

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présentée par :
Oughidni Samira

**Etude de premier principe des propriétés
thermodynamiques d'alliage ternaire $Sn_{1-x}Ge_xC$**

Sous la Direction de :

Dr. Souadkia Mourad

2020

DéDicace

Je dédie ce modeste travail :

*À mes très chers parents
À mes frères Fateh et Salah el din
À mes soeurs Ilhem, Bouchra et Isra
À mes nièce Jouri et Aya Farah
À tous mes amis
À tous ma famille
À tous ceux qui me sont chères*

Remerciment

*Je remercie **Allah** tout puissant de nous avoir donné la force et le courage D'établir ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur " Monsieur **M. Souadkia** ", Maître de conférence B à l'université de Guelma, qui a accepté de superviser mon humble travail, qui a fourni des conseils judicieux et ainsi de son exigence de rigueur, ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.*

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de Physique

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Abstract

In this work, we have studied the structural, vibrational and thermodynamic properties of the ternary alloy $Sn_{1-x}Ge_xC$ for $(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ using first principles calculations. Our calculations were performed by the pseudo-potentials method and the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) for the treatment of the exchange and correlation term and the virtual crystal approximation (VCA). The effect of the concentration (x) on structural properties are studied and the variation of these properties follow a quadratic law in x . The phonon spectra for all compounds are calculated and the phonon frequencies are positive. We have also studied the variation of the thermodynamic quantities as a function of the temperature and the concentration (x) such as free energy, internal energy, entropy and constant volume heat capacity. Our results are in good agreement with the other results available.

Résumé

Nous présentons une étude de premier principe des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques d'alliage ternaire $Sn_{1-x}Ge_xC$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), en fonction de concentration x de l'atome de Ge. Nos calculs ont été effectués par la méthode de pseudo-potential implémentée dans le code *Abinit* qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'approximation du cristal virtuel (VCA). La variation du paramètre de réseau et module de compressibilité suivent une loi quadratique en fonction de la concentration de l'atome de Ge. Nous avons déterminés les fréquences des phonons le long des différentes directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, et en déduisant la stabilité dynamique de ces composés. L'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie et la capacité calorifique à volume constant sont calculées en fonction de la température et de la concentration x de l'atome de Ge. Nos résultats sont en bon accord avec les autres résultats disponibles.

Table des matières

Introduction	1
Bibliographie	3
1 Présentation des matériaux étudiés	4
1.1 Introduction	4
1.2 Présentation d'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$	4
1.2.1 Structure cristallographique	5
1.2.2 La première zone de Brillouin	6
Bibliographie	8
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité et pseudopotentiel	9
2.1 Introduction	9
2.2 Equation de Schrödinger	10
2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité	10
2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	11
2.3.2 Les théorèmes de Kohn-Sham	11
2.3.3 L'approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	12
2.3.4 L'approximation du Gradient Généralisé (<i>GGA</i>)	12
2.4 Ondes planes et pseudopotentiel	13
2.5 Formalisme mathématique	13
2.6 Méthode de pseudo potentiel	14
2.6.1 Théorème de Block	14
2.6.2 Les fonctions de base	15
2.7 A propose de l'approximation du pseudopotentiel	15
2.7.1 Les pseudopotentiels à norme conservée	15
2.8 Corrections non linéaires de cœur	16
Bibliographie	18
3 Résultats et Discussions	19
3.1 Détail de calcul	19
3.1.1 Approximation du cristal virtuel (<i>VCA</i>)	19
3.1.2 Tests de convergence	20
3.2 Propriétés structurales	20
3.3 Propriétés vibrationnelles	25

3.4 Propriétés thermodynamiques	28
Bibliographie	35
Conclusion	36

Table des figures

1.1	Structure cristalline de composé SnC	6
1.2	Première zone de Brillouin d'un <i>cfc</i>	7
3.1	Variation de l'énergie totale de composé SnC en fonction du volume. . .	21
3.2	Variation de l'énergie totale de composé Sn _{0.75} Ge _{0.25} C en fonction du volume.	21
3.3	Variation de l'énergie totale de composé Sn _{0.5} Ge _{0.5} C en fonction du volume.	22
3.4	Variation de l'énergie totale de composé Sn _{0.25} Ge _{0.75} C en fonction du volume.	22
3.5	Variation de l'énergie totale de composé GeC en fonction du volume. . .	23
3.6	Variation du paramètre du réseau a_0 en fonction de la concentration (x) d'alliage Sn _{1-x} Ge _x C	24
3.7	Variation du module de compressibilité B en fonction de la concentration (x) d'alliage Sn _{1-x} Ge _x C	25
3.8	spectre des phonons pour le composé SnC.	26
3.9	spectre des phonons pour le composé Sn _{0.75} Ge _{0.25} C.	26
3.10	spectre des phonons pour le composé Sn _{0.5} Ge _{0.5} C.	27
3.11	spectre des phonons pour le composé Sn _{0.25} Ge _{0.75} C.	27
3.12	spectre des phonons pour le composé GeC.	28
3.13	Variation de l'énergie interne en fonction de la température de l'alliage Sn _{1-x} Ge _x C pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	30
3.14	Variation de l'énergie libre en fonction de la température de l'alliage Sn _{1-x} Ge _x C pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	30
3.15	Variation de l'entropie S en fonction de la température de l'alliage Sn _{1-x} Ge _x C pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	32
3.16	La capacité calorifique à volume constante en fonction de la température de l'alliage Sn _{1-x} Ge _x C pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	33

Liste des tableaux

3.1	Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ dans la structures Zinc blend	23
3.2	L'énergie interne du $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	31
3.3	L'énergie libre du $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ pou $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	31
3.4	L'entropie du $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	32
3.5	La capacité calorifique à volume constante du $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ pou $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$	33

Introduction

Aujourd'hui, et à cause de l'avancement des méthodes théoriques, il est possible de décrire les propriétés physiques des matériaux. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité. Il suffit en effet de connaître la composition atomique du matériau pour pouvoir les simuler à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes, les méthodes de premiers principes, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2]. Un des meilleurs exemples que l'on puisse donner pour ce but est l'étude de premier principe des alliages [3].

En combinant les éléments binaires, on réalise des alliages ternaires cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres des mailles très voisins. Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x . Le terme alliage désigne un mélange de deux ou plusieurs matériaux de propriétés physiques différentes afin d'obtenir un nouveau matériau à propriété intermédiaires [4].

En général, les propriétés des alliages sont très différentes de celles de leurs éléments constitutifs. Par exemple, les propriétés thermodynamiques des alliages semi-conducteurs différentes de ceux de leurs constituants et ne varie pas d'une façon linéaire avec celles des constituants qui le composent. Il est donc difficile de prévoir les caractéristiques d'un alliage à partir des propriétés de ses composants. On détermine expérimentalement ou théoriquement les propriétés d'un alliage donné [5].

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques d'alliage ternaire formé à partir de composé binaire SnC et GeC qui sont cristallisent dans la structure Zinc-blend. L'étude est focalisé sur l'effet de la concentration x de l'atome de Ge sur les différentes propriétés physique. Ce travail a été effectué par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel [6] et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail présenté dans ce mémoire contient trois chapitres avec une introduction et conclusion. Le premier est consacré aux présentation des matériaux étudiés. Le deuxième chapitre est destiné aux fondaments de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode de calcul utilisée pour l'étude de différentes propriétés des solides; la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes. Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations.

Finalement, nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] Nicole Richard, Actinides et terres rares sous pression : Approche pseudopotentiel (2002).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **1133** (1965) 140.
- [3] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka and G. Shiomoka, App. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [4] Mohammedi Lazher. Stockage total de l'hydrogène dans les système Li-H, mémoire de master. Université Kasdi Merbah Ouargla (2016).
- [5] Moufida Boukhtouta, Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages $Ag_{1-x}Cu_xCl$, $Ag_{1-x}Cu_xBr$ et $Ag_{1-x}Cu_xI$, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTA (2016) .
- [6] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev, B 43 (1991) 1993

Chapitre 1

Présentation des matériaux étudiés

Sommaire

1.1	Introduction	4
1.2	Présentation d'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$	4
1.2.1	Structure cristallographique	5
1.2.2	La première zone de Brillouin	6
	Bibliographie	8

1.1 Introduction

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des semi-conducteurs, constitués à partir des éléments de colonne IV-A du tableau périodique, colonne 14. Le Silicium et le Germanium étant les deux semiconducteurs fondamentaux les plus importants [1]. En plus des éléments semiconducteurs, il existe une variété de composés semiconducteurs possédant des propriétés spéciales dans le développement de nouvelles technologies.

