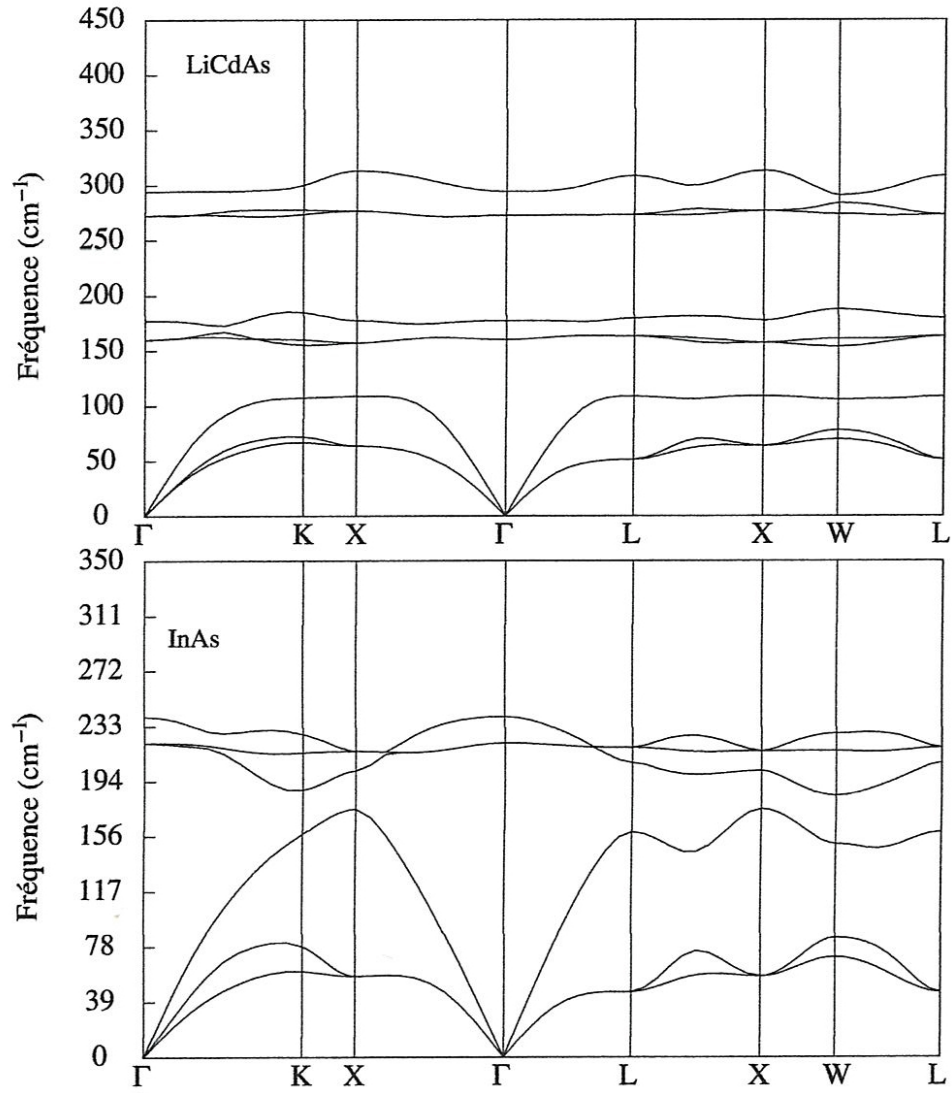


FIG. 3.20: Spectres des phonons pour LiCdAs et InAs .

branches optiques supplémentaires [8].

Afin d'associer les branches optiques au mouvement de la vibration des atomes on considère que :

- (i) comme il est mentionné précédemment (section 3.3), les composés à liaison tétraédrique remplie (FTC) peuvent être considérés comme des composés binaires hypothétiques $(B^{II} - C^V)^-$ remplis par des ions Li^+ .
- ii) La masse atomique de Li est plus petite que celle du C^V , par conséquent on a :
 - Une constante élastique très grande de $Li-C^V$ ($\omega_{To} = (\frac{c}{\mu})^{1/2}$) ; où c est la constante de force et μ est la masse réduite.
 - Une fréquence de vibration très élevée.

