

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



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

DOCTORAT

Option : Physique de la matière condensée

Par
Mr. Mellouki Abdallah

**Etude des propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles des
semiconducteurs**

Devant le jury

Président: BOUFELFEL Ahmed
Encadreur: BENNECER Badis
Examineurs: MERADJI Hocine
GHEMID Sebti

Pr. Université de Guelma
Pr. Université de Guelma
Pr. Université de Annaba
Pr. Université de Annaba

2015

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 directeur de thèse 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.

Je tiens mon profond respect au le Professeur **H. MERADJI** de l'Université de Annaba qui a gentiment accepté de juger ce travail.

Je remercie sincèrement le Professeur **S. GHEMID** à l'Université de Annaba d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

Un grand merci à tous les amis et collègues de laboratoire de physique de Guelma, Fateh Kalarasse, Mouhamed Boualague, Lamia, Saliha.....

J'aimerais dédier ces derniers mots a mes parents, mes frères, mes sœurs et surtout ma femme, mes enfants Ayhem et Aous, et tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé

: ملخص

قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية والصوتية لمركب نصف ناقل LiBeP باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزداة خطيا المستعملة ضمن نظرية دالة الكثافة .

بدراسة الخواص البنيوية لحالات مرشحة للمركب LiBeP بنية مكعبة (F43-m) و بنية سداسي الأضلاع (P6mmc) و بنية رباعي الأضلاع (P4nmm) و بنية معيني متعامد المحاور (Pnma) و بنية أخرى لسداسي الأضلاع (P6₃mc) , تم اختيار الحالات الثلاث الأخيرة حيث معادلة الحالة بينت أن بنية رباعي الأضلاع الأكثر استقرارا, و بتطبيق الضغط الهيدروستاتي على هذا المركب يخضع للانتقال إلى بنية معيني متعامد المحاور ثم انتقال آخر إلى بنية سداسي الأضلاع .

من خلال نظرية الاضطراب لدالة الكثافة و باستعمال طريقة الشبه كمونيات والأمواج المستوية قمنا بدراسة الأطياف الصوتية

لدراسة خواص العزل الكهربائية لأنصاف النواقل LiBeP, LiMgP, LiMgAs, LiZnAs, LiZnP في الحالة البنيوية

سداسي الأضلاع P6₃mc أوضحت أن هذه المركبات تتميز بعفوية الاستقطاب الكهربائي.

باستعمال التقريب الشبه متناسق درسنا الخواص الحرارية المرتبطة بالخواص الاهتزازية للمركبات في حالتها البنيوية المكعبة.

Abstract

In this thesis we have investigated the structural stability of few lithium based semiconductors and their properties using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) and the plane wave pseudopotential in conjunction of the density functional theory (DFT). The total energy calculation of six candidate phases of LiBeP (cubic (F43-m), hexagonal (P6mmc), tetragonal (P4nmm), orthorhombic (Pnma) and another hexagonal (P6₃mc)) show that the Cu₂Sb type structure is the most stable. Under pressure, LiBeP undergoes the first transition to MgSrSi, then to LiGaGe one.

Our band structure results show that LiBeP is an indirect gap semiconductor in all three possible structures; Cu₂Sb, MgSrSi and LiGaGe.

The assignment of the peaks and structures in the specter of the imaginary part of dielectric tensor to the band structure is performed.

the α_{33} component of absorption coefficient in MgSrSi structure is the highest for all frequencies.

In the LiGaGe structure the fundamental gap change its nature with pressure and becomes direct at 19.75 GPa.

In the framework of the density functional perturbation theory (DFPT) in conjunction with the pseudopotential method (PP-PW) we have calculated the phonon spectra of LiBeP in its three phases and the vibrational proper modes in the Brillouin zone center are analyzed.

Under pressure LiMgP and LiZnP undergo a first transition to the MgSrSi type structure then to LiGaGe one, while the arsenic based one change to the MgSrSi structure.

The study of the dielectric properties of LiBeP, LiMgP, LiMgAs, LiZnP and LiZnAs semiconductors shows that they have a spontaneous polarization in the P6₃mc phase.

We have used the quasi-harmonic approximation to study the thermal properties related with the vibrational properties of LiMgP, LiMgAs, LiZnP and LiZnAs in the cubic phase (F43-m), and their binary analogue. At zero pressure, the thermal expansion is positif, under pressure, we predict a negatif one at low temperature for LiMgAs and LiZnAs.

keywords : *ab-initio*, semiconductors, phase transition, polarization, thermal expansion.

Résumé

Dans cette thèse nous avons étudié la stabilité structurale des semiconducteurs à base de lithium et certaines propriétés en utilisant les deux méthodes *ab-initio*; la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) et celle du pseudopotentiel avec les ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul de l'énergie totale de six phases candidates de LiBeP (cubique (F43-m), hexagonale (P6mmc), tétragonale (P4nmm), orthorhombique (Pnma) et hexagonale (P6₃mc)) montre que la structure tétragonale est la plus stable. Par l'application de la pression hydrostatique ce matériau subit une première transition de phase vers la structure orthorhombique puis une autre transition vers la structure hexagonale (P6₃mc).

Nos résultats obtenus sur les propriétés électroniques montrent que LiBeP est un semiconducteur à gap indirect dans les trois structures type Cu₂Sb, MgSrSi et LiGaGe.

Les spectres des parties imaginaires des éléments du tenseur diélectriques sont calculés et l'assignement des pics aux structures de bandes est faite.

LiBeP est plus absorbant dans la direction *c* dans la structure MgSrSi pour toutes les fréquences.

La variation du gap fondamental avec la pression est linéaire dans les deux structures Cu₂Sb et MgSrSi par contre elle est non linéaire dans la phase hexagonale (LiGaGe) et change sa nature à 19,75 GPa.

Dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) en conjonction avec la méthode du pseudopotentiel avec les ondes planes (PP-PW) nous avons calculé les spectres des phonons de LiBeP dans ses trois phases avec l'analyse des modes propres de vibration au centre de la zone de Brillouin.

LiMgP et LiZnP subissent deux transitions de phase du cubique vers l'orthorhombique puis vers l'hexagonale, LiMgAs et LiZnAs passant du cubique vers l'orthorhombique.

Dans la phase polaire la polarisation spontanée est évaluée pour tous les matériaux étudiés.

Le coefficient de la dilatation thermique pour LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs ainsi que leurs binaires analogues AlP, AlAs, GaP et GaAs dans le cadre de l'approximation quasi harmonique est calculé, Nos résultats montrent qu' à pression nulle ce coefficient de dilatation est positif dans les composés ternaires, mais sous pression un comportement négatif est prédit pour LiMgAs et LiZnAs.

Mots-clé : *ab-initio*, semiconducteurs, transition de phase, polarisation, dilatation thermique.

TABLE DES MATIÈRES

1	Cadre théorique	5
1.1	L'équation de Schrödinger	5
1.1.1	Hamiltonien	5
1.1.2	Approximation adiabatique (Born–Oppenheimer)	6
1.1.3	Approximation de Hartree et Hartree-Fock	6
1.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	8
1.2.1	Équation de Kohn-Sham	9
1.2.2	L'approximation de la densité locale (LDA)	12
1.2.3	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	14
1.3	Dynamique cristalline et DFT	15
1.3.1	L'approximation harmonique	16
1.3.2	La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	20
1.3.3	Approximation quasi-harmonique	21
1.3.4	Spectroscopie de vibration par diffusion Raman	24
	Principe de l'effet Raman	25
	Les règles de sélection	25
1.3.5	La phase de Berry	26
	Phase dynamique et phase géométrique	28
2	Les méthodes de calcul	30
2.1	La méthode des ondes planes augmentées	30
2.2	La méthode linéaire des ondes planes augmentées	35
2.2.1	Principe de la méthode FP-LAPW	36
2.2.2	Le rôle des énergies de linéarisation E_ℓ	37
2.3	Pseudopotentiels	37
2.3.1	Le pseudopotentiel à norme conservée	39
2.3.2	Les pseudopotentiels de Troullier et Martins	42

3 Résultats et discussions	44
3.1 Détails de calcul	44
3.2 Propriétés structurales du composé LiBeP	46
3.3 Propriétés électroniques de LiBeP dans les phases tétragonale, hexagonale et orthorhombique	51
3.4 Propriétés optiques de LiBeP dans les phases tétragonale, hexagonale et orthorhombique	55
3.5 Propriétés vibrationnelles de LiBeP dans les phases tétragonale, hexagonale et orthorhombique	68
3.5.1 Spectres des phonons	69
La phase tétragonale (Cu ₂ Sb)	69
La phase orthorhombique (MgSrSi)	71
La phase hexagonale (LiGaGe)	72
3.6 Transition de phases des semiconducteurs LiB ^{II} X (B ^{II} = Mg et Zn, X= P et As)	75
3.7 Propriétés diélectriques	79
3.8 Propriétés thermiques de LiMg(P,As) et LiZn(P,As)	81
Bibliographie	91

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Les paramètres structuraux de la phase tétragonale (Cu ₂ Sb), la phase orthorhombique (MgSrSi) et la phase hexagonale (LiGaGe).	50
3.2	Gap d'énergie (eV) de LiBeP dans la phase tétragonale (type-Cu ₂ Sb), dans la phase orthorhombique (type-MgSrSi) et dans la phase hexagonale (type-LiGaGe).	51
3.3	Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour Cu ₂ Sb.	57
3.4	Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour Cu ₂ Sb.	57
3.5	Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour MgSrSi.	59
3.6	Les transitions optiques dans ε_2^{yy} pour MgSrSi.	59
3.7	Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour MgSrSi.	59
3.8	Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour LiGaGe.	60
3.9	Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour LiGaGe.	60
3.10	Les paramètres structuraux de LiBeP dans ses trois phases utilisant la méthode PP-PW.	69
3.11	Les fréquences des phonons optiques au point Γ de Cu ₂ Sb.	70
3.12	Les fréquences des phonon optiques au point Γ de MgSrSi.	73
3.13	Les fréquences des phonons optiques au point Γ de LiGaGe.	73
3.14	Les parametres structuraux des composés LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs dans les phases AgMgAs, MgSrSi et LiGaGe.	76
3.15	Les charges effectives de Born et les constatntes diélectriques statique ε_0 et électronique ε_∞ de LiBeP.	79
3.16	Paramètre de réseau (en Å), coefficients piézoélectriques e_{14} (en Cm^{-2}) et $d_{14} = e_{14}/c_{44}$ (en pCN^{-1}) et C_{44} (en $10^{11}Pa$), les valeurs entre parenthèse sont celles de la référence [21].	80
3.17	Paramètres structuraux dans la phase LiGaGe ainsi $z_{Li}=0$, polarisation spontanée P , les valeurs entre parenthèse sont celles de la référence [24]. . .	81
3.18	Les valeurs de $\alpha(T)$ ($10^{-6}K^{-1}$) des composés binaires, les valeurs entre parenthèse sont celles de la référence [117].	84