1.2 Présentation d'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$

L'Etain

Est l'élément chimique de symbole **Sn** de numéro atomique 50 de groupe IV-A de tableau périodique de Mendeleiev. Sa configuration électronique est : $[Kr]5s^2 4d^{10}5p^2$. C'est un métal gris argent, à température ambiante moyennement ductile [2]. Il présente deux formes cristallines : l'étain blanc réseau cubique à face centré (structure de diamant) stable au dessus de $13.2\text{ }^\circ\text{C}$ et plus dense que l'étain gris réseau cubique simple. [3].

le Carbone

Est l'élément chimique de symbole **C** de numéro atomique 6 de groupe IV-A de tableau périodique de Mendeleiev. Sa configuration électronique est : $[\text{He}]2s^2 2p^2$. C'est l'élément de base de toutes les formes de vie connues, non métal. Il présente deux formes cristallines : le graphite, C'est la forme stable à température et pression ambiante empilement de structures cristallines hexagonales et monoplans (graphène), et de couleur grise. Le diamant, de structure tétraédrique de type diamant est transparent. c'est la forme stable à haut température et haute pression, métastable à température et pression ambiante [2].

le Germanium

Est l'élément chimique de symbole **Ge** de numéro atomique 32 de groupe IV-A de tableau périodique de Mendeleiev. Sa configuration électronique est : $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$. Ce composé est un semi-conducteur et cristallise avec la même structure que le diamant, tout comme le silicium [2].

1.2.1 Structure cristallographique

Les composés binaires semi-conducteur SnC et GeC cristallisent dans une structure de zinc-blende, figure 1.1.

Cette structure peut être vue comme deux structures cubique à faces centrées (cfc) décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. Elle est obtenue en plaçant les atomes de Sn (Ge) sur l'un de réseau cfc et les atomes de C sur l'autre. [4]. Les atomes de Sn (Ge) sont aux sommet de la maille et les atomes de C sont au cœur de la maille.

Les coordonnées des atomes aux sommet de la maille sont : $(0\ 0\ 0)$ $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$.

Les coordonnées des atomes aux cœur de la maille sont : $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$.

Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin est $F\bar{4}3m$ de numéro 216.

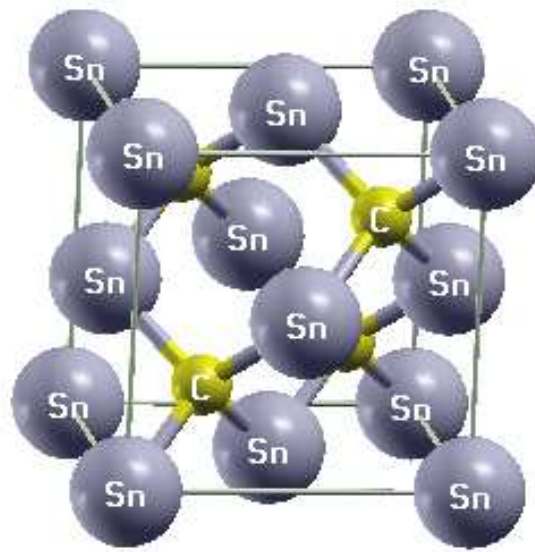


FIGURE 1.1: Structure cristalline de composé SnC

1.2.2 La première zone de Brillouin

L'étude des propriétés des composés SnC, $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$, $Sn_{0.5}Ge_{0.5}C$, $Sn_{0.25}Ge_{0.75}C$ et GeC se fera dans la première zone de Brillouin.

Pour un réseau fcc, elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ et les

axes de symétrie sont : Δ, Λ, Σ . Les points de croisement de chacune de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure du bande [5], voir figure 1.2.

Les coordonnées des points de haute symétrie sont [5] :

$$\begin{aligned} \Gamma &: (0 \ 0 \ 0) \\ X &: (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \\ L &: (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \\ W &: (\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{2}) \\ U &: (\frac{1}{4} \ \frac{5}{4} \ \frac{5}{2}) \\ K &: (\frac{3}{8} \ \frac{3}{8} \ \frac{3}{8}) \end{aligned}$$

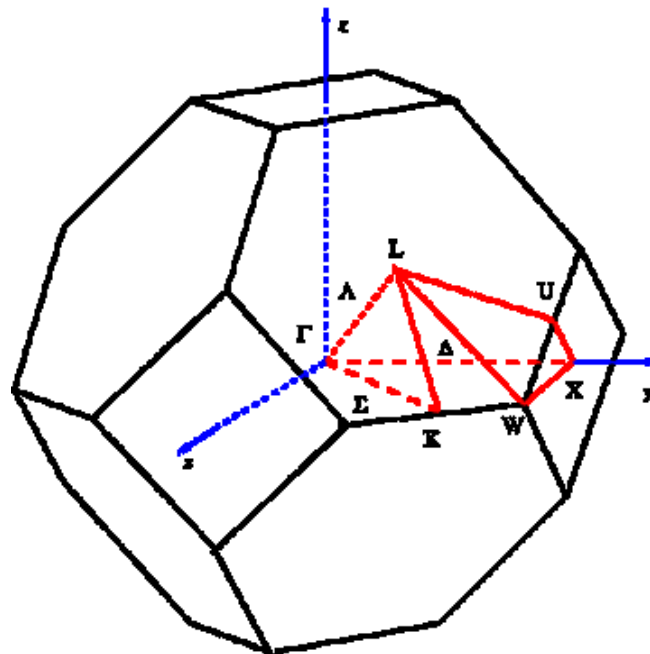


FIGURE 1.2: Première zone de Brillouin d'un *fcc*

Bibliographie

- [1] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons, Ltd (2005).
- [2] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Etain>
- [3] <https://national.udppc.asso.fr/index.php/component/content/article/40/376-etain-presentation>
- [4] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, 7e édition 1998.
- [5] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin (traduction par Franck BIET et Hamid KACHKACHI), Physique des solides, EDP sciences (2002).

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité et pseudopotentiel

Sommaire

2.1	Introduction	9
2.2	Equation de Schrödinger	10
2.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité	10
2.3.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	11
2.3.2	Les théorèmes de Kohn-Sham	11
2.3.3	L'approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	12
2.3.4	L'approximation du Gradient Généralisé (<i>GGA</i>)	12
2.4	Ondes planes et pseudopotentiel	13
2.5	Formalisme mathématique	13
2.6	Méthode de pseudo potentiel	14
2.6.1	Théorème de Block	14
2.6.2	Les fonctions de base	15
2.7	A propos de l'approximation du pseudopotentiel	15
2.7.1	Les pseudopotentiels à norme conservée	15
2.8	Corrections non linéaires de cœur	16
	Bibliographie	18

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

Il existe différentes méthodes pour comprendre les propriétés physiques des matériaux : les méthodes empiriques, les méthodes semi-empirique, et les méthodes de premiers principes. Ces méthodes de premiers principes sont connues comme des calculs abinitio, la majorité de ces abinitio est basée sur la théorie de la fonctionnelle de

la densité (*DFT*) qui stipule que la connaissance de la densité électronique permet de déterminer les propriétés de l'état fondamental [1].

2.2 Equation de Schrödinger

L'étude des propriétés physique d'un solide consiste à la résolution de l'équation de Schrödinger

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

Où :

H : L'Hamiltonien du système.

E : L'énergie totale du système.

ψ : La fonction d'onde du système.

Avec :

$$H = - \sum_{a=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_a^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{a=1}^N \sum_{A=1}^M - \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_a - \vec{R}_A|} + \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_a - \vec{R}_b|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{r}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.2)$$

Où :

- 1^{ier} terme représente l'énergie cinétique des électrons.
- 2^{me} terme représente l'énergie cinétique des noyaux.
- 3^{me} terme représente l'énergie potentiel d'interaction coulombienne de répulsion entre noyaux et électron.
- 4^{me} terme représente l'énergie potentiel d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron.
- 5^{me} terme représente l'énergie potentiel d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau.

Dans ces expressions :

M_A et m désignent respectivement les masses du noyau A et de l'électron a .

\vec{A} et \vec{a} représentent les positions nucléaires et électroniques .

Z_A et Z_B correspondent au numéro atomique des noyaux A et B , respectivement.

la résolution de l'équation (2.1) pour un système à plusieurs particules est rendue impossible à cause des nombreuses interactions mises en jeu, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximation [2,3].

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory (DFT)) est développée par Hohenberg-Kohn [4] et Kohn-Sham [1] est basée sur la résolution d'un système à plusieurs corps à un système monocorps.

2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] sont :

Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné.

Théorème 2

L'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ atteint sa valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (2.3)$$

L'approche de Kohn-Sham va reprendre ces idées et réformuler la théorie sous forme permettant d'envisager certaines approximations [1].

2.3.2 Les théorèmes de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [1] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité d'état fondamental d'un système de particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Mathématiquement, cela revient d'exprimer la fonctionnelle de l'énergie totale de Hohenberg et Kohn :

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.4)$$

par l'expression suivante :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V(s) \quad (2.5)$$

Où :

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

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

$\rho(r)$ est la densité électronique qui apparissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn.