D'après (i) et (ii), les trois courbes de dispersion situées juste au-dessus des trois branches acoustiques sont similaires dans les composés binaires et ternaires. Pour le cas des FTC ces spectres sont associés avec le mouvement de $B^{II} - C^V$, et le reste des courbes avec des énergies plus élevées sont associées avec des atomes $Li-C^V$.

3.5.2 les phonons au point Γ et les propriétés liées

L'éclatement des branches optiques

Dans les semiconducteurs élémentaires comme le silicium et le germanium, les phonons transversaux optiques (TO) et les phonons longitudinaux optiques (LO) sont dégénérés dans le centre de la zone de Brillouin. Par ailleurs, dans les semiconducteurs polaires tels que AlX, InP et InAs, et, LiMgX, LiCdP et LiCdAs, les phonons LO et TO sont séparés par un gap donc il y a une levée partielle de dégénérescence ; où le phonon TO éclate en phonon TO doublement dégénéré et un phonon LO. Les valeurs des gaps ($\omega_{LO} - \omega_{TO}$) sont données dans le tableau 3.10

La séparation $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ est une mesure de degré d'ionicté pour chaque liaison de $B^{II} - C^V$, $Li-C^V$ et $D^{III} - C^V$.

Les valeurs des séparations (voir tableau 3.10) varient comme Z^- où Z est le nombre atomique des atomes du group V pour les matériaux binaires, de même pour la liaison $Li-C^V$ dans les composés ternaires, donc, le caractère ionique des liaisons $D^{III} - C^V$ et $Li-C^V$

TAB. 3.10: La séparation entre le phonon LO et le phonon TO au point Γ .

Semiconducteurs	$\omega_{LO1} - \omega_{TO1}$	$\omega_{LO2} - \omega_{TO2}$
LiMgN	23,98	156,79
AlN	237,07	-
LiMgP	26,27	60,18
AlP	54,55	-
LiMgAs	47,00	15,21
AlAs	33,05	-
LiCdP	17,09	50,46
InP	37,04	-
LiCdAs	17,30	21,80
InAs	18,704	-

suit inversement le comportement de Z. D'autre part la séparation $\omega_{LO1} - \omega_{TO1}$ associée à la liaison $B^{II} - C^V$ pour LiMgAs n'obéit pas ce comportement (le gap de LiMgAs est supérieur à celui dans LiMgP) indique que l'ionicté de la liaison Li-As est importante comparée à celle de Li-P.

D'après le tableau 3.10 la séparation $\omega_{LO2} - \omega_{TO2}$ est plus grande que la séparation $\omega_{LO1} - \omega_{TO1}$ sauf pour LiMgAs, alors on peut déduire que l'ionicté de Li- C^V est très grande que $B^{II} - C^V$, ce résultat est en accord avec le résultat de Wie et Zunger [75] qui ont trouvé que LiZnAs peut être caractérisé comme un semiconducteur demi covalent et demi ionique au même temps.

Les charges effectives de Born

Les charges effectives de Born sont calculées par l'équation (1.75) et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.11

Les valeurs des charges des anions des composés ternaires et leurs binaires analogues sont proches, de plus, la charge de Li est proche de l'unité (Li^+), donc, on déduit que les composés $A^I B^{II} C^V$ peuvent être considérés comme des composés hypothétique ($B^{II} - C^V$)⁻ remplies par les ions Li^+ .

TAB. 3.11: Les charges effectives des FTC et des leurs parents analogues ZB

	Atom1	Atom2	Atom3
AlAs	2,16	-2,16	-
AlP	2,24	-2,24	-
AlN	2,52	-2,52	-
InAs	2,46	-2,46	-
InP	2,42	-2,42	-
	Li	Mg	
LiMgAs	0,90	1,77	-2,69
LiMgP	0,75	1,70	-2,45
LiMgN	0,90	1,76	-2,66
	Li	Cd	
LiCdAs	1,20	2,31	-3,52
LiCdP	1,12	2,08	-3,2

3.5.3 Les phonons aux points de haute symétrie

les valeurs des fréquence des phonons aux points de haute symétrie Γ , X et L pour les composés ternaires et binaires sont données dans les tableaux 3.12 et 3.13 pour comparaison.