3.19	Les valeurs des constantes de forces interatomiques en (10^4 dyn cm^{-1}), la pression en (GPa) et C^V représente les atomes (P et As).	85
3.20	Les valeurs des fréquences TA(X) et LA(X) en (cm^{-1}) et la pression en (GPa).	86

TABLE DES FIGURES

2.1	Le potentiel muffin-tin.	31
3.1	Énergie en fonction du volume de LiBeP dans ses phases : tétragonale (P4/nmm), orthorhombique (Pnma), hexagonale (P6 ₃ mc), cubique (F-43m) et hexagonale (P6 ₃ mmc).	48
3.2	Enthalpie en fonction de la pression pour les phases de LiBeP.	49
3.3	Volume en fonction de la pression pour les structures Cu ₂ Sb, MgSrSi et LiGaGe.	49
3.4	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de LiBeP dans ses phases : Cu ₂ Sb, MgSrSi et LiGaGe.	52
3.5	Dépendance du gap avec la pression dans LiBeP.	53
3.6	Les densités d'états partielles de LiBeP dans ses phases : Cu ₂ Sb, MgSrSi et LiGaGe.	54
3.7	Les parties réelle et imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans ses phases : Cu ₂ Sb, MgSrSi et LiGaGe.	61
3.8	La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans la phase Cu ₂ Sb.	62
3.9	La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans la phase MgSrSi.	63
3.10	La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans la phase LiGaGe.	64
3.11	Dépendance de $\varepsilon_1(0)$ avec la pression dans LiBeP.	65
3.12	Spectre d'absorption de LiBeP.	66
3.13	Comparaison entre les coefficients d'absorption dans les directions x et z des trois structures de LiBeP dans la gamme visible.	67
3.14	Spectre des phonons de LiBeP dans la phase Cu ₂ Sb.	70
3.15	Spectre des phonons de LiBeP dans la phase MgSrSi.	72
3.16	Spectre des phonons de LiBeP dans la phase LiGaGe.	74

3.17	Énergie en fonction du volume de LiMg(P,As), LiZn(P,As) dans les phases : cubique (F-43m), orthorhombique (Pnma), hexagonale (P6 ₃ mc) et l'hexagonale (P6 ₃ mmc).	77
3.18	Enthalpie en fonction de la pression de LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs dans les phases candidates.	78
3.19	Coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température des composés ternaires LiMg(P,As) et LiZn(P,As).	82
3.20	Coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température des composés binaires Al(P,As) et Ga(P,As), Calcul LDA [110] et PW-SCF [111]. Les données expérimentales, pour AlP [112], pour AlAs [113], pour GaP [114] et pour GaAs [115].	83
3.21	L'effet de la pression sur le coefficient de la dilatation thermique des composés ternaires.	87

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement des matériaux semiconducteurs a débuté en deuxième cinquantaine du 19^{em} siècle et occupe maintenant une place importante dans l'économie mondiale. Ceci non seulement en raison de leur intérêt propre mais encore de leurs applications dans les systèmes intégrés.

La réalisation du transistor en 1947 a permis de déclencher une révolution dans l'industrie électronique et photonique, plusieurs types de dispositifs à semiconducteurs ; dans les ordinateurs (le processeur 'CPU', la mémoire 'RAM'), les disques optiques numériques (CD, DVD), communication infrastructure (laser et photodétecteurs), les écrans plasma (LCD et LED), les cellules photovoltaïques (cellules solaires) et les diodes électroluminescentes et etc..., ce potentiel d'applications donne l'avantage d'explorer les différentes propriétés physiques des semiconducteurs.

Les propriétés structurales caractérisent la forme cristalline selon la symétrie de la maille élémentaire, on peut par la suite étudier la structure atomique d'un semiconducteur afin d'en extraire des corrélations quantitatives entre les modifications structurales dues aux changements de compositions chimiques et/ou de conditions physiques et celles de leurs propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles.

Pour comprendre le fonctionnement des composantes électroniques réalisées à l'aide des matériaux ou d'alliages semiconducteurs il nous faut avoir en tête la structure électronique vis à vis la répartition des électrons dans les états énergétiques permis, qui donne par la suite une structure de bandes et caractérise aussi les liaisons chimiques interatomiques, au delà, on distingue deux familles de semiconducteurs.

La première famille, de semiconducteurs élémentaires ; sont des cristaux constitués d'un seul élément chimique de la colonne IV de la classification périodique (Si, Ge, Se..) où les liaisons chimiques sont covalentes.

Les semiconducteurs de la deuxième famille sont formés de plusieurs éléments, par exemple : des composés binaires peuvent être constitués de deux éléments distincts de la colonne IV (SiC, SiGe..), des éléments des colonnes III et V (zinc-blende) tels que GaAs, InP, AlN...., ou encore des éléments des colonnes II et VI (ZnS, CdS...), on peut également trouver des alliages de types ternaire (AlGaAs) et quaternaire (InGaAsP).

Dans cette famille de composés qui sont formés par des éléments des différentes colonnes (III-V, II-VI...), les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans la première famille, elles reposent sur le transfert de charge entre les ions positif et négatif, qui sont à l'origine du caractère partiellement covalent (semiconducteurs polaires), la composante ionique de la liaison se manifeste par la présence des moments dipolaires électriques.

L'application d'un champ électrique extérieur provoque une orientation des dipôles dans la direction du champ, cette polarisation est appelée polarisation d'orientation, elle est fortement liée à la température, cette polarisation peut se modifier sous l'action d'une contrainte mécanique (compression ou traction) c'est à dire un déplacement du moment dipolaire, on la désigne dans ce cas par la piézoélectricité [1-3]. Certains matériaux piézo-électriques peuvent présenter également des propriétés pyroélectriques, la pyroélectricité traduit la capacité d'un matériau à changer sa polarisation sous l'action de la variation

de la température.

Parmi ces derniers, le sous groupe des ferroélectriques [4–6] présente la particularité de garder une polarisation permanente, qui peut être renversée par l’application d’un champ électrique extérieur. Un cristal ferroélectrique est composé de régions uniformément polarisées appelées domaines ferroélectriques, ces domaines adjacents sont caractérisés par leurs moments dipolaires orientés dans des directions différentes en fonction de la symétrie cristalline. Si un champ extérieur suffisamment intense est appliqué à un matériau il polarise les domaines orientés dans le sens du champ, plus le champ est élevé, plus le nombre de dipôles orientés est grand, ce qui contribue à l’augmentation progressive de la polarisation, ce phénomène se manifeste par un cycle d’hystérésis $P = f(E)$.

À partir de la dépendance de ces propriétés avec leur géométrie cristalline, tous les groupes non-centrosymétriques (anisotropes) peuvent présenter l’effet piézoélectrique [6], beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux qu’ils investissent à cet effet et pratiquement la pyroélectricité et la ferroélectricité [7–20].

Récemment, Roy et al. [21] ont proposé que des semiconducteurs Half-Heusler (structure cubique MgAgAs) appelés aussi composés Nowotny–Juza [22, 23] forment une nouvelle classe des matériaux piézoélectriques. La multifonctionnalité de ces composés stimulent des membres de ce groupe [24] pour étudier leurs propriétés ferroélectriques dans la phase hexagonale type LiGaGe ($P6_3/mc$) et les propriétés antiferroélectriques dans la phase orthorhombique MgSrSi ($Pnma$) [25].

Dans cette thèse on va étudier des propriétés physiques de quelques semiconducteurs multifonctionnels utilisant le premier principe (*ab-initio*).

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode des ondes planes augmentées [26] implémentée dans le code Wien2K [27] on a calculé les

propriétés électroniques et optiques de LiBeP.

Pour étudier les propriétés vibrationnelles de LiBeP dans les trois phases on utilise la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [30–33] en conjonction avec la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PW–PP) implémentée dans le code abinit [34, 35].

Dans la structure hexagonale (P_3mc) et à l’aide de la phase de Berry [36] on a calculer la polarisation spontanée des semiconducteurs LiBeP, LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs. L’approximation quasi-harmonique nous permet d’étudier les propriétés thermiques de LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs dans la phase cubique (F–43m).

La thèse est organisée en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un rappel des formalismes disponibles pour étudier les propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles (DFT et DFPT).

Le deuxième chapitre est consacré au méthode premier principe, notamment nous y présentons les deux méthodes FP–LAPW et PP–PW employées par les deux codes Wien–2K et abinit.

Dans le troisième chapitre, la discussion et l’interprétation des résultats obtenus sont données, finalement la thèse est terminée par une conclusion générale.

1.1 L'équation de Schrödinger

1.1.1 Hamiltonien

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leur propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1.1)$$

Où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes, l'énergie cinétique des noyaux (n) positionnées en \mathbf{R} et celle des électrons (e) positionnés en (\mathbf{r}) , ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$H = T_n(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + U_{nn}(\mathbf{R}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (1.2)$$

La solution de l'équation (1.1) est impossible (problème à N corps), il faut faire des

approximations.

1.1.2 Approximation adiabatique (Born–Oppenheimer)

Le principe de cette approximation [37] est basé sur la différence de masse et de vitesse entre les noyaux atomiques et les électrons qui permet de découpler le mouvement des deux ensembles de particules. Le mouvement des noyaux est négligeable devant celui des électrons. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n , et l'énergie potentielle noyaux–noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (1.3)$$

L'approximation de Born–Oppenheimer est qualifiée d'aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant que les électrons réagissent instantanément aux déplacements ioniques, dans ce cas

$$H = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + U_{nn}(\mathbf{R}), \quad (1.4)$$

où le dernier terme de cette équation est constant et il a été introduit dans le but de préserver la neutralité du système et d'éviter la divergence des valeurs propres.

1.1.3 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation des électrons indépendants a été proposé par Hartree [38]. Il s'agit d'une théorie de champ moyen (les électrons se déplacent comme des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons). On suppose formellement que la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde monoélectronique qui sont orthogonales entre elles.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \times \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \times \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (1.5)$$

L'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle des fonctions d'ondes, mais la fonction d'onde écrite dans l'équation (1.5) est incompatible avec le principe de

Pauli, ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater [39].

Les fonctions d'ondes sont obtenues par l'application du principe variationnel, celles qui minimisent l'énergie :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.6)$$

qui sont solution de l'équation :

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

où le potentiel $W(\mathbf{r})$ est issu directement du l'hamiltonien H , il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité de Bravais.