Le potentiel externe $V(s)$ est défini par :

$$V(s) = V + U + (T - T_s) \quad (2.6)$$

Donc, l'équation de Kohn-Sham peut s'écrire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_s(\vec{r}) \right] = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Le potentiel effectif $V_s(\vec{r})$ apparaissant dans l'équation (2.7) est :

$$V_s(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.8)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.9)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

Pour que les équations (2.7) deviennent utilisables, on a besoin de proposer une formulation de l'énergie d'échange et de corrélation, et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

2.3.3 L'approximation de la densité locale (*LDA*)

L'approximation de la densité locale (en Anglais Local Density Approximation *LDA*) est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.11)$$

où : $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange–corrélacion pour un gaz d'électron homogène, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique ,comme par exemple ceux de perdew et Zunger [5]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

2.3.4 L'approximation du Gradient Généralisé (*GGA*)

La *LDA* se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Elle est considère tous les systèmes comme homogènes. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit qui conduisant à l'approximation du gradient généralise *GGA* ou l'énergie d'échange–corrélacion sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r})) |\nabla \rho(\vec{r})| d^3\vec{r} \quad (2.12)$$

Comme pour la *LDA*, en *GGA*; f doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs, il existe différentes paramétrisations de la fonction f en *GGA*.

2.4 Ondes planes et pseudopotentiel

Introduction

La technique du pseudopotentiel, introduite pour la première fois en 1934 par Fermi [6] s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Par la suite, Hellman [7] a proposé une approximation du pseudopotentiel utilisé dans les métaux alcalins. Plusieurs autres suggestions [8,9] sont apparues dans la littérature des états solides mais c'est à partir des années cinquante que la théorie de la matière condensée a connu une évolution rapide. La méthode de pseudopotentiel a été utilisée pour la première fois en 1958 pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques [10].

2.5 Formalisme mathématique

La fonction d'onde ψ est donnée par la somme des fonctions d'ondes planes ϕ_k^v est des états atomiques de cœur ϕ_k^c [11] :

$$\psi_k = \phi_k^v + \sum_c b_c \phi_k^c \quad (2.13)$$

La fonction d'onde ψ_k doit être orthogonale aux états de cœur ϕ_k

$$\langle \phi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad (2.14)$$

$$\Rightarrow \psi_k = \phi_k^v - \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \quad (2.15)$$

ψ_k vérifie l'équation de Shrödinger

$$H\psi_k = E_k\psi_k \quad (2.16)$$

En remplaçons l'expression 2.15 dans 2.16 on obtient :

$$H\phi_k^v - H \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k\psi_k \quad (2.17)$$

On sait que :

$$H\phi_k^c = E_k^c\phi_k^c \quad (2.18)$$

Donc :

$$\begin{aligned} H\phi_k^v - H \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c &= E_k\phi_k = E_k[\phi_k^v + \sum_c -\langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c] \\ H\phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c &= E_k\phi_k^v \end{aligned} \quad (2.19)$$

Avec :

$$V_r \phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \quad (2.20)$$

On peut écrire l'équation 2.19 d'une façon condensée :

$$(H - V_r) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad (2.21)$$

Où :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_c + V_r \right) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad (2.22)$$

On pose :

$V_p = V_c + V_r$: c'est le pseudopotentiel.

V_C potentiel attractif du cœur négatif

V_r potentiel répulsif positif.

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Shrodinger, on peut considérer le pseudo-potentiel comme une perturbation [12].

2.6 Méthode de pseudo potentiel

2.6.1 Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(r)$ qui a la périodicité du réseau cristallin [13] :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.23)$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.24)$$

\vec{k} est le vecteur d'onde.

i est l'indice de bande .

\vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{IG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.25)$$

Où :

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{K}+\vec{G})} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.26)$$

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c'est à dire au lieu de résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin).

2.6.2 Les fonctions de base

les fonction $u_i(\vec{r})$ consiste à développer à l'aide de série de Fourier, en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes.

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.27)$$

Théoriquement, le nombre d'onde plane est infini. Mais en pratique, on introduit une énergie de coupure E_{cut} qui impose un nombre limite d'ondes. La taille de la base est déterminée par E_{cut} , pour un vecteur d'onde \vec{k} donné, seuls les vecteurs du réseau réciproque \vec{G} sont retenus pour le développement et qui vérifient [14] :

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq \frac{m_e E_{cut}}{\hbar^2} \quad (2.28)$$

2.7 A propose de l'approximation du pseudopotentiel

L'approximation du pseudopotentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, il existe trois type de pseudo-potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduit par Humann [15, 16].
- Les pseudo-potentiels (dual-space Gaussien) introduit par Goedecker et al . [17].
- Les pseudo-potentiels Ultra-doux introduit par Vanderbilt [18].

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit. La méthode de pseudopotentiel utilisée seulement les électrons de valence, elle remplace les électrons du noyaux et du cœur par un potentiel effective fixe.

2.7.1 Les pseudopotentiels à norme conservée

L'efficacité des pseudopotentiels est développée sur les buts suivants :

- Obtenir une bonne convergence par décrire les pseudofonctions d'onde de nombre fini d'ondes planes.

- Le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit être reproduire les autres configurations avec exactitude et ceci est appelée transférabilité.

• La densité de charge construit en utilisant la pseudofonction doit reproduire la densité de charge de valence construit la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

Les pseudofonctions d'onde (potentiel) sont construites de manière d'être égales aux fonctions d'onde de valence (potentiel) à l'extérieur d'un certain rayon de cœur r_c , mais à l'intérieur de r_c les pseudofonctions d'onde diffèrent des vraies fonctions d'onde et la norme se traduit par :

$$\int_0^{r_c} r r^2 \varphi^{ps*}(r) \varphi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (2.29)$$

La mesure de transférabilité est conditionnée par l'égalité des dérivées logarithmiques évaluées à r_c des fonctions à tous électrons et les pseudofonctions d'onde φ et φ^{PS} . $r < r_c$, les dérivées logarithmiques à r_c sont égales pour la configuration atomique d'origine :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (2.30)$$

2.8 Corrections non linéaires de cœur

Dans le formalisme du pseudopotentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes, une densité électronique de cœur implicitement contenue dans le pseudopotentiel et une densité électronique de valence. La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est alors supposée constante, c'est-à-dire que l'on ne travaille qu'avec la densité de valence. Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans le pseudopotentiel. Dans le cas où les électrons de cœur et les électrons de valence sont bien séparés spatialement, ce formalisme où le cœur est fixé une fois pour toute n'introduit pas d'erreurs importantes. Mais s'il y a un recouvrement spatial entre orbitales de cœur et orbitales de valence, le pseudopotentiel sera moins transférable et on aura des erreurs symétriques sur l'énergie totale.

Par rapport au schéma classique, celui proposé par Louie et al. [19] consiste uniquement à extraire un nouveau pseudopotentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion,l}^{ps} = V_{(src),l}^{ps}(r) - V_{Hartree}^{ps}(r) + V_{xc}^{ps}(\rho_c(r) + \rho_v(r)) \quad (2.31)$$

avec ρ_c densité de charge des états de cœur et ρ_v celle des états de valence.

Comme le nombre d'ondes planes est nécessaire pour les décrire correctement. L'utilisation de la vraie densité électronique de cœur, à cause de sa variation spatiale très rapide, est difficile à mettre en œuvre. Cependant, la densité de charge du cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. L'effet est notamment quasi nul près du noyau où se situe la grande majorité des charges de cœur. On va donc travailler avec une densité partielle de cœur, identique à la vraie densité de charge de cœur au-delà d'un rayon r_0 et libre de choix à l'intérieur de la région limitée par r_0 . La densité partielle de cœur possède la même

valeur en r_0 que la vraie densité partielle et elle est déterminée de sorte à produire la plus petite charge intégrée entre 0 et r_0 . Louie et al. [19] ont montré que la fonction de Bessel sphérique j_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur qui s'écrit :

$$\rho_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin \frac{(Br)}{r}, & \text{si } r \leq r_0; \\ \rho_c(r) & \text{si } r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.32)$$

A et B étant définie par la valeur de la densité et de son gradient en $r = r_0$.

Bibliographie

- [1] W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev. 136, B864 (1964).
- [2] M. Born et J. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89-110 (1928).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [5] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [6] W. E. Pickett, Pseudopotential methods in condensed matter applications, Computer Physics Reports 9, 115 (1989).
- [7] H. Hellmann, W. Kassatotschkin, Acta Physicochim. U.R.S.S. 5, 23 (1936).
- [8] F. Seitz, The modern theory of solids, New-York (1964).
- [9] E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, (1957) 249.
- [10] David J. Singh, planewaves, pseudopotentiels and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers (1994)
- [11] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Phys. 24 (1954).
- [12] M. L. Cohen and J.R.Chelikosky. Electronic structure and optical proptities of semiconducteurs. Springer series in solid stat sciences ed springer new york (1988)
- [13] Nicole Richard, Actinides et terres rares sous pression : Approche pseudopotentiel (2002).
- [14] Attoui Meriem, Etude de premiers principes des propriétés dynamiques et thermodynamique de l'InX(avec X=P et Sb), UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA (2018).
- [15] M. C. Payne, M. P. Teste, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 10451097, 64 (1992).
- [16] D, R. Hamman, M. Schluter, C.Chiang, Rev. Lett. 1494, 43(1981).
- [17] Goedecker and J. Hutter, Phys, Rev. B 3641, 58 (1998).
- [18] Warren E. Pickett, Computer Physics Report. 115.9 (1989).
- [19] S. G. Louie. Phys. Rev. B 26. 1738 (1982).