De plus les vitesses de son dans les composés ternaires et binaires analogues sont évaluées dans différentes directions. le tableau 3.14 montre le rapport des vitesses qui est proche de l'unité.

TAB. 3.12: Les fréquences des phonons des FTC dans les points de haute symétrie Γ , X et L.

semiconducteurs	LiMgN	LiMgP	LiMgAs	LiCdP	LiCdAs
$\omega_{To1}(\Gamma)$	467,13	315,16	256,19	216,16	159,89
$\omega_{Lo1}(\Gamma)$	491,10	341,44	302,28	233,25	177,19
$\omega_{To2}(\Gamma)$	496,15	350,13	327,49	296,75	272,29
$\omega_{Lo2}(\Gamma)$	652,94	410,31	342,70	347,21	294,09
$\omega_{TA}(X)$	207,27	156,23	115,92	76,27	63,74
$\omega_{LA}(X)$	209,62	221,72	173,56	109,96	108,71
$\omega_{TO1}(X)$	466,88	260,19	208,62	224,98	157,05
$\omega_{TO1}(X)$	-	-	-	216,93	-
$\omega_{LO1}(X)$	524,89	286,83	216,93	288,91	177,39
$\omega_{TO2}(X)$	538,25	364,61	328,65	314,79	276,60
$\omega_{LO2}(X)$	621,17	435,49	410,11	331,85	313,25
$\omega_{TA}(L)$	260,79	132,36	87,36	65,97	6 51,25
$\omega_{LA}(L)$	385,11	262,18	169,89	119,43	108,46
$\omega_{TO1}(L)$	444,40	299,78	258,17	225,27	163,02
$\omega_{LO1}(L)$	478,51	304,29	263,39	225,27	179,56
$\omega_{TO2}(L)$	478,51	344,77	314,44	302,10	272,96
$\omega_{TO2}(L)$	488,37	-	-	-	-
$\omega_{LO2}(L)$	574,03	376,61	356,62	334,46	308,59

TAB. 3.13: Les fréquences des phonons des ZB dans les points de haute symétrie Γ , X et L.

semiconducteurs	AlN	AlP	AlAs	InP	InAs
$\omega_{To1}(\Gamma)$	654,98	423,46	362,18	307,82	221,46
$\omega_{Lo1}(\Gamma)$	892,05	489,17	395	344,85	240,17
$\omega_{TA}(X)$	336,40	138,12	90,20	75,09	56,92
$\omega_{LA}(X)$	586,92	349,50	213,77	184,09	174,86
$\omega_{TO1}(X)$	656,73	408,10	333,10	316,64	316,64
$\omega_{LO1}(X)$	703,98	408,78	389,10	329,71	329,71
$\omega_{TA}(L)$	224,74	108,13	68,19	59,07	45,94
$\omega_{LA}(L)$	578,71	330,92	209,90	170,60	158,47
$\omega_{TO1}(L)$	644,03	397,79	350,73	310,60	310,60
$\omega_{TO1}(L)$	-	421,99	-	-	-
$\omega_{LO1}(L)$	720,00	421,99	366,38	333,87	333,87

TAB. 3.14: Le rapport des vitesses de son entre les FTC et ZB ($r = v_{FTC}/v_{ZB}$), dans des différentes directions de haute symétrie

	r_L^{111}	r_T^{111}	r_L^{001}	r_T^{001}	r_L^{110}	r_{T1}^{110}	r_{T2}^{110}
LiMgN vs AlN	0,8	1,16	1,15	0,75	0,89	1,19	1,00
LiMgP vs AlP	0,92	1,17	1,04	1,00	0,96	1,26	0,98
LiMgAs vs AlAs	0,94	1,19	1,03	1,04	0,97	1,28	1,00
LiCdP vs InP	0,96	1,15	1,00	1,01	1,00	1,25	0,97
LiCdAs vs InAs	0,98	1,18	1,07	1,05	1,02	1,27	1,01