$U_i(\mathbf{r})$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \int \int \int \frac{e^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (1.8)$$

avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (1.9)$$

Il existe N équations de la forme (1.7) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différent potentiels $U(\mathbf{r})$.

Dans l'approximation de Hartree-Fock [40], l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle des fonctions d'ondes, elle prend en compte l'échange électronique mais ignore la corrélation.

Cette corrélation a été prise en compte dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, introduite par Hohenberg, Kohn et Sham [41, 42] dans les années soixante. La DFT a

été considérablement développée pour l'étude des systèmes physiques compliqués et s'est imposée comme une alternative performante à la méthode Hartree-Fock.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité :

- ▶ Cette théorie inclut dans son formalisme une grande partie de la corrélation électronique.
- ▶ La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- ▶ Les ressources informatiques requise sont moins contraignantes que pour les calculs de type Hartree-Fock, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille.

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Contrairement à l'approximation de Hartree-Fock qui exprime l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ), la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) fait apparaître l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système.

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [41], montre que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et que toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, où l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.10)$$

V_{ext} qui est fonctionnelle de la densité électronique qui elle-même dépend de la position des électrons, noté comme suit :

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3r. \quad (1.11)$$

par conséquence l'énergie totale de l'état fondamental est :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.12)$$

On regroupe les fonctionnelles électroniques et on développe la fonctionnelle atomique :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3r + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.13)$$

Où $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité suivant le nombre de particules $\int \rho(\mathbf{r})d^3r = N_e$, mais l'approximation de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$.

1.2.1 Équation de Kohn-Sham

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ est composée de l'énergie cinétique des électrons $T_e[\rho(\mathbf{r})]$ et de l'interaction coulombienne mutuelle entre les électrons $U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$. L'approche de Kohn-Sham [42] va développer ces composantes dans un système non interactif, où la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées.

Ainsi un terme d'énergie cinétique T_s des électrons non interactifs apparait, elle reste tout de même une fonctionnelle du système réel $\rho(\mathbf{r})$. Le terme d'interaction coulombienne nommé terme de Hartree $U[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle d'ajustement décrivant l'interaction inter-électronique qui n'est pas fournie dans le système fictif :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.14)$$

La fonctionnelle d'échange–corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient des corrections pour l'énergie cinétique et pour l'interaction coulombienne :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - U[\rho(\mathbf{r})]) + (T_e[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]). \quad (1.15)$$

L'énergie cinétique $T_e[\rho(\mathbf{r})]$ est donnée par :

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N n_i \langle \varphi_i | T_e[\rho(\mathbf{r})] | \varphi_i^* \rangle = \sum_i^N n_i \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \mathbf{r}_i}{2 m_e} | \varphi_i^* \rangle \quad (1.16)$$

Où

- φ_i sont les spin-orbitales naturelles dans les fonctions d'ondes ψ_i des électrons
- n_i est le nombre d'occupation pour chaque spin orbitale.

La condition de Pauli impose $0 \leq n_i \leq 1$.

Le principe de Kohn–Sham décrit l'énergie cinétique dans un système fictif de cette façon :

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \mathbf{r}_i}{2 m_e} | \varphi_i^* \rangle \quad (1.17)$$

C'est-à-dire que dans le système fictif, deux électrons de même spin ne peuvent jamais se trouver sur la même orbitale, d'où l'occupation pour chaque spin orbitale $n_i = 1$, les N orbitales sont dépourvues de toute interaction mutuelle.

La dérivée de l'équation (1.13) par rapport à la densité électronique donne :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.18)$$

C'est-à-dire

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta[T_s[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.19)$$

$$= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta[T_s[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta[U[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta[E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.20)$$

On regroupe le potentiel extérieur, la dérivée du potentiel de Hartree et la dérivée du potentiel de correction ; donne un potentiel effectif

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta[U[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta[E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.21)$$

d'où

$$\frac{\delta[U[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_c(\mathbf{r}) \quad (1.22)$$

$V_c(\mathbf{r})$: potentiel de répulsion électron-électron.

La dérivée fonctionnelle du terme de correction $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$;

$$\frac{\delta[E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

Nous avons donc pour le potentiel effectif,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

Le formalisme de Kohn-Sham réduit le problème en des équations mono électroniques. Le système d'électrons non-interactif se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$.

La nouvelle équation de Schrödinger à résoudre devient sous cette forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2 \mathbf{r}_i}{2 m_e} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\psi_i(\mathbf{R})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\mathbf{R})\rangle \quad (1.25)$$

$$H_{KS}|\psi_i(\mathbf{R})\rangle = \varepsilon_i|\psi_i(\mathbf{R})\rangle \quad (1.26)$$

Une certaine densité initiale est générée pour obtenir le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, ainsi une nouvelle densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est alors déterminée avec cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif est calculé, cette procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'une densité électronique proche de la précédente. Durant cette itération il faut calculer le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$ et le potentiel de répulsion électron-électron $V_c(\mathbf{r})$.

1.2.2 L'approximation de la densité locale (LDA)

Le potentiel $V_{xc}(\mathbf{r})$ est calculé par le biais de fonctionnelles d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ créées à partir des principes mathématique et conditions physiques.

Différentes approximations on été envisagées, la première utilisée est l'approximation de la densité locale (LDA), qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons répartie uniformément et la fonctionnelle d'échange -corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]dr, \quad (1.27)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$, représente l'énergie d'échange-corrélation par électron et le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenue d'une façon variationnelle,

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta[\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (1.28)$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, peut être décomposée en deux terme; un terme d'échange $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ et un deuxieme de corrélation $E_c[\rho(\mathbf{r})]$,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.29)$$

L'énergie d'échange donnée par une expression analytique connue par Bloch et Dirac [43, 44]

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}. \quad (1.31)$$

Slater [45] proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree–Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d’électrons, cette simplification aboutit à l’équation X_α (appelée aussi équation de Hartree–Fock–Slater).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{x\alpha}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (1.32)$$

avec le potentiel X_α

$$V_{x\alpha} = -\frac{3}{2}\alpha\left[\frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r})\right]^{\frac{1}{3}}, \quad (1.33)$$

telque le paramètre α initialement égal à 1.

Kohn et Sham ont réalisé que l’équation X_α était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation été ignorée et si $\alpha = 2/3$.

La méthode X_α peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui écrit l’énergie d’échange sous cette forme :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}. \quad (1.34)$$

Des valeurs précises de l’énergie de corrélation de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte–Carlo quantique de Ceperly–Alder [46], ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique de $\varepsilon_c(\rho)$. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l’énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Vosko–Wilk–Nusair (VWN) [47], Perdew–Zunger (PZ) [48] et Perdew–Wang (PW) [49].

Dans l'approximation LDA, le potentiel de corrélation est définie par

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (1.35)$$

où r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ et $r_s = (\frac{3}{4\pi\rho})^{1/3}$.

Utiliser l'approximation de la densité locale équation (1.27) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation, pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, puis à sommer sur tout l'espace les contributions individuelles $\varepsilon(\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.

Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA, celle-ci tend en effet à sous estimer l'énergie de corrélation ce qui permet, à la fin d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange et de corrélation.

1.2.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes du gradient de la densité

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|, \mathbf{r}] d\mathbf{r}, \quad (1.36)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes.

La première est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur plusieurs molécules. On peut citer comme exemple de

fonctionnelle construite selon ce processus la fonctionnelle d'échange notée PW (Perdew-Wang) [50] ou bien mPW (modified Perdew-Wang) [51]. La seconde procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique, les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [52], P (Perdew86) [53] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [54].

1.3 Dynamique cristalline et DFT

Dans un solide, chacun de N noyaux atomiques, de masse M_I a un déplacement $\mathbf{u}_I = \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{0I}$ autour de sa position d'équilibre statique \mathbf{R}_{0I} et \mathbf{R}_I est le vecteur de coordonnées cartésiennes \mathbf{R}_I^α , $\alpha = x, y, z$ on note $\mathbf{R} = \mathbf{R}_I$ l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaires et $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_{0I}$, le cortège des n électrons en mouvement forme des liaisons chimiques caractérisées par la densité électronique $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, où \mathbf{R} et \mathbf{r} représentent respectivement les $3N$ et $3n$ degrés de liberté des systèmes atomique et électronique. L'approximation adiabatique (1.1.2) nous permet d'écrire l'énergie du système comme une fonction de \mathbf{R} seulement, et l'hamiltonien décrivant les mouvement des noyaux s'écrit :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_I^2 + E_{BO}(\mathbf{R}), \quad (1.37)$$

où les \mathbf{P}_I sont les impulsions du noyau I et E_{BO} est l'énergie à positions ioniques figées (clamped ion energy) du système électronique. L'espace de $E_{BO}(\mathbf{R})$ est plus couramment appelé la surface d'énergie de Born–Oppenheimer. Concrètement $E_{BO}(\mathbf{R})$ est l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons se déplaçant dans le champ créé par les noyaux fixes placés en \mathbf{R}_I . L'hamiltonien de ce système d'électrons, qui dépend de manière paramétrique des positions ioniques s'écrit :

$$H_{BO}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{ij} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + E_N(\mathbf{R}), \quad (1.38)$$

avec Z_I la charge du noyau I et $E_N(\mathbf{R})$ l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux ;

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (1.39)$$

$E_{BO}(\mathbf{R})$ est la plus petite valeur propre de l'hamiltonien $H_{BO}(\mathbf{R})$, et valeur propre de l'équation de Shrödinger avec l'hamiltonien $H_{BO}(\mathbf{R})$.

Pour résoudre l'équation du mouvement des noyaux (1.37), il faudrait donc résoudre $E_{BO}(\mathbf{R})$ sur l'ensemble de la surface d'énergie de Born–Oppenheimer, au du moins numériquement sur une grille suffisamment grande échantillonnant cette surface.

On préfère donc d'utiliser d'autres approximations qui permettent un traitement numériquement léger

1.3.1 L'approximation harmonique

L'approximation harmonique consiste essentiellement en un développement d'ordre deux de l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ autour de la position d'équilibre des noyaux \mathbf{R}_{0I} , on considère donc connue la position des noyaux \mathbf{R}_0 pour laquelle $E_{BO}(\mathbf{R})$ est minimale et vaut $E_0 = E_{BO}(\mathbf{R}_0)$.