Chapitre 3

Résultats et Discussions

Sommaire

3.1	Détail de calcul	19
3.1.1	Approximation du cristal virtuel (VCA)	19
3.1.2	Tests de convergence	20
3.2	Propriétés structurales	20
3.3	Propriétés vibrationnelles	25
3.4	Propriétés thermodynamiques	28
	Bibliographie	35

3.1 Détail de calcul

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats obtenus tels que les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques d’alliage ternaire $Sn_{1-x}Ge_xC$ en fonction de la concentration (x) de l’atome de Ge, dans la structure zinc-blende. Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], l’approximation du gradient généralisé (GGA) et l’approximation du cristal virtuel (VCA) implémentées dans le code **Abinit** [2]. L’énergie d’échange et de corrélation est décrite par la formule de Perdew–Burke–Ernzerhrf (PBE) [3].

3.1.1 Approximation du cristal virtuel (VCA)

L’approximation du cristal virtuel (VCA) est une approche simple est efficace pour le traitement des alliages. Elle postule que l’alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel moyen. Dans ce travail, le cristal ternaire $Sn_{1-x}Ge_xC$ est composé des molécules SnC avec une fraction molaire $(1 - x)$ et des molécules GeC avec une fraction molaire (x) . Le pseudopotentiel virtuel de l’alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ est donnée en fonction du pseudopotentiel V^{ps} de Sn et

de Ge se combinent de manière suivante :

$$V_{Sn_{1-x}Ge_x}^{ps}(x) = (1-x)V_{Sn}^{ps} + (x)V_{Ge}^{ps} \quad (3.1)$$

3.1.2 Tests de convergence

Dans la méthode (**PP-PW**), il existe deux paramètres essentiels qui doivent être choisis afin de décrire parfaitement le système étudié. Le premier paramètre est l'énergie de coupure (cut-off). Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux NKpt utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence de ces paramètres.

Nous avons commencé par fixer la grille de la zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé un calcul d'énergie de coupure E_{cut} , les valeurs de l'énergie de coupure sont variées de 10-40 Hartree, et on choisit l'énergie E_{cut} à partir de laquelle l'énergie totale est stabilisée. De même manière, on choisit le nombre de points Nkpt.

Pour assurer la convergence, le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec **4x4x4** points de Monkhorst-Pack et une énergie de coupure de 35 Hartree.

Les pseudopotentiels qu'on a utilisés sont implémentés dans le code **Abinit**, sont des pseudopotentiels à norme conservée [4].

3.2 Propriétés structurales

Cette étape est fondamentale, car elle permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés physiques. Nous avons calculé l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire pour chaque concentration (x). Puis, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan pour déterminer le paramètre du réseau a_0 et le module de compressibilité B . L'équation d'état de Murnaghan donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad (3.2)$$

où :

E_0 , B , B' , V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité, la dérivée première du module de compressibilité et le volume à l'équilibre.

tel que B est déterminé à partir de la relation suivante :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3.3)$$

et sa dérivée B' est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3.4)$$

Les figures (3.1), (3.2), (3.3), (3.4) et (3.5) représentent la variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés SnC , $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$, $Sn_{0.5}Ge_{0.5}C$, $Sn_{0.25}Ge_{0.75}C$ et GeC , respectivement.

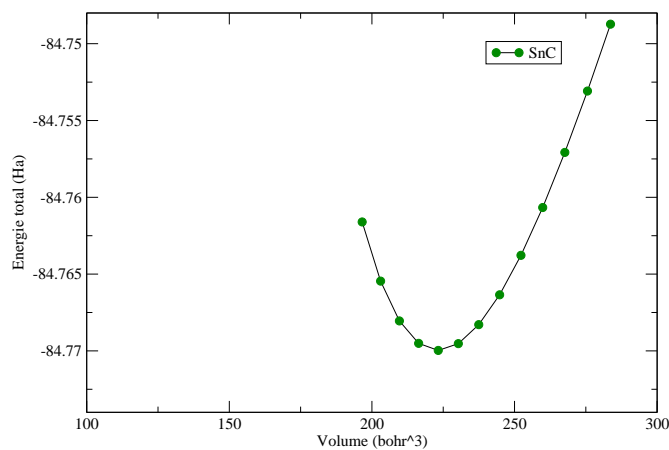


FIGURE 3.1: Variation de l'énergie totale de composé SnC en fonction du volume.

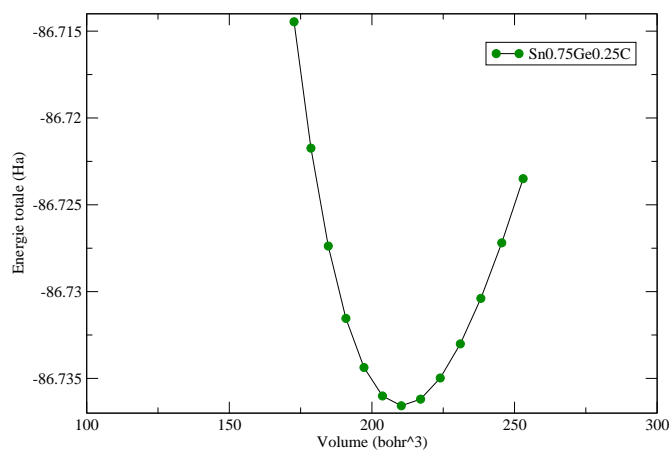


FIGURE 3.2: Variation de l'énergie totale de composé $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$ en fonction du volume.

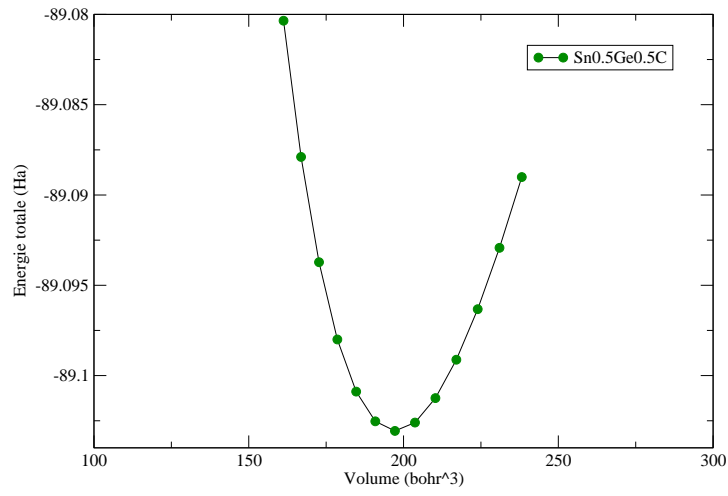


FIGURE 3.3: Variation de l'énergie totale de composé $\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{C}$ en fonction du volume.

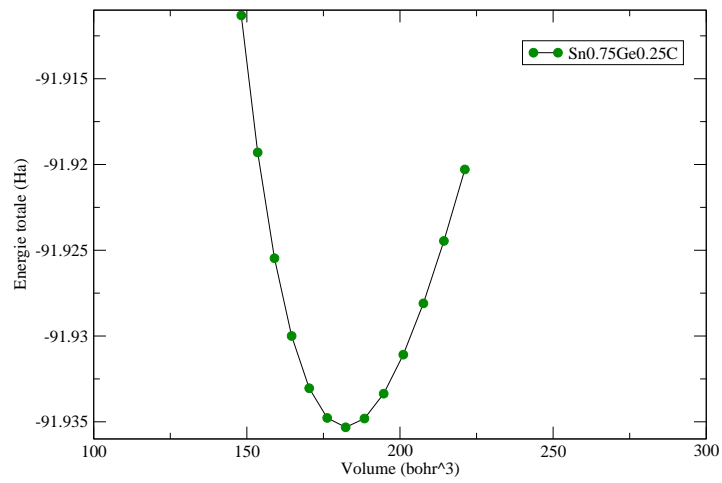


FIGURE 3.4: Variation de l'énergie totale de composé $\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{C}$ en fonction du volume.