Conclusion

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales, les propriétés électroniques, les propriétés optiques et les propriétés vibrationnelles des composés LiMgX ($X=\text{N,P,As}$), LiCdP et LiCdAs , ainsi que leurs binaires analogues AlX ($X=\text{N,P,As}$), InP et InAs , avec un calcul de premiers principes a montré que la phase α est plus stable que la phase β . Pour la phase α , l'insertion a causé une dilatation du réseau qui a conduit à une diminution de la rigidité.

A partir des bandes d'énergie, on a trouvé que le remplissage du site $(1/2,1/2,1/2)$ de la phase α induit une modification des états énergétiques électroniques de la première bandes de conduction, qui obéit à la règle d'insertion pour LiCdP et LiCdAs , et les états X de LiMgX , tandis que cette modification n'obéit pas a la règle d'insertion au point Γ . La partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculée. Lanalyse des pics et des structures des spectres est faite en décomposent le spectre en contribution de chaque paire de bandes (valence - conduction) et calculant les structures de bandes des transitions. Les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique montrent que les propriétés optiques des composés LiMgX , LiCdP et LiCdAs sont presque similaires aux propriétés de leurs parents (AlX , InP et InAs).

En utilisant la théorie de la réponse linéaire de la DFT, on a également calculé les spectres des phonons et les charges effectives de Born, les spectres des composés ternaires possèdent trois branches optiques supplémentaires par rapport aux spectres des binaires analogues. Les charges effectives de Born montrent la nature demi-covalente demi-ionique des liaisons dans les matériaux ternaires et la règle de sommation acoustique est satisfaite.

Bibliographie

- [1] H. Nowotny and K. Backmayer, *Monatsh. Chem.* **81**, 488 (1950).
- [2] R. Juza, K. Langer and K. Von Benda, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **7** 360 (1968).
- [3] D. M. Wood, A. Zunger and R. de Groot, *Phys. Rev. B* **31**, 2570 (1985).
- [4] A. E. Carlsson et al., *Phys. Rev. B.* **32**, 1386 (1985).
- [5] Kuriyama K and Kushida K *J. appl. Phys.* **87**, 2303 (2000).
- [6] R. Bacewicz and T. F. Ciszek, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1150 (1988).
- [7] R. Bacewicz and T. F. Ciszek, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1247 (1988).
- [8] David M. Wood and Walter H. Strohmayer, *Phys. Rev B* **71**, 193201 (2005).
- [9] F. Kalarasse, B. Bennecer, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 846 (2006).
- [10] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [11] P. Giannozzi, S. de Geroncoli, P. Pavone et S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [12] N. Meskini et K. Kunc, Université P. et M. Curie, Technical Report n. 5 (1987).
- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Holt-Saunders (1981).
- [14] P. D. De Cicco and F. A. Jonson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **310**, 111 (1969).
- [15] P. Pick, M. H Cohen and R. M. Martin, *Phys. Rev B* **1**, 910 (1970).
- [16] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig, 1973); R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [17] P. Pavone, *Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-Functional Perturbation Theory*, Ph.D. thesis, SISSA, Trieste, Italy (1991).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).

-
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
 - [20] J. P. Perdew. and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
 - [21] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford), (1954).
 - [22] W. Cochran and R. Cowley, J. Chem. Phys. Solids **23**, 447 (1962).
 - [23] (a)S. Baroni and R.A. Cowley, J. Chem. Phys. Rev. B**33**,7017 (1986);(b)M. S. Hy-bersten and S. G. Louie, Phys. Rev. B **35**, 5585 (1987).
 - [24] P. B. Littlewood, J. Phys. C **13**, 5048 (1980).
 - [25] P. Vogl, J. Phys. C **11**, 251 (1978).
 - [26] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
 - [27] E. Fermi, *Nuovo cimento***11**, 157 (1934).
 - [28] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
 - [29] J. C. Philips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
 - [30] W. C. Topp and J. J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **7**, 1295 (1974).
 - [31] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **16**, 5212 (1977).
 - [32] D. R. Hamman, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
 - [33] G. B. Bachelet, D. R. Hamman, and M. Schluter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
 - [34] G. P. Kerker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).
 - [35] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).
 - [36] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **40**, 3652 (1989).
 - [37] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
 - [38] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. B **43**, 1993 (1991);
 - [39] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Phys. Condens. Matter **4**, 7451 (1992).
 - [40] L. Klienman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