Si on considère que les atomes se déplacent peu au cours de leurs vibrations, par rapport à l'étendue du puits de potentiel dans lequel ils se trouvent, on peut développer l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ autour de la position \mathbf{R}_0 .

$$E_{BO}(\mathbf{R}) = E_0 + \sum_I \frac{\partial E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \mathbf{u}_I + \sum_{IJ} \mathbf{u}_I \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \mathbf{u}_J + o(\mathbf{u}^2). \quad (1.40)$$

Les dérivées sont toutes estimées à la position d'équilibre \mathbf{R}_0 , donc les forces agissant sur chaque noyau doivent s'annuler :

$$F_I = -\frac{\partial E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0. \quad (1.41)$$

Le premier ordre du développement (1.40) est donc nul. L'hamiltonien des noyaux (1.37) s'écrit donc au deuxième ordre :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_I^2 + \sum_{IJ} \mathbf{u}_I \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_I \partial \mathbf{u}_J} \mathbf{u}_J. \quad (1.42)$$

Si on définit la matrice des constantes de force interatomiques (IFC) $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ par

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial u_{I,\alpha} \partial u_{I,\beta}}, \quad (1.43)$$

où $(\alpha \text{ et } \beta) \equiv x, y, z$ sont les coordonnées cartésiennes du vecteur u_I , l'équation (1.42) devient :

$$H_N = \sum_{I,\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_{I,\alpha}^2 + \sum_{I,J,\alpha,\beta} \mathbf{u}_{I,\alpha} C_{IJ}^{\alpha\beta} \mathbf{u}_{J,\beta}. \quad (1.44)$$

Les déplacements, solutions de cet hamiltonien, sont de la forme :

$$\mathbf{u}_I(\tau) = \text{Re}[\mathbf{u}_I^0 e^{-i\omega_n \tau}], \quad (1.45)$$

où τ est le temps, ω_n est une fréquence de vibration et u_I^0 est l'amplitude du mouvement de l'atome I . Les solutions sont donc des mouvements d'ensemble de tous les atomes à la même fréquence ω_n (n est l'indice du mode variant entre 1 et $3N$ et N dans ce cas est le nombre d'atomes par maille unitaire).

Pour un solide cristallin, la position de l'atome I est donnée par :

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_s + \mathbf{u}_s, \quad (1.46)$$

où \mathbf{R}_l est la position de l^{eme} maille unitaire, \mathbf{R}_s la position d'équilibre à l'intérieur de la maille et \mathbf{u}_s repère la déviation de l'atome par rapport à sa position d'équilibre, le réseau

de Bravais est constitué par l'ensemble des vecteurs \mathbf{R}_l .

L'hamiltonien des noyaux (1.42) est donc :

$$H_N = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{P}_I^2 + \sum_{l,s,m,p} \mathbf{u}_s(l) \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_s(l) \partial \mathbf{u}_p(m)} \mathbf{u}_p(m), \quad (1.47)$$

et la matrice des constantes des force (1.43) s'écrit :

$$C_{l,s,m,p}^{\alpha\beta} = C_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m), \quad (1.48)$$

$C_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$ est la constante de force entre des atomes de type s et p situés dans des mailles distantes de \mathbf{R}_l .

Dans ce cas, on montre que les mouvements atomiques solutions de l'hamiltonien H_N :

$$\mathbf{u}_s^n(l, \tau) = \text{Re}[\varepsilon_s^n(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega_n(\mathbf{q})\tau)}], \quad (1.49)$$

\mathbf{q} est le vecteur d'onde et $\varepsilon_s^n(\mathbf{q})$ correspond à l'amplitude (et à la direction) du déplacement de l'atome s , le vecteur $\varepsilon_s^n(\mathbf{q})$ est appelé le vecteur polarisation du mode.

Un mode correspond à un déplacement d'ensemble de tous les atomes, chaque atome (l, s) étant déplacé du vecteur $\mathbf{u}_s^n(l, \tau)$ au moment τ .

Les fréquences phononiques $\omega_n(\mathbf{q})$ et les vecteurs polarisations sont alors solutions du système matriciel :

$$\omega_n^2(\mathbf{q}) \mathbf{W}^n(\mathbf{q}) = \tilde{C}_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \mathbf{W}^n(\mathbf{q}), \quad (1.50)$$

avec

$$\mathbf{W}_{s,\alpha}^n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \varepsilon_{s,\alpha}^n(\mathbf{q})$$

, où $\varepsilon_{s,\alpha}^n(\mathbf{q})$ sont les coordonnées cartésiennes du vecteur polarisation $\varepsilon_s^n(\mathbf{q})$ (l'équation (1.49)), et $\tilde{C}_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la matrice des constantes de

force :

$$\tilde{C}_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_l} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} C_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l). \quad (1.51)$$

$\tilde{C}_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ est appelée la matrice dynamique.

1.3.2 La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

En adaptant les principes de la méthode des perturbations au formalisme de la DFT, qui donne une efficacité de calcul des dérivées de l'énergie de Born-Oppenheimer ($E_{Bo}(\mathbf{R})$) et valeur propre de l'hamiltonien ($H_{BO}(\mathbf{R})$).

Pour calculer la matrice dynamique en un point \mathbf{q} donné dans l'équation (1.51), il faudrait calculer théoriquement un grand nombre de dérivée de l'énergie (c.a.d tous les $C_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l)$). La dérivée seconde de l'énergie $E_{Bo}(\mathbf{R})$ par rapport à une distorsion de la maille d'un vecteur d'onde donné c'est la matrice dynamique.

$$\tilde{C}_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial u_{s,\alpha}^*(\mathbf{q}) \partial u_{p,\beta}(\mathbf{q})}, \quad (1.52)$$

où le vecteur $\mathbf{u}(\mathbf{q})$ est définie par le motif de la distorsion :

$$\mathbf{R}_I[\mathbf{u}_s(\mathbf{q})] = \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_s + \mathbf{u}_s(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}. \quad (1.53)$$

Cette formule pour la matrice dynamique est particulièrement bien adaptée au calcul utilisant des bases d'ondes planes. On peut donc utiliser la DFPT pour calculer la matrice dynamique pour n'importe quel vecteur \mathbf{q} de la zone de Brillouin.

Pour obtenir les propriétés vibrationnelles d'un semiconducteur on a besoin de connaître ses propriétés diélectriques, qui correspondent à l'effet d'un champ homogène appliqué au système si \mathbf{E}_0 est le champ appliqué, le champ écranté par le champ induit dû à la polarisation induite \mathbf{P} est :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - 4\pi\mathbf{P}. \quad (1.54)$$

La polarisation peut s'exprimer en fonction des déplacements atomiques induits ainsi que du champ écranté :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_s eZ_s^* \mathbf{u}_s + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad (1.55)$$

où Z^* est la charge effective, ε_∞ est la constante diélectrique électronique et Ω le volume d'une maille du cristal.

Le terme $eZ_s^* \mathbf{u}_s$ est le dipôle induit lorsque l'atome s meut d'un vecteur \mathbf{u}_s de sa position d'équilibre avec un champ appliqué au système nul, et $\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}$ est le dipôle induit par le champ \mathbf{E} à positions atomiques fixées.

La connaissance de la matrice dynamique en tout point de la zone de Brillouin (ZB), ou au moins sur une grille de points suffisamment grande permet de calculer l'ensemble des propriétés vibrationnelles d'un matériau, en effet, par l'utilisation des techniques d'interpolation basée sur un calcul de la matrice des constantes de force à partir du calcul exact de quelques matrices dynamiques et obtenir toutes les autres approximativement, celle utilisée ici est l'interpolation de Fourier.

Cette matrice des constantes de force est la transformée de Fourier inverse de la matrice dynamique :

$$C_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) = \frac{2\pi}{\Omega_0} \int_{ZB} \tilde{C}_{sp}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} d\mathbf{q}. \quad (1.56)$$

1.3.3 Approximation quasi-harmonique

L'approche harmonique précédente nécessite que l'énergie interne et les positions d'équilibre ne varient pas trop en température, sont définies par le minimum de l'énergie potentiel $U(T=0, V)$, à température finie et sans l'application du pression. La condition d'équilibre nécessite la minimisation du potentiel thermodynamique, dans ce cas l'énergie libre de Helmotz définie comme :

$$F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V), \quad (1.57)$$

avec $S(T, V)$ est l'entropie du cristal.

Dans l'approximation harmonique on considère le cristal comme un ensemble des oscillateurs harmoniques indépendentes, de tel sorte que l'énergie libre de Helmotz peut être exprimée uniquement en termes des quantités vibrationnelles :

$$F_{har}(T, V) = F^0(V) + F_{vib}(T, V). \quad (1.58)$$

$F^0(V)$ est l'énergie libre à $T = 0$ et on peut l'écrire sous cette forme,

$$F^0(V) = \varepsilon(V) + U_{vib}^0(V). \quad (1.59)$$

Où $\varepsilon(V)$ est l'énergie interne à l'équilibre et $U_{vib}^0(V)$ l'énergie vibrationnelle au point zéro.

D'autre part la contribution vibrationnelle dans l'approximation harmonique est donnée par cette expression :

$$F_{vib}(T) = K_B T \sum_{n, \mathbf{q}} \ln[1 - e^{-\frac{\hbar \omega_n(\mathbf{q})}{K_B T}}], \quad (1.60)$$

Où $\omega_n(\mathbf{q})$ sont les fréquence du mode normale à $T = 0$.

On suppose que la configuration d'équilibre dépend de la température. On pose ceci directement dans le formalisme, car une théorie harmonique ne peut pas reproduire la dilatation thermique des matériaux.

La dilatation thermique est associée aux changements de position moyenne des atomes causés par les déplacements atomiques, pour un système cubique la dilatation linéaire est définie comme suit :

$$\alpha(T) = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right). \quad (1.61)$$

pour un potentiel totalement symétrique, comme le potentiel harmonique, le mouvement de vibration ne peut pas modifier la position moyenne. La dilatation thermique est donc associée aux termes d'ordre supérieur du potentiel, on nomme ces termes les termes anharmoniques.

On suppose alors que pour une température donnée, on obtient une configuration possédant un certain volume et l'équation (1.60) réécrite sous cette forme :

$$F_{vib}(T) = K_B T \sum_{n, \mathbf{q}} \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar \omega_n(\mathbf{q}, \mathbf{V})}{K_B T}} \right]. \quad (1.62)$$

Cette approximation est appelée approximation quasi-harmonique [55].