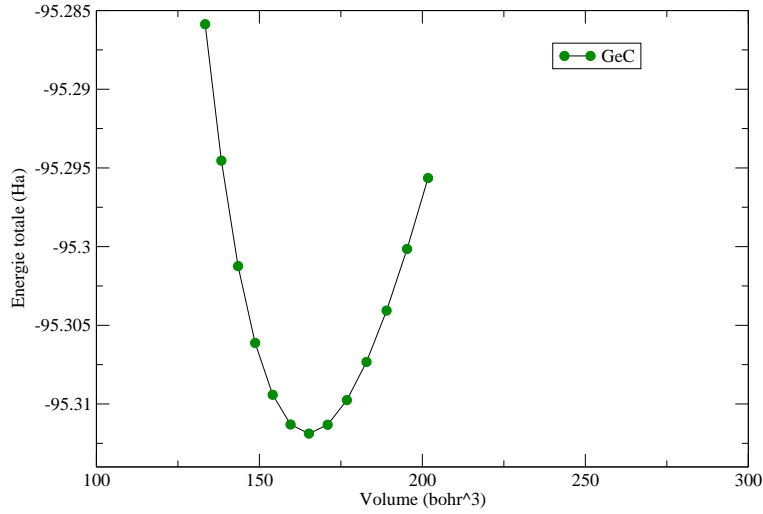


FIGURE 3.5: Variation de l'énergie totale de composé GeC en fonction du volume.

TABLE 3.1: Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ dans la structures Zinc blend

		a_0	B	B'
SnC				
GGA	ce calcul	5.0938	120.6877	5.1597
	Autres calculs	5.17^2 , 4.88^5 , 5.10^3	119^2 , 156.48^5 , 125^3	4.3^2 , 4.21^5 , 4.31^3
Sn _{0.75} Ge _{0.25} C				
GGA	ce calcul	4.9972	127.2750	4.5856
	Autres calculs			
Sn _{0.5} Ge _{0.5} C				
GGA	ce calcul	4.8908	136.9067	4.5318
	Autres calculs			
Sn _{0.25} Ge _{0.75} C				
GGA	ce calcul	4.7629	149.5568	4.4343
	Autres calculs			
GeC				
GGA	ce calcul	4.6094	167.0506	4.3490
	Autres calculs	4.60^4 , 4.48^5 , 4.61^2	173^4 , 200.36^5 , 181^2	4.458^4 , 4.13^5 , 4.2^2

²Ref. [6], ³Ref. [7] ⁴ Ref. [8] ⁵Ref. [9]

Les résultats de propriétés structurales obtenus des composés étudiés sont récapitulés dans le tableau 3.1 qui contient aussi d'autres résultats théoriques. D'après ce tableau, on remarque qu'il y a un bon accord avec nos calculs est les valeurs théoriques disponibles pour les composés SnC et GeC calculés par l'approximation GGA.

Notons qu'il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques pour les composés $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$, $Sn_{0.5}Ge_{0.5}C$ et $Sn_{0.25}Ge_{0.75}C$, nos résultats peuvent servir comme références.

La variation du paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B en fonction de la concentration (x) de l'atome Ge d'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ est illustrée dans les figures 3.6 et 3.7.

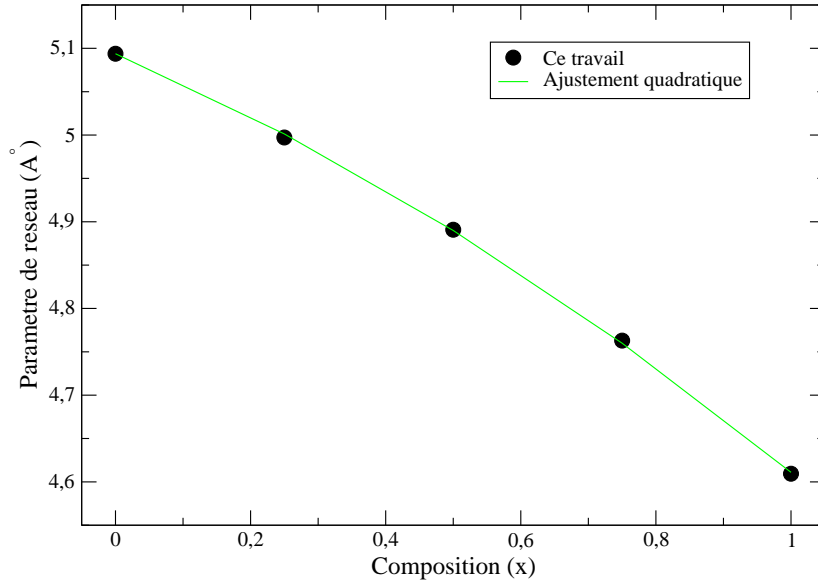


FIGURE 3.6: Variation du paramètre du réseau a_0 en fonction de la concentration (x) d'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$

D'après la figure 3.6, nous remarquons que la variation de paramètre du réseau a_0 est non linéaire et diminue avec l'augmentation de la concentration (x) de l'atome Ge .

La déviation du paramètre du réseau par rapport la loi de **Végard** est - 0.51 Å, (la loi de Végard de paramètre de maille indique que pour les solution solides de substitution le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique. Cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviation positives , soit des déviations négatives [5]). Cette variation par rapport à la concentration (x) est suivi la relation :

$$a(Sn_{1-x}Ge_xC) = 5.0938 - 0.1502x^2 - 0.3324x$$

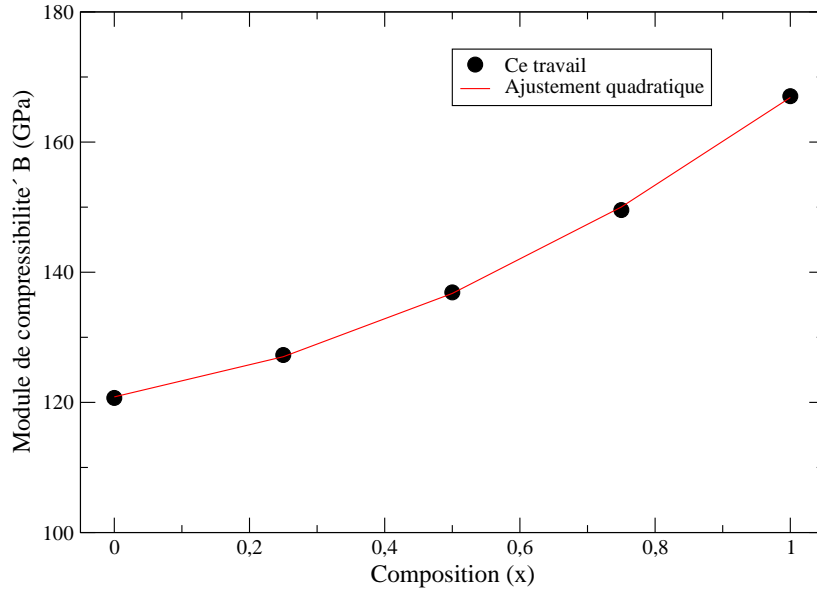


FIGURE 3.7: Variation du module de compressibilité B en fonction de la concentration (x) d'alliage $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$

D'après la figure 3.7, on remarque que la variation du module de compressibilité est non linéaire, se forme quadratique et augmente avec l'augmentation de la concentration (x).

La déviation du module de compressibilité par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) est 28.37 GPa et suit la relation suivante :

$$B(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}) = 120.841 + 28.3787x^2 + 17.6243x$$

On peut conclure que, quand x varie de 0 à 1, ce composé devient plus compressible.

3.3 Propriétés vibrationnelles

Les spectres de dispersions des phonons d'un solide contenant N atomes dans la maille élémentaire est caractérisé par $3N$ branches de dispersions, 3 branches sont acoustiques et les autre $3(N - 1)$ branches optiques. Dans notre cas, la maille élémentaire a deux atomes, un atom virtuel $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$ et l'autre est l'atome de C , donc chaque composé possède six branches de dispersions :

- Trois branches acoustiques : deux branches transversales (TA) et une branche longitudinale (LA), leur dispersion est maximal au point Γ . Les vitesses de (TA) inférieures à celles des phonons (LA), alors les énergies de (TA) sont petites par rapport de (LA).
- Trois branches optiques : deux transversales (TO) et une branche longitudinale (LO), les fréquences de ces phonons sont plus élevées.

Les figures 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 illustrent les spectres de dispersions des phonons obtenus le long des lignes de haute symétrie pour les composés, SnC , $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$, $Sn_{0.5}Ge_{0.5}C$, $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$ et GeC , respectivement.

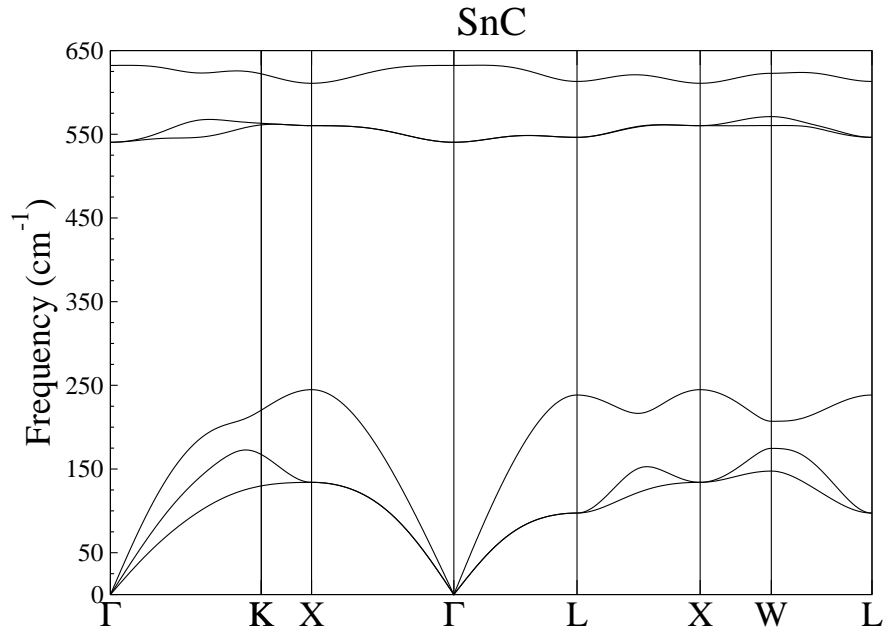


FIGURE 3.8: spectre des phonons pour le composé SnC.