-
- [41] D. Vanderbilt, Phys. Rev. **41**, 7892 (1990).
- [42] K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. **43**, 6796 (1991); K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [43] J. M. Ziman, F.R.S, Principles of the theory of solids. 2nd edition, Cambridge, (Cambridge University Press) (1972).
- [44] G. C. Fletcher, The Electron Band Theory of Solids, (NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM. LONDON), (1971).
- [45] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*, (Kluwer Academic Publishers), (1994).
- [46] O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [47] P. Novak, "calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha , Czech Republic.
- [48] Elhaj Hassan. Fouad, Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de Bore et de Cuivre, thèse de Doctorat Metz, France, (2000).
- [49] T. L. Loucks, Augmented Plane Wave Method (Benjamin, New York), (1967).
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [51] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, and M. Scheffler, P. Blaha, and K. Schwarz, Computer Physics Communications 126, 294-309 (2000)
- [52] A. W. Joshi. Element of group theory for physicists, 3th edition, (Wiley Eastern Limited), (1975).
- [53] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [54] L. H. Yu , K. L. Yao, and Z. L. Liu, *Physica B* **353**, 278 (2004).
- [55] Kandpal H C, Felser C and Seshadri R *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39**, 776, (2006)

- [56] Li Hui-Ping, Hou Zhu-Feng, Huang Mei-Chun and Zhu Zi-Zhong, *Chinese. Phys. Lett.* **20** 114, (2003).
- [57] K. Kuriyama, K. Nagasawa and K. Kushida, *J. Cryst. Growth* **237/239** 2019, (2002)
- [58] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev. B* **53** 16310, (1996)
- [59] N. E. Christensen and I. Gorezyca, *Phys. Rev. B* **50** 4397, (1994).
- [60] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Phys. Rev. B*, **51** 7866, (1995).
- [61] A. F. da Silva , N. S. Dantas, J. S. de Almeida, R. Ahuja and C. Persson *J. Cryst. Growth* **281** 151, (2005).
- [62] L. H. Yu, K. L. Yao and Z. L. Liu, *Solid state commun.* **135** 124 (2005).
- [63] K. Kuriyama, K. Kushida and R. Taguchi, *Solid State Commun.* **108** 429 (1998).
- [64] Peter Y. Yu and Manual Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Third edition, Springer, (2001).
- [65] Ming-Zhu Haung and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **47** 9449 (1992).
- [66] M. Van Schlifgaarde, A. Sher, A. B. Chen, *J. Crystal Growth* **178** 8-11, (1997).
- [67] K. Kuriyama and K. Kushida *J. Appl. Phys.* **87** 3168 (2000).
- [68] W. G. Aulbur, M. städele, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **62** 7121 (2000).
- [69] A. Qteish and A. I. Al-Sharif, *Phys. Rev.* **72**. 155317 (2005).
- [70] J. Li. K. B. Nam. M. L. Nakarmi. J. Y. Lin. and H. X. Jian, *Appl. Phys. Lett.* **81** 3365, (2002).
- [71] F. Kookstra, P. L. Boeij, and J. G. Snijders, *Phys. Rev. B* **62**, 11 (2001).
- [72] H. W. A. M. Rompa et al, *Phys. Rev. Lett.* **52** 5600 (1983).
- [73] M. Alouani, L. Brey and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **37** 1167 (1988).
- [74] F. Kalarasse, B. Bennecer, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1850 (2006).
- [75] Wei, Su-Hai and Zunger, A. *Phys. Rev. Lett.* **56** 528 (1986).