La dilatation thermique du système peut être obtenue à partir l'équation d'état :

$$\left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow V = V(T). \quad (1.63)$$

Pour évaluer cette équation en développe l'énergie libre de Helmholtz autour du volume d'équilibre à $T = 0$:

$$F(T, V) = F(T + V_0) + \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right)_{T, V_0} (V - V_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \right)_{T, V_0} (V - V_0)^2, \quad (1.64)$$

avec les coefficients de ce développement sont :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right)_{T, V_0} &= \left(\frac{\partial F_0(V)}{\partial V} \right)_{V_0} + \left(\frac{\partial F_{vib}(T, V)}{\partial V} \right)_{T, V_0} \\ \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \right)_{T, V_0} &= \left(\frac{\partial^2 F_0(V)}{\partial V^2} \right)_{V_0} + \left(\frac{\partial^2 F_{vib}(T, V)}{\partial V^2} \right)_{T, V_0} \end{aligned}$$

grâce à la condition d'équilibre à $T = 0$, on à $(\frac{\partial F_0(V)}{\partial V})_{V_0} = 0$.

Dans l'approximation quasi-harmonique les coefficients de l'équation (1.64) nécessitent l'évaluation des dérivées des fréquences au deuxième order.

Comme la dispersion des phonons dépend du volume on peut donc écrire :

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \approx \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \right)_{V_0} \approx \frac{B_0}{V_0}, \quad (1.65)$$

avec B_0 est le module de compression à l'équilibre :

$$B_0 = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V_0}. \quad (1.66)$$

A partir l'équation (1.63) en écrit l'équation d'état :

$$V(T) = V_0 - \frac{V_0}{B_0} \left(\frac{\partial F_{vib}(T, V)}{\partial V} \right)_{T, V_0}. \quad (1.67)$$

Utilisant l'énergie libre vibrationnelle dans l'approximation quasi-harmonique en trouve l'expression finale de la dilatation thermique :

$$\alpha(T) = -\frac{V_0}{3B_0} \sum_{\mathbf{q}, n} \frac{C_{vn}(\mathbf{q}, T)}{\omega_n(\mathbf{q}, V_0)} \left(\frac{\partial \omega_n(\mathbf{q}, V)}{\partial V} \right)_{V_0}, \quad (1.68)$$

avec $C_{vn}(\mathbf{q}, T)$ sont les contribution des modes au chaleur spécifique à volume constant.

$$C_{vn}(\mathbf{q}, T) = \frac{\hbar \omega_n(\mathbf{q}, V_0)}{V_0} \frac{d}{dT} \left[e^{\frac{\hbar \omega_n(\mathbf{q}, V_0)}{K_B T}} - 1 \right]^{-1}. \quad (1.69)$$

1.3.4 Spectroscopie de vibration par diffusion Raman

La diffusion Raman ou effet Raman est un phénomène optique découvert par le physicien indien Chandrashekhara Venketa Râman [56], cet effet consiste en la diffusion inélastique d'un photon, cest-à-dire le phénomène physique par lequel un milieu peut diffuser de la lumière en modifiant un peu sa fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu.

Principe de l'effet Raman

Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissent pas aux loi de l'optique géométrique).

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- ▶ Une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion élastique ou diffusion Raileigh.
- ▶ Une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion inélastique ou diffusion Raman.

Les règles de sélection

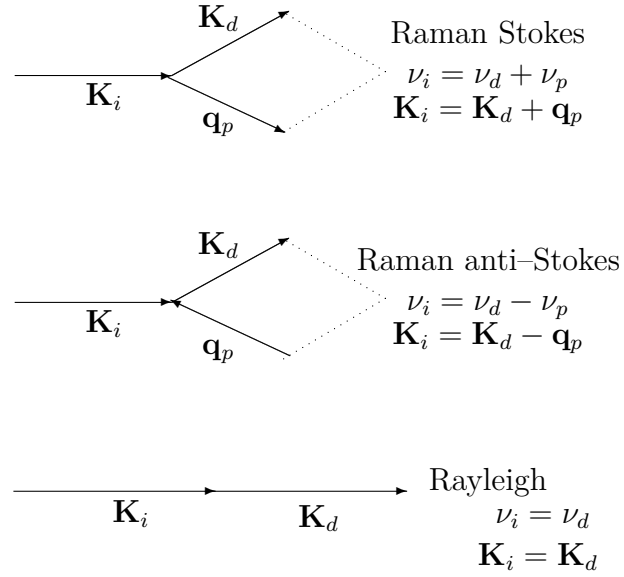
Le processus de diffusion Raman obéit à des règles de sélections imposées par :

1. La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans le processus d'interaction.
2. La symétrie moléculaire ou cristalline du système diffusant.

Le premier point fait intervenir les fréquences (ν) et les vecteurs d'ondes (\mathbf{K}) des rayonnemnts incident (i) et diffusé (d) ainsi que ceux des phonons (\mathbf{q}_p) créés ou perdus (\pm).

Les égalités suivantes doivent donc être stisfaites :

- $h\nu_i = h\nu_d \pm h\nu_p$ soit $\nu_i = \nu_d \pm \nu_p$ (coservation de l'énergie).
- $\mathbf{K}_i = \mathbf{K}_d \pm \mathbf{q}_p$ (conservation de la quantité de mouvement).



Règle de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.

Or dans le cas de la spectroscopie Raman, les longueurs d'onde des rayonnements incident et diffusé se situent dans le domaine du visible ou de l'infrarouge proche, leur vecteurs d'onde sont donc très faibles comparés à ceux que peuvent prendre les phonons. Nous obtenons la règle de sélection suivante $q_p \approx 0$, ce qui impose que dans les cristaux seuls les modes optiques en centre de la zone de Brillouin sont actifs en Raman premier ordre. Par contre dans le cas de la diffusion Raman d'ordre supérieur (en générale deux) intervenir plusieurs phonons, la conservation de l'énergie donne :

$$\nu_i = \nu_d \pm \nu_{p_1} \pm \nu_{p_2}$$

1.3.5 La phase de Berry

La phase de Berry (Berry phase) [36] est une phase quantique qui se manifeste dans l'étude des systèmes quantiques en évolution adiabatique qui dépendent d'un certain nombre de paramètre classique. Cette phase est reliée à de nombreux phénomènes physiques comme l'effet Aharonov-Bohm [57].

On considère un système quantique décrit par un hamiltonien $H(\lambda)$ dépendant d'un paramètre continue λ , on suppose pour que ce paramètre est contrôlé par un opérateur extérieur au système ce peut être un nombre réel ou un ensemble de nombres réels représentés par un vecteur λ .

Pour chaque valeur de λ , on suppose connus les états propres $|\psi_n(\lambda)\rangle$ de $H(\lambda)$ et leurs énergie associées $E_n(\lambda)$:

$$H(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle. \quad (1.70)$$

On supposera dans la suite que les $|\psi_n(\lambda)\rangle$ forment une base orthonormée de l'espace d'Hilbert pour toute valeur de (λ) . On va chercher à déterminer l'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ du système que le paramètre λ dépend lui-même du temps.

À chaque instant t , on décompose le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ sur la base des états propres instantanés de l'hamiltonien $H[\lambda(t)]$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n[\lambda(t)]\rangle. \quad (1.71)$$

L'équation de Shrödinger s'écrit dans ce cas :

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H[\lambda(t)] |\psi(t)\rangle \quad (1.72)$$

La dérivée du membre de gauche de cette équation fait intervenir :

$$\frac{d}{dt}[c_n |\psi_n(\lambda)\rangle] = \dot{c}_n |\psi_n(\lambda)\rangle + c_n \frac{d|\psi_n(\lambda)\rangle}{dt}, \quad (1.73)$$

avec

$$\frac{d|\psi_n(\lambda)\rangle}{dt} = \dot{\lambda} |\nabla \psi_l(\lambda)\rangle, \quad (1.74)$$

et

$$|\nabla \psi_l(\lambda)\rangle = \nabla_\lambda [|\psi_l(\lambda)\rangle]. \quad (1.75)$$

On abouti au système différentiel vérifié par les $c_n(t)$:

$$i\hbar\dot{c}_n = E_n(t)c_n(t) - \hbar \sum_l \alpha_{n,l}(t)c_l(t), \quad (1.76)$$

telque

$$\alpha_{n,l}(t) = i\hbar\dot{\lambda} \cdot \langle \psi_n(\lambda) | \nabla \psi_l(\lambda) \rangle, \quad (1.77)$$

avec $\alpha_{n,l}(t)$ caractérise la vitesse à laquelle tournent les vecteurs propres de $H(\lambda)$.

L'équation au valeurs propres (1.70) conduit à :

$$\frac{dH}{dt} | \psi_l \rangle + H \left(\frac{d}{dt} | \psi_l \rangle \right) = \frac{dE_l}{dt} | \psi_l \rangle + E_l \left(\frac{d}{dt} | \psi_l \rangle \right), \quad (1.78)$$

soit en multipliant par $\langle \psi_n |$ pour $n \neq l$:

$$\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_l \rangle = (E_l - E_n) \langle \psi_n | \left(\frac{d}{dt} | \psi_l \rangle \right) = i\hbar\omega_{n,l}\alpha_{n,l}. \quad (1.79)$$

La pulsation du Bohr entre les états n et l :

$$\hbar\omega_{n,l}(t) = E_n[\lambda(t)] - E_l[\lambda(t)]. \quad (1.80)$$

Phase dynamique et phase géométrique

Le système est préparé à l'instant $t=0$ dans un état propre $| \psi_l \rangle$ de l'hamiltonien $H[\lambda(0)]$ et on suppose qu'il reste dans cet état à chaque instant :

$$| \psi(t) \rangle = \sum_n c_n(t) | \psi_n[\lambda(t)] \rangle \approx c_l(t) | \psi_l[\lambda(t)] \rangle. \quad (1.81)$$

Le coefficient c_l est solution de l'équation (1.76)

$$i\hbar\dot{c}_l = [E_l(t) - i\hbar\dot{\lambda} \cdot \langle \psi_l | \nabla \psi_l \rangle] \quad (1.82)$$

$$= [E_l(t) - \dot{\lambda} \cdot \mathbf{A}_l(\lambda)]c_l, \quad (1.83)$$

avec :

$$\mathbf{A}_l(\lambda) = i\hbar\langle\psi_l | \nabla\psi_l\rangle$$

appelé *connexion de Berry*, qui va jouer le rôle de potentiel vecteur.

L'équation d'évolution (1.82) pour l'amplitude c_l s'intègre simplement pour donner :

$$c_l(t) = e^{i\Phi^{dyn}(t)} e^{i\Phi^{geom}(t)} \cdot c_l(0), \quad (1.84)$$

où on introduit la phase dynamique

$$\phi^{dyn} = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_l(t') dt' \quad (1.85)$$

et la phase géométrique

$$\phi^{geom} = \frac{1}{\hbar} \int_0^t \dot{\lambda} \cdot \mathbf{A}_l[\lambda(t')] dt' \quad (1.86)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \int_{\lambda(0)}^{\lambda(t)} \mathbf{A}_l(\lambda) d\lambda. \quad (1.87)$$

Cette distinction entre les deux phases est naturelle.