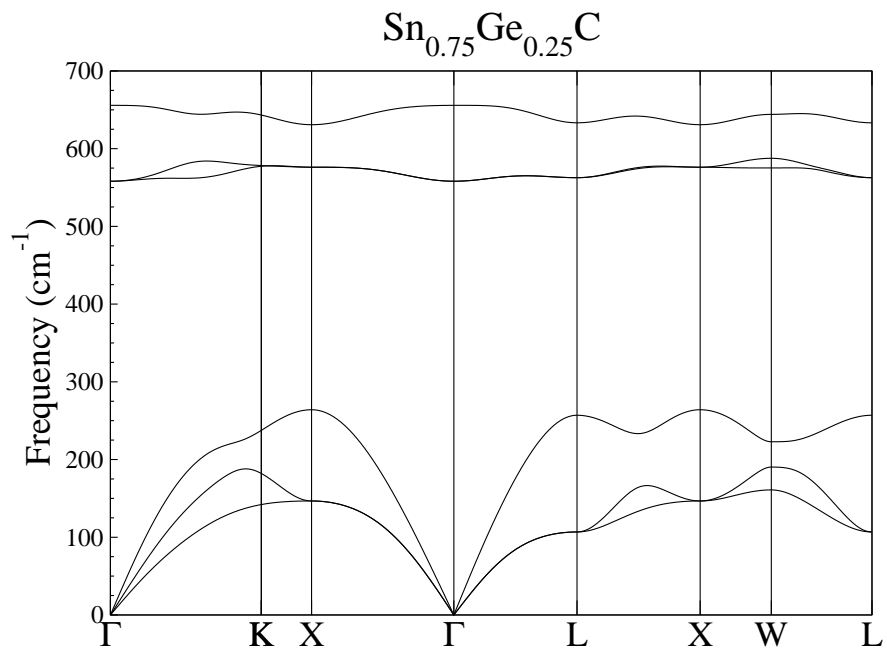


FIGURE 3.9: spectre des phonons pour le composé $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$.

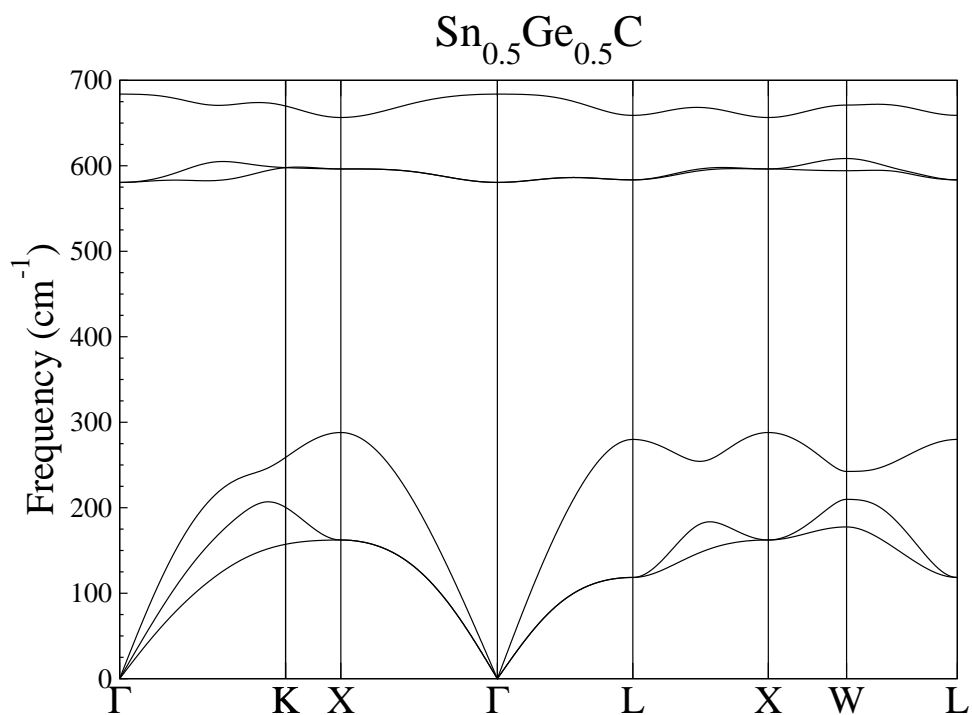


FIGURE 3.10: spectre des phonons pour le composé $\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{C}$.

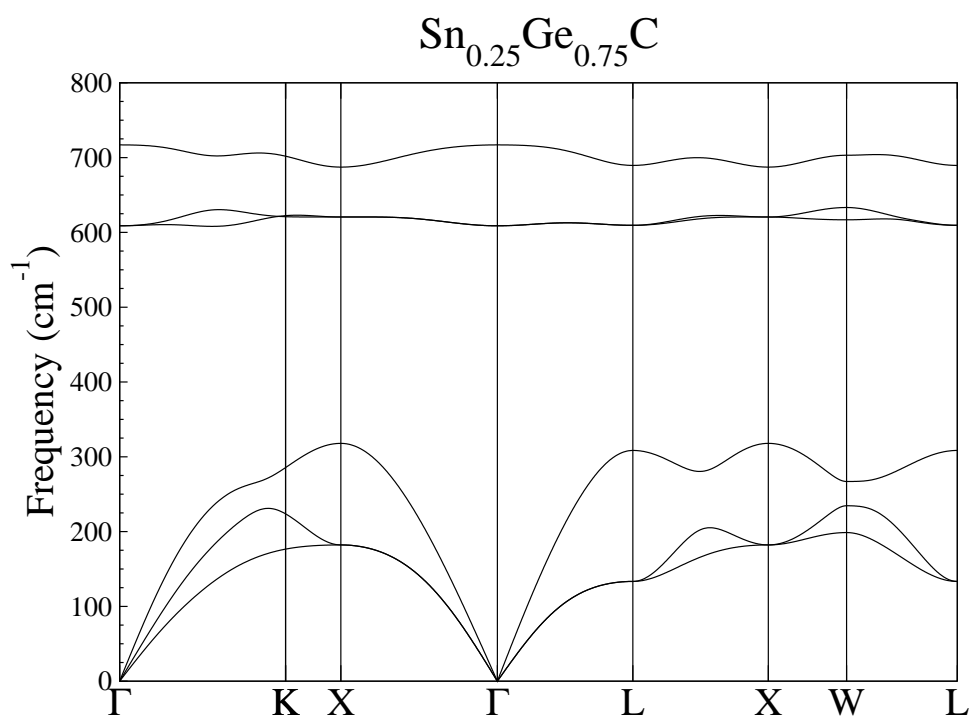


FIGURE 3.11: spectre des phonons pour le composé $\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{C}$.

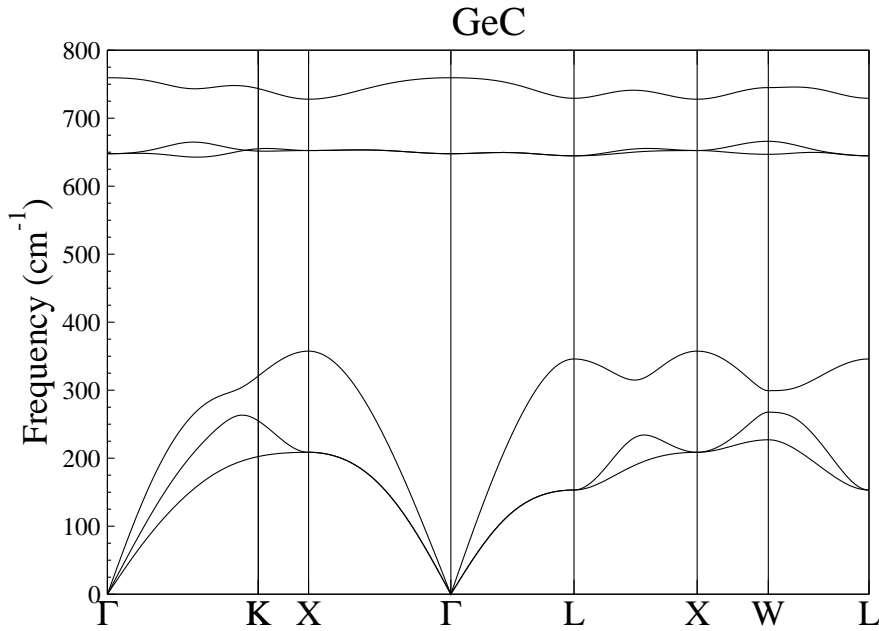


FIGURE 3.12: spectre des phonons pour le composé GeC.