- La phase dynamique est habituelle qui apparaît même pour un système indépendant du temps.
- La phase géométrique ne dépend que de la trajectoire suivie par le paramètre λ au cours de l'évolution. Elle ne dépend pas du temps mis pour aller de $\lambda(0)$ à $\lambda(t)$, pourvu que ce temps soit suffisamment long pour assurer la validité de l'approximation adiabatique.

2.1 La méthode des ondes planes augmentées

La méthode des ondes planes augmentées (APW ; Augmented Plane Wave) a été introduite par Slater en 1937. 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 :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (2.1)$$

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.

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

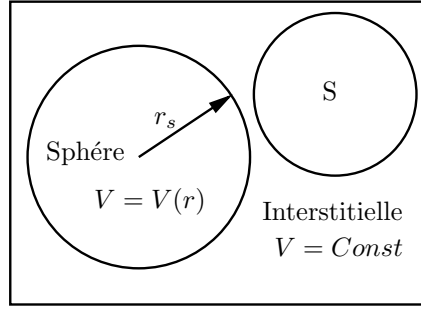


FIGURE 2.1: Le potentiel muffin-tin.

deux bases différentes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp [i (G + K) r] \\ \varphi^{(2)} = \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(r) \end{cases} \quad (2.2)$$

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 :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_{\ell}}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_{\ell}(\varepsilon, r) = 0 \quad (2.3)$$

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 (2.3) 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 :

$$\exp i [\vec{k} + \vec{g}] \cdot \vec{r} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} i^{\ell} j_{\ell} (|\vec{k} + \vec{g}| r) y_{\ell m} (\theta, \varphi) y_{\ell m}^* (\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (2.4)$$

où,

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

$J_l(x)$: sont les fonctions de Bessel sphériques.

Insérons l'équation (2.4) dans l'équation (2.2) 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 $A_{\ell m}$:

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\sqrt{\Omega} U_{\ell}(r)} \sum_G C_G J_{\ell} (|K + G| R) Y_{\ell m}^* (K + G) \quad (2.5)$$

Donc les solutions prennent la forme :

$$\phi_{\vec{g}}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\ell, m} i^{\ell} \frac{j_{\ell} (|\vec{k} + \vec{g}| r_s)}{U_{\ell}(\varepsilon, r_s)} U_{\ell}(\varepsilon, r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (2.6)$$

La solution (2.2) 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 :

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} b_{\vec{g}} \varphi_{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

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 :

$$\Lambda = \int_{\Omega_0} (L - \varepsilon \psi \psi^*) d\vec{r} \quad (2.8)$$

où :

$$L = \nabla \psi^* \nabla \psi + U \psi^* \psi \quad (2.9)$$

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

Substituons (2.7) dans (2.9) on obtient la forme quadratique des coefficients $b_{\vec{g}}$. Par minimisation de la fonctionnelle Λ ($\delta\Lambda = 0$), on arrive à un système d'équations algébriques linéaires et homogènes :

$$\sum_{\vec{g}'} (L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) b_{\vec{g}'} = 0 \quad (2.10)$$

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} :

$$\det |L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}| = 0 \quad (2.11)$$

avec :

$$L_{\vec{g}\vec{g}'} = \int_{\Omega_0} (\nabla \varphi_{\vec{g}} \nabla \varphi_{\vec{g}'} + U \varphi_{\vec{g}}^* \varphi_{\vec{g}'}) d\vec{r} \quad (2.12)$$

et

$$S_{\vec{g}\vec{g}'} = \int \varphi_{\vec{g}}^* \varphi_{\vec{g}'} d\vec{r} \quad (2.13)$$

Dans les équations (2.12 et 2.13) 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.

$$\int_{\Omega_0 - \Omega_b} (\nabla \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \nabla \phi_{\vec{g}'}^{(2)} - \varepsilon \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \phi_{\vec{g}'}^{(2)}) d\vec{r} = [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \left\{ \delta_{\vec{g}\vec{g}'} - \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \frac{j_\ell(|\vec{g} - \vec{g}'| r_b)}{|\vec{g} - \vec{g}'|} \right\} \quad (2.14)$$

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

$$\int_{\Omega_b} \left\{ \nabla \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \varphi_{\vec{g}'}^{(1)} + (u - \varepsilon) \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \varphi_{\vec{g}'}^{(1)} \right\} d\vec{r} = \int_{\Omega_b} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \left(-\nabla^2 + u - \varepsilon \right) \varphi_{\vec{g}}^{(1)} d\vec{r} + \int_{\Sigma} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \varphi_{\vec{g}}^{(1)} d\vec{r} \quad (2.15)$$

où Σ est la surface de la sphère.

$$F = \nabla \psi^* \nabla \psi + [V(\vec{r}) - \varepsilon] \psi^* \psi \quad (2.16)$$

Selon la méthode variationnelle l'équation (2.16), l'intégrale de volume dans l'équation (2.9) s'annule et à l'aide de l'équation (2.5), l'intégrale de surface peut être exprimée sous la forme :

$$\frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) p_{\ell}(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{g}'| r_b) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{g}| r_b) L_{\ell}(\varepsilon, r_b) \quad (2.17)$$

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 (2.14) à (2.17), on obtient une expression pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (2.11)

$$(L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) = [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \quad (2.18)$$

où

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} = \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \left\{ - [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] j_{\ell}(|\vec{g} - \vec{g}'| r_b) + \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) p_{\ell}(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{g}'| r_b) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{g}| r_b) L_{\ell}(\varepsilon, r_b) \right\} \quad (2.19)$$

Dans la notation de l'équation (2.18) et (2.19) le système d'équation (2.10) prend la forme :

$$\left[(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon \right] b_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 \quad (2.20)$$

Les coefficients $b_{\vec{g}}$ et par conséquent les fonctions d'ondes peuvent être déterminées à partir du système d'équations homogènes et linéaires (2.20), en annulant le déterminant de cette équation, on obtient une équation séculaire (2.11) qui prend dans la notation des équations (2.18) et (2.19) la forme suivante :

$$\det \left| \left[(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon \right] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \right| = 0 \quad (2.21)$$

L'équation (2.21) 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 $\varepsilon(\vec{k})$.

2.2 La méthode linéaire des ondes planes augmentées

La méthode linéaire de l'onde plane augmentée FP-LAPW (*Full Potential Linear Augmented Plane Wave*) [26] 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 (\mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation de l'hamiltonien.
- Dans la relation (2.5) 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.

2.2.1 Principe de la méthode FP-LAPW

En 1975 Anderson a proposé la méthode LAPW [58] 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}_ℓ 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 :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(K+G)r] & \in I \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & \in S. \end{cases} \quad (2.22)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_\ell}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_\ell(\varepsilon, r) = 0, \quad (2.23)$$

tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (2.24)$$

Les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ , 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 :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2). \quad (2.25)$$

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 $(\varepsilon - E_l)^4$.

2.2.2 Le 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 $(\varepsilon - E_l)^2$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. 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 .

2.3 Pseudopotentiels

Les pseudopotentiels ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère, elles présentent des variations très rapides près du noyau, plus loin de celui-ci, par exemple, les fonctions d'onde atomiques $3s$, qui doivent être orthogonales aux fonctions d'onde $1s$ et $2s$, ont une partie radiale qui présente deux noeuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur. Pour bien décrire ces fonctions d'onde un grand nombre d'ondes planes est nécessaire.

Les pseudopotentiels sont utilisés pour contourner ce problème, on sépare les électrons de l'atome en électrons de coeur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique, les électrons de coeur sont les électrons des couches internes, plus proche du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome ; ils peuvent être donc considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de coeur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons de coeur et de valence l'idée des pseudopotentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de coeur. La fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde "*all electron*", pour la distinguer de la pseudo-fonction d'onde.

Les pseudopotentiels ont les caractéristiques suivantes :

- i) Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudopotentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'Hamiltonien "*all electron*" (pour les énergies des états de valence).
- ii) À l'extérieur de la région de coeur, les pseudo-fonctions d'onde coïncident.

Ces pseudo-fonctions (des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c) possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les même dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de systèmes c'est-à-dire dans des environnements thermodynamiques différents.

Il existe trois grands types de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients.

- Les pseudo potentiels à norme conservée introduits par Haman et al. [59].
- Les pseudo potentiels ultra-lisses introduits par Vanderbilt et al. [60]
- Les pseudopotentiels "*dual-space Gaussian*" introduit par Goedecker et al. [61, 62]

Nous avons choisi utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en oeuvre numérique.

2.3.1 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 lesquelles 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 [63], Starkloff et Joannopoulos [64] 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 :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (2.26)$$

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 :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (2.27)$$

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,

$$\frac{-\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E) \quad (2.28)$$

Cette méthode a été établie par Hamann en 1979 [59] et affinée par Bachelet, Hamann Schlüter (BHS) en 1982 [65]. Ces derniers calculent les pseudopotentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique. En 1980, Kerker [66] 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 pseudofonctions d'onde l'équation (2.27) 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 :

$$E_{ba}^M = E^{tot-M}(f_i^b) - E^{tot-M}(f_i^a) \quad (2.29)$$

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 :

$$\Delta E_{ba}^{PS} = E_{ba}^{PS} - E_{ba}^{AE}, \quad (2.30)$$

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

$$\Delta E_{ba}^{FC} = E_{ba}^{FC} - E_{ba}^{AE}, \quad (2.31)$$

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 [67], Shirley et al. [68], Rappe et al. [69], Troullier et Martins [70], voir également Kresse et al. [71]). Fondamentalement, ces modifications exploitent la flexibilité du choix de la pseudofonction d'onde (et donc du bon pseudopotentiel) avec r_c .

2.3.2 Les pseudopotentiels de Troullier et Martins

N. Troullier et J. L. Martins [70] 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 :

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_{cl} \\ r^l \exp(p(r)) & r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.32)$$

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 :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_{cl}} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.33)$$

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

à r_{cl} :

$$p(r_{cl}) = \ln\left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}}\right] \quad (2.34)$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad (2.35)$$

$$p''(r_{cl}) = 2V''_{AE}(r_{cl}) - 2\epsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \quad (2.36)$$

$$p^{(3)}(r_{cl}) = 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \quad (2.37)$$

$$p^{(4)}(r_{cl}) = 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3}p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p''(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2}p^{(3)}(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p^{(3)}(r_{cl}) \quad (2.38)$$

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

$$V''_{scr,l} = 0$$

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (2.39)$$

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

3.1 Détails de calcul

La procédure de calcul sélectionnée au cours de cette thèse repose sur l'utilisation conjointe de deux méthodes FP-LAPW et PP-PW, la première (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [27] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé LiBeP dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, et nous avons utilisé pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation l'approximation de la densité locale LDA développée par Ceperly et Alder [46] et analytiquement paramétrée par Perdew et Wang [49].

Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre c'est le produit entre le rayon *muffin-tin* R_{mt} et le vecteur \mathbf{K}_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté $R_{mt}K_{max}$) et le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Le choix particulier des rayons de *muffin-tin* (en Bohr) pour tous les atomes (Li, Be et P) sont choisis de telle façon que les sphères ne chevauchent pas, $R_{mt}(\text{Li,Be,P})=1,7$ et un rayon de coupure $R_{mt}K_{max} = 8$, ainsi, les résultats sont obtenus avec une convergence de

l'ordre 10^{-4} Ry.

Le nombre de points- k utilisé consiste l'évaluation de la somme sur les états occupés, en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des propriétés physiques qui nous intéressent (énergie totale, structure de bande, fonction diélectrique.....). Pour étudier les propriétés structurales et électroniques de LiBeP dans les différentes phases on utilise pour l'intégration dans la zone de Brillouin la méthode des tétraèdres [72], on commence par la plus stable, synthétisée et caractérisée par El-maslout et al. [28, 29] dans la phase tétragonale type Cu_2sb , on a utilisé une maille de $11 \times 11 \times 7$, et une maille de $8 \times 8 \times 8$ pour les deux phase α et β de la structure cubique type MgAgAs , pour la phase hexagonale type Ni_2In on a utilisé une maille de $6 \times 6 \times 7$, une grille de $4 \times 8 \times 4$ point- k pour la phase orthorhombique type MgSrSi et pour la deuxième phase hexagonale mais de type LiGaGe on a utilisé une maille de $10 \times 10 \times 5$.

Pour étudier les propriétés vibrationnelles on a d'utilisé la méthode PP-PW implémenté dans le code abinit [34, 35] dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [30-33] et le pseudopotentiel choisi est à norme conservée de Troulier-Martins [70].

Pour l'intégration dans la zone de Brillouin nous avons utilisé la méthode des points spéciaux de Monkhorst et Pack [73], et l'énergie de coupure est de 80 Ry pour calculer les spectres des phonons.

Les configurations électroniques de valence des atomes constituant les composés étudiés sont :

-Li ($2s^1$)

-Be ($2s^2$)

-P ($3s^23p^3$)

-Mg ($3s^2$)

-Zn ($3d^{10}4s^2$)

-As ($3d^{10}5s^2$)

3.2 Propriétés structurales du composé LiBeP

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électronique, optique, vibrationnelle.....).

LiBeP est un semiconducteur de la famille $A^I B^{II} C^V$ (Nowotny-Juza) [22, 23] synthétisé et caractérisé par El-Maslout et al. [28, 29], il se cristallise à la pression nulle dans la structure tétragonale type Cu_2Sb de groupe d'espace (P_4/nmm).

Pour étudier la stabilité structurale de ce composé ainsi que la prédiction des transitions de phase possibles, on a considéré six phases candidates; la phase tétragonale (Cu_2Sb), deux phases cubiques (α -AgMgAs et β -AgMgAs), une phase orthorhombique (MgSrSi) et deux phases hexagonales (de type (LiGaGe) et de type (Ni_2In)) pour lesquelles, l'énergie en fonction de volume a été calculée. La même procédure est suivie pour les autres semiconducteurs étudiés dans cette thèse; LiMgX et LiZnX avec X= P et As (voir section 3-6).

Le calcul de l'énergie totale est faite par l'optimisation des paramètres de réseau. Pour la structure cubique (type AgMgAs), il y a seulement un seul paramètre libre a , car les positions des atomes sont déterminées en fonction de a . Pour les structures tétragonale et hexagonale on a optimisé le rapport c/a , et pour la structure orthorhombique on a

encore optimisé le rapport b/a . Les forces qui agissent sur les atomes dans les différentes structures sont minimisées et leurs positions d'équilibres obtenues sont données dans le tableau 3.1 et comparées avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Les paramètres structuraux sont déterminés par l'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [74] écrite sous cette forme :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left(V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right) + \frac{B}{B'} (V - V_0), \quad (3.1)$$

avec

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

Et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2}$$

B' est la première dérivée de B par rapport à la pression.

La figure 3.1 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé LiBeP dans ces différentes phases citées précédemment.

Cette figure indique clairement que la phase la plus stable est la structure tétragonale (type Cu_2Sb), c'est en bon accord avec les résultats observés par El-Maslout et al. [28, 29] d'une part et d'autre part elle montre que sous l'effet de la pression qu'il y a une possibilité de transition de phase (l'existence d'une tangente commune entre les courbes) de Cu_2Sb vers MgSrSi puis vers LiGaGe.

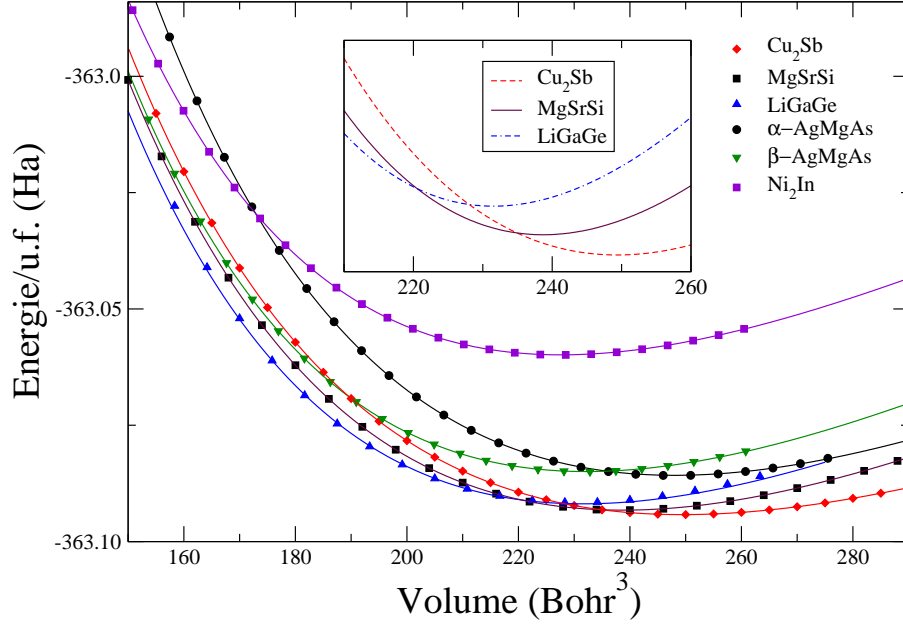


FIGURE 3.1: Énergie en fonction du volume de LiBeP dans ses phases : tétragonale (P4/nmm), orthorhombique (Pnma), hexagonale (P6₃mc), cubique (F-43m) et hexagonale (P6₃mmc).

Pour déterminer les pressions de transitions des phases possibles, nous avons tracé dans la figure 3.2 l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque phase. A la pression 2,954 GPa il y aura une transition de phase $\text{Cu}_2\text{sb} \rightarrow \text{MgSrSi}$ et une deuxième transition de phase $\text{MgSrSi} \rightarrow \text{LiGaGe}$ à la pression 6,65 GPa. La variation du volume en fonction de la pression dans les trois phases est montrée dans la figure 3.3.

Les valeurs calculées du module de compression B montrent une croissance dans la séquence suivante : $\text{Cu}_2\text{Sb} \rightarrow \text{MgSrSi} \rightarrow \text{LiGaGe}$ (voir le tableau 3.1).

D'après le tableau 3.1 qui illustre les paramètres structuraux de LiBeP dans les trois phases possibles, les paramètres de maille sont en bon accord avec ceux calculés pour la phase MgSrSi [25] et la phase polaire LiGaGe [24], pour la phase la plus stable Cu_2Sb on a inscrit une différence de 2% et 2,6% dans les valeurs des paramètres a et c , respectivement, avec celles mesurés par El-Maslout et al. [29]

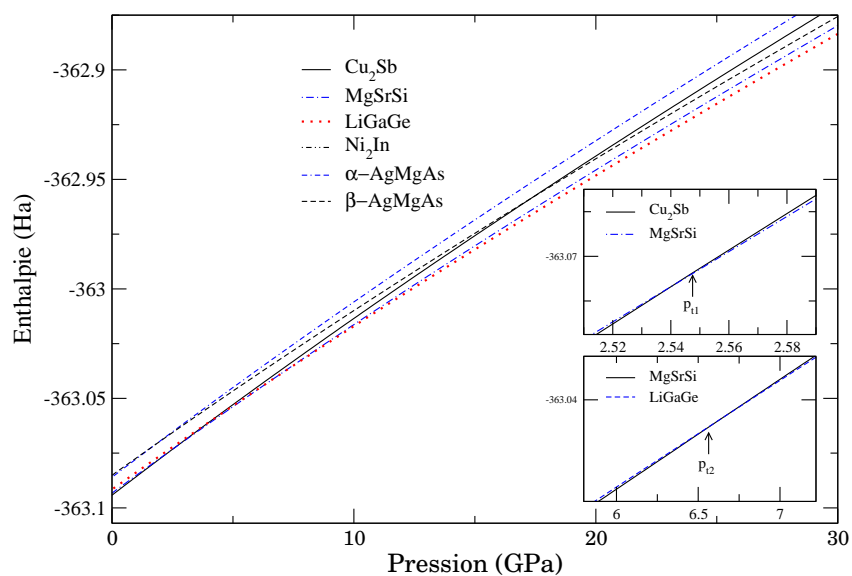


FIGURE 3.2: Enthalpie en fonction de la pression pour les phases de LiBeP.

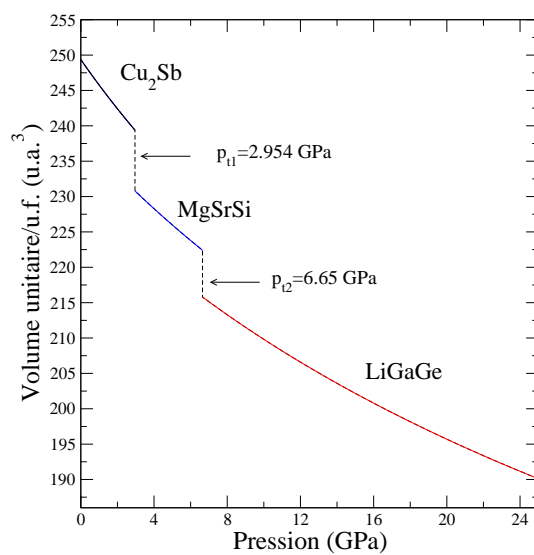
FIGURE 3.3: Volume en fonction de la pression pour les structures Cu_2Sb , MgSrSi et LiGaGe .