D'après ces figures, toutes les branches ont des valeurs de fréquences positives, sa donne la stabilité dynamiques des composés étudiés dans la structure Zinc blend à pression zéro. Il est facile de remarquer que les valeurs de fréquences des phonons augmentent avec la concentration x de l'atome de Ge. On remarque aussi que la dégénérescence des modes transversaux est levée le long de la direction $\Gamma \rightarrow K$, $K \rightarrow X$, $L \rightarrow X$, $X \rightarrow W$ et $W \rightarrow L$.

3.4 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau. Les calculs des grandeurs thermodynamiques sont évalués à l'aide des densités d'états des phonons (DOS).

L'énergie interne ΔE , l'énergie libre ΔF , la capacité calorifique à volume constant C_v et l'entropie S des composés SnC , $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$, $Sn_{0.5}Ge_{0.5}C$, $Sn_{0.75}Ge_{0.25}C$ et GeC sont calculés en fonction de la température. Ces grandeurs sont calculées à partir des expressions suivantes :

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{w_L} \left\{ 2 \sin \frac{\hbar w}{2k_B T} \right\} g(w) d(w). \quad (3.5)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{w_L} w \coth \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) g(w) d(w). \quad (3.6)$$

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{w_L} \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) g(w) d(w). \quad (3.7)$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{w_L} \left[\frac{\hbar w}{2k_B T} \coth \frac{\hbar w}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar w}{2k_B T} \right\} \right] g(w) d(w). \quad (3.8)$$

Où :

k_B constant de Boltzmann.

n le nombre d'atome par maille élémentaire.

N le nombre de maille élémentaire.

w_L la fréquence des phonons maximale.

$g(w)$ la densité d'état des phonons avec :

$$\int_0^{w_L} g(w) d(w) = 1 \quad (3.9)$$

et :

$$g(\omega) = \left(\frac{1}{3nN} \right) \sum_{q,l} g(\omega - \omega_{q,l}) \quad (3.10)$$

L'énergie interne et l'énergie libre

La variation de l'énergie interne en fonction de la température de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ est illustrée dans la figure 3.13. D'après cette figure, on remarque que la variation de l'énergie interne de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ augmente avec l'augmentation de la température pour tous les composés et aussi avec l'augmentation de la concentration (x) de l'atome Ge tel que : $\Delta E_{SnC} < \Delta E_{Sn_{0.75}Ge_{0.25}C} < \Delta E_{Sn_{0.5}Ge_{0.5}C} < \Delta E_{Sn_{0.25}Ge_{0.75}C} < \Delta E_{GeC}$.

La figure 3.14 représente la variation de l'énergie libre en fonction de la température de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$. On remarque que, la variation de l'énergie libre de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ est diminuée avec l'augmentation de la température pour tous les composés. Mais, elle augmente avec l'augmentation de la concentration (x) de l'atome Ge tel que : $\Delta F_{SnC} < \Delta F_{Sn_{0.75}Ge_{0.25}C} < \Delta F_{Sn_{0.5}Ge_{0.5}C} < \Delta F_{Sn_{0.25}Ge_{0.75}C} < \Delta F_{GeC}$.

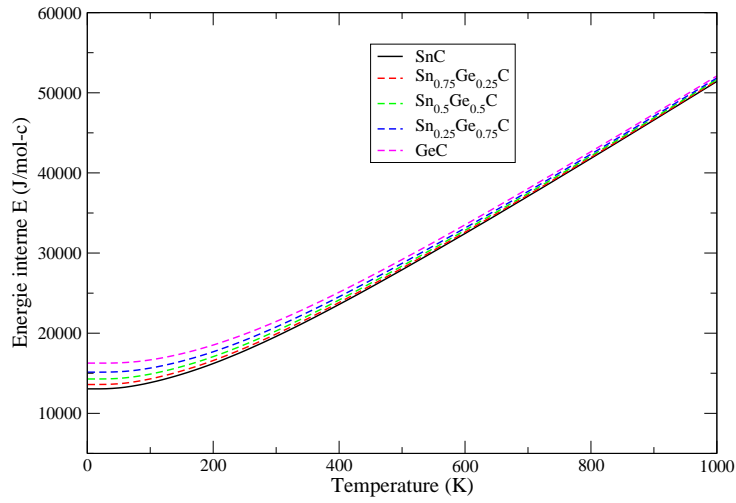


FIGURE 3.13: Variation de l'énergie interne en fonction de la température de l'alliage $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

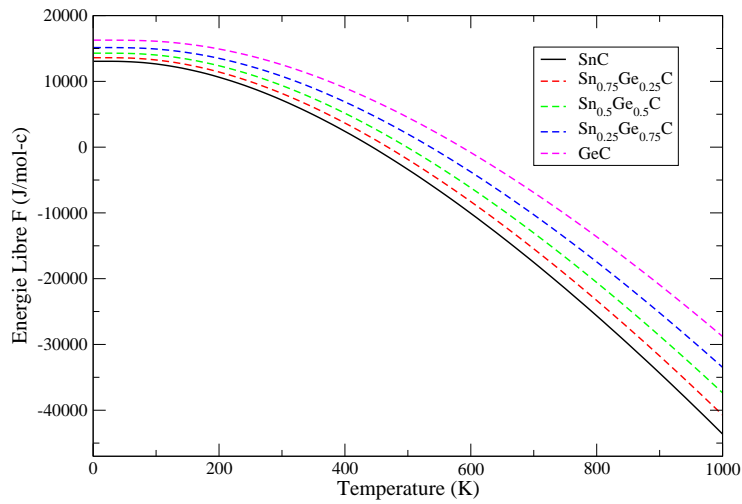


FIGURE 3.14: Variation de l'énergie libre en fonction de la température de l'alliage $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

Les tableaux 3.2 et 3.3 contiennent des valeurs de l'énergie interne $\Delta E(J/mol)$ et l'énergie libre $\Delta F(J/mol)$ à température $T=(150, 300, 450, 600, 750, 900)$ en Kelvin de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$, respectivement. D'après, tableau 3.2 on remarque qu'à haute température l'énergie interne de ces composés presque prend une valeur égale. Même remarque pour l'énergie libre de Helmholtz à basse température.

TABLE 3.2: L'énergie interne du $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$	$x=1$
T=150 K	1.4873509	1.5290754	1.5831449	1.6509303	1.7438544
T=300 K	1.9598465	1.9895426	2.0284363	2.0776654	2.1461302
T=450 K	2.5719972	2.5939032	2.6227391	2.6594353	2.7108553
T=600 K	3.2439512	3.2610480	3.2836047	3.3123832	3.3528520
T=750 K	3.9442166	3.9581608	3.9765796	4.0001100	4.0332602
T=900 K	4.6597151	4.6714607	4.6869857	4.7068345	4.7348279

TABLE 3.3: L'énergie libre du $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$	$x=1$
T=150 K	1.1839280	1.2529754	1.3371992	1.4376598	1.5668083
T=300 K	7.1434708	8.1566659	9.3625534	1.0769624	1.2522456
T=450 K	-3.7265099	1.0171157	2.6552388	4.5492224	6.8761316
T=600 K	-1.0072236	-8.2843813	-6.1860968	-3.7702108	-8.2126330
T=750 K	-2.1506359	-1.9310381	-1.6738798	-1.3784399	-1.0190349
T=900 K	-3.4366231	-3.1756758	-2.8704820	-2.5202943	-2.0951260

L'entropie

Sur une échelle microscopique l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. la variation de l'entropie S par rapport à la température de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ est donnée dans la figure 3.15.

D'après la figure 3.15, on remarque que la variation de l'entropie S de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ est augmentée avec l'augmentation de la température pour tous les composés. Elle diminue avec l'augmentation de la concentration (x) de l'atome Ge , tel que : $S_{SnC} > S_{Sn_{0.75}Ge_{0.25}C} > S_{Sn_{0.5}Ge_{0.5}C} > S_{Sn_{0.25}Ge_{0.75}C} > S_{GeC}$.

Le tableau 3.4 donne des valeurs de l'entropie de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ à températures $T=(150, 300, 450, 600, 750, 900)$ K.

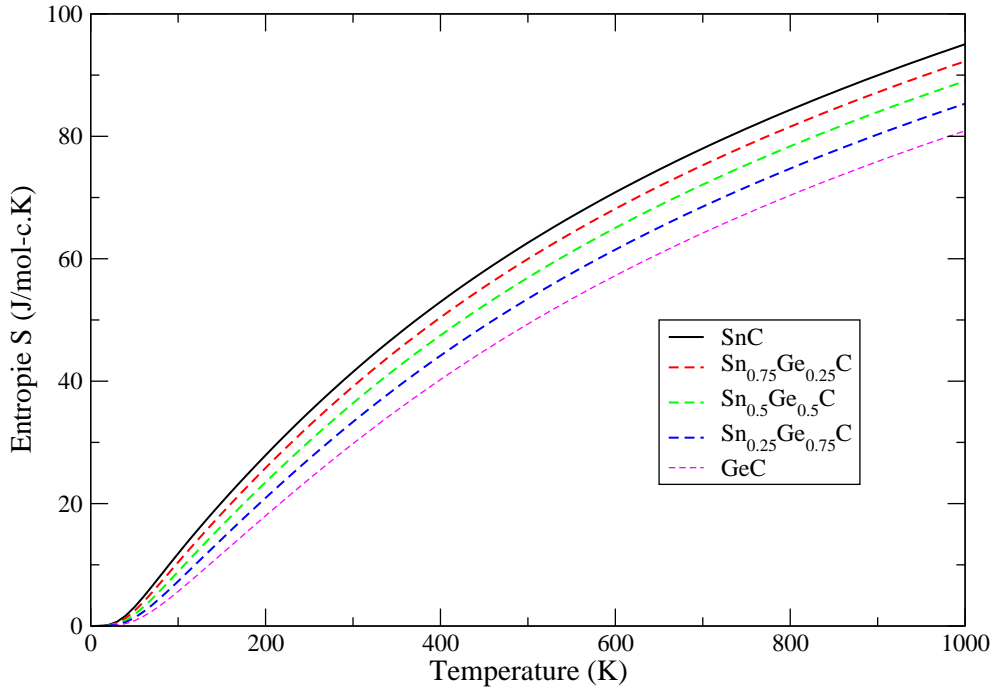


FIGURE 3.15: Variation de l'entropie S en fonction de la température de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

TABLE 3.4: L'entropie du $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$	$x=1$
T=150 K	2.0228192	1.8406667	1.6396374	1.4218035	1.1803073
T=300 K	4.1516647	3.9129202	3.6406033	3.3356768	2.9796153
T=450 K	5.7983607	5.5382037	5.2382562	4.8989179	4.4960937
T=600 K	7.0852913	6.8158102	6.5036906	6.1490071	5.7249640
T=750 K	8.1264701	7.8522652	7.5339459	7.1713999	6.7363934
T=900 K	8.9959313	8.7190405	8.3971864	8.0301431	7.5888377

La capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique à volume constant C_v se définit comme la dérivée de son énergie interne E par rapport à la température à volume constant. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température est schématisée sur la figure 3.16.

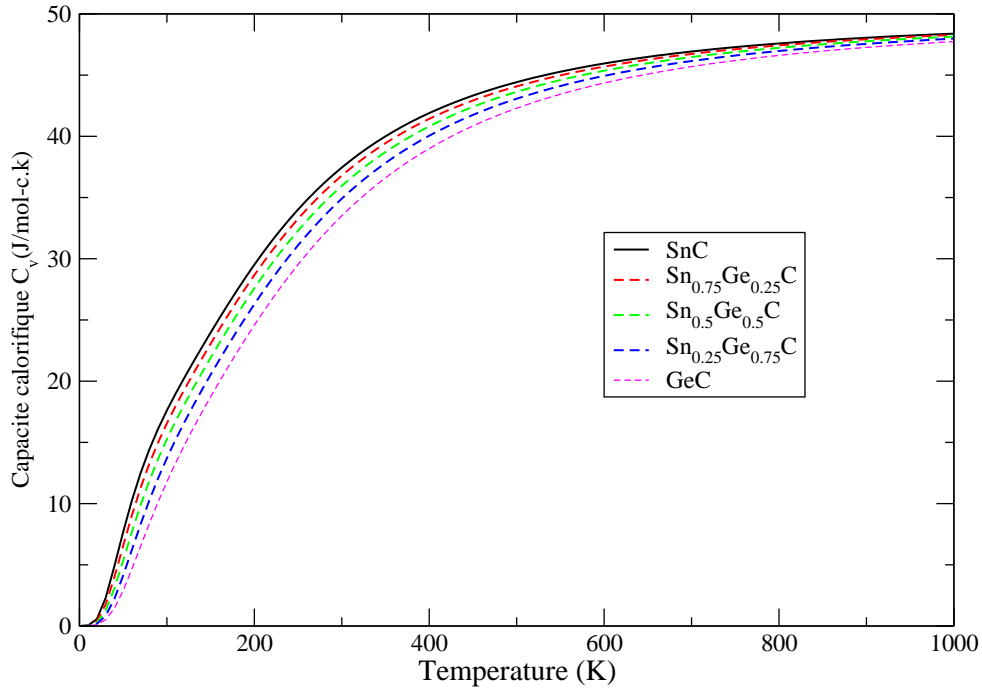


FIGURE 3.16: La capacité calorifique à volume constante en fonction de la température de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

D'après la figure 3.16, on remarque que la capacité calorifique augmente en fonction de la température pour tous les composés et diminue en fonction de la concentration (x) de l'atome Ge ce qui donne : $C_{vSnC} > C_{vSn_{0.75}Ge_{0.25}C} > C_{vSn_{0.5}Ge_{0.5}C} > C_{vSn_{0.25}Ge_{0.75}C} > C_{vGeC}$. En outre, à haute température les valeurs de (C_v) tend vers la valeur du Dulong-Petit $6R$ (où $R = 8.31451$ J/mol.K est la constante de gaz parfait), et à basse température la variation de (C_v) est tend vers zéro (C_v tend vers zéro quand la température tend vers zéro).

Le tableau 3.5 contient des valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant de l'alliage $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ à des températures $T=(150, 300, 450, 600, 750, 900)$ K.

TABLE 3.5: La capacité calorifique à volume constante du $Sn_{1-x}Ge_xC$ pour $x=(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$

	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$	$x=1$
T=150 K	23.966387	23.052993	21.914561	20.527890	18.730143
T=300 K	37.452247	36.793755	35.950738	34.909057	33.509717
T=450 K	43.328466	42.927495	42.405906	41.750883	40.850102
T=600 K	45.948261	45.693429	45.359578	44.937042	44.349539
T=750 K	47.285827	47.112866	46.885457	46.596474	46.192373
T=900 K	48.048990	47.924907	47.761431	47.553208	47.261089

D'après ce tableau, nos valeurs calculées pour SnC et GeC à 300 K sont : 37.45 et 33.50 J/mol.K et à 900 K sont : 47.27 et 47.03 J/mol.K, en accord avec les résultats de Réf [9] à 300 K : 35.70 et 32.35 J/mol.K, et à 900 K : 48.04 et 47.26 J/mol.K, respectivement.

Bibliographie

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [2] The abinit code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors, URL <http://www.abinit.org>.
- [3] K. Bouamama and P. Djemia, Moder. Phys. Lett. B 21 (2007) 249.
- [4] D. J. Singh, Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers 1994.
- [5] Gérard Fournet. étude de la loi de Vegard. J. Phys. Radium, 1953, 14 (6), pp.374-380. 10.1051/jphysrad : 01953001406037400. jpa-00234755.
- [6] R. Pandey, M. Rérat, C. Darrigan, M. Caus á, J. Appl. Phys.88(2000)6462.
- [7] M. Sahnoun, R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, B. Bouhafs, B. Abbar, Physica B355(2005)392.
- [8] A. Djedid, B. Abbar, O. Abbes, Turk. J. Phys.33(2009)1.
- [9] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse, Journal of Physics and Chemistry of Solids 74(2013)1615-1625

Conclusion

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques de l'alliage ternaire $Sn_{1-x}Ge_xC$ en fonction de la concentration x de l'atome de germanium Ge , pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase zinc blende en utilisant la méthode de pseudopotentiel dans le cadre de la théorie de la fonctionnelles de la densité (DFT) avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) et la méthode de l'approximation du cristal virtuel (VCA).

Les résultats des propriétés structurales telles que les valeurs du paramètre du maille a , module de compressibilité B et sa dérivée B' de $Sn_{1-x}Ge_xC$ en accord avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature. L'étude des propriétés structurales de l'alliage ternaire $Sn_{1-x}Ge_xC$ et en particulier la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration (x) montre que le paramètre de réseau ne suit pas la loi de Vegard, une déviation a été observée.

Concernant le module de compressibilité, la variation en fonction de la concentration est quadratique. Une déviation a été observée par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

Nous avons étudié aussi les propriétés vibrationnelles. Toutes les branches ont des valeurs de fréquences positives, sa donne la stabilité dynamique de ces composés dans la phase Zinc blende.

Nous avons étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température et de la concentration x de l'atome de Ge. On conclut que :

- L'énergie libre diminue en fonction de la température et augmente en fonction de x .
- L'énergie interne augmente en fonction de la température et en fonction de x .
- L'entropie et la capacité calorifique à volume constante C_v augmentent en fonction de la température et diminuent en fonction de x . On note que C_v tend vers la valeur de Dulong et Petit à haute température.