TABLE 3.1: Les paramètres structuraux de la phase tétragonale (Cu_2Sb), la phase orthorhombique (MgSrSi) et la phase hexagonale (LiGaGe).

	Cu_2Sb		MgSrSi		LiGaGe	
	Calc.	Expt.	Calc.	Autres	Calc.	Autres
a (Å)	3,546	3,617 ¹	6,14	6,09 ²	3,663	3,634 ³
b (Å)			3,589	3,56 ²		
c (Å)	5,877	6,032 ¹	6,415	6,38 ²	5,882	5,833 ³
B (GPa)	66,81		82,65		87,90	
B'	3,84		3,71		3,76	
x_{Li}			0,0154	0,016 ²		
z_{Li}	0,350	0,341 ¹	0,676	0,676 ²		
x_{Be}			0,145	0,145 ²		
z_{Be}			0,070	0,070 ²	0,3016	0,295 ³
x_P			0,281	0,279 ²		
z_P	0,779	0,781 ¹	0,390	0,390 ²	0,691	0,686 ³

¹ Ref. [29], ² Refs. [25, 75], ³ Ref. [24].

3.3 Propriétés électroniques de LiBeP dans les phases tétragonale, hexagonale et orthorhombique

Les propriétés électroniques des semiconducteurs sont déterminées essentiellement à partir du calcul de la structure de bande et la densité d'états électronique ainsi de la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite "gap d'énergie".

La figure 3.4 présente les structures de bandes des trois phases avec les densités d'états correspondantes, notre calcul obtenu par l'approximation LDA, indique que le composé LiBeP est un semiconducteur indirect dans toutes les phases étudiées, avec un maximum de la bande de valence au point Γ et un minimum de la bande de conduction au point Z dans la structure tétragonale (Cu_2Sb) et au point M dans la structure hexagonale (LiGaGe), la structure orthorhombique (MgSrSi) possède un gap indirect suivant la ligne Δ (la direction $\Gamma - Y$).

TABLE 3.2: Gap d'énergie (eV) de LiBeP dans la phase tétragonale (type- Cu_2Sb), dans la phase orthorhombique (type- MgSrSi) et dans la phase hexagonale (type- LiGaGe).

Cu_2Sb	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-Z}$	$E_{\Gamma-M}$	
	1,65	1,07	1,53	
MgSrSi	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-\Delta}$	$E_{\Gamma-T}$	$E_{\Gamma-X}$
	2,02	1,22,1,18 ¹	1,24	1,70
LiGaGe	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-M}$	$E_{\Gamma-K}$	$E_{\Gamma-A}$
	1,72	1,51, 1,51 ²	2,23	2,50

¹ Ref. [25, 75], ² Ref.[20].

Les valeurs des gaps d'énergie calculées sont récapitulées dans le tableau 3.2, pour la structure LiGaGe nous avons trouvé la même valeur du gap calculée par la méthode du pseudopotentiel [24] et une valeur très proche pour MgSrSi [25]. Ces résultats donnent plus

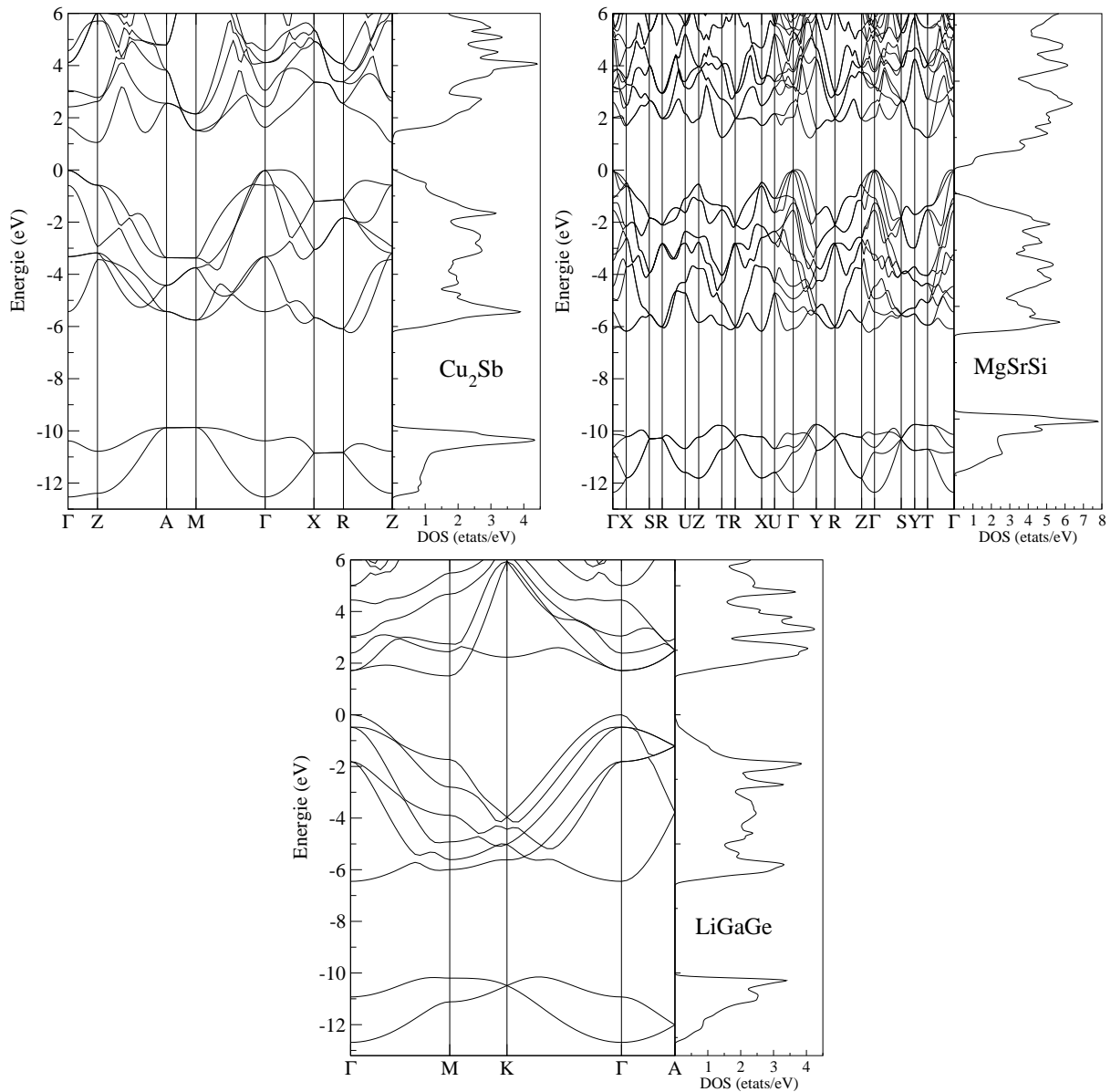


FIGURE 3.4: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de LiBeP dans ses phases : Cu₂Sb, Mgsrsi et LiGaGe.

de fiabilité de notre calcul. La prédiction du variation des gaps d'énergie en fonction de la pression est faite pour savoir s'il-y-a un changement de la nature du gap qui conduit à son tour à une autre transition de phase.

L'étude de la variation des valeurs des gaps d'énergie direct et indirect en fonction

de la pression dans les trois phases est faite en quelques points de haute symétrie, les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.5. Dans les deux structures Cu_2Sb et MgSrSi la variation des gaps en fonction de la pression est linéaire par contre dans la phase LiGaGe est non linéaire et montre une décroissance brusque des gaps à partir la pression 16 GPa et en plus un croisement de la courbe $\Gamma - M$ avec $\Gamma - \Gamma$ à la pression 19,75 GPa, qui indique un changement de la nature du gap dans LiBeP du gap indirect $E_{\Gamma-M}$ au gap direct $E_{\Gamma-\Gamma} = 1,18$ eV, mais la structure du matériau reste la même.

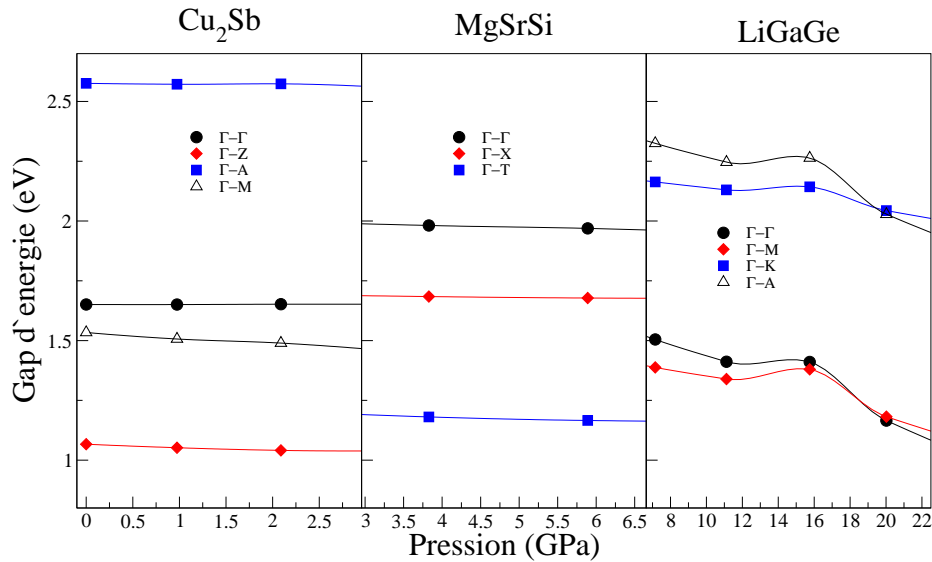


FIGURE 3.5: Dépendance du gap avec la pression dans LiBeP .

Les densités d'états partielles (PDOS) calculées sont présentées dans la figure 3.6 et qui montrent que les bandes d'énergies de LiBeP dans ses trois phases sont décomposées en trois régions, la première région des plus basses énergies est dominée par les états s de l'atome P, la deuxième région ; les hautes bandes de valence sont dominées essentiellement par les états p des atomes Be et P avec une petite contribution des états s de l'atome Be et les plus hautes bandes de valence sont dominées par les états p de l'atome P, la dernière région qui contient les bandes de conduction, est un mélange des états p et d de tous les atomes, avec une contribution majoritaire des états d de l'atome P.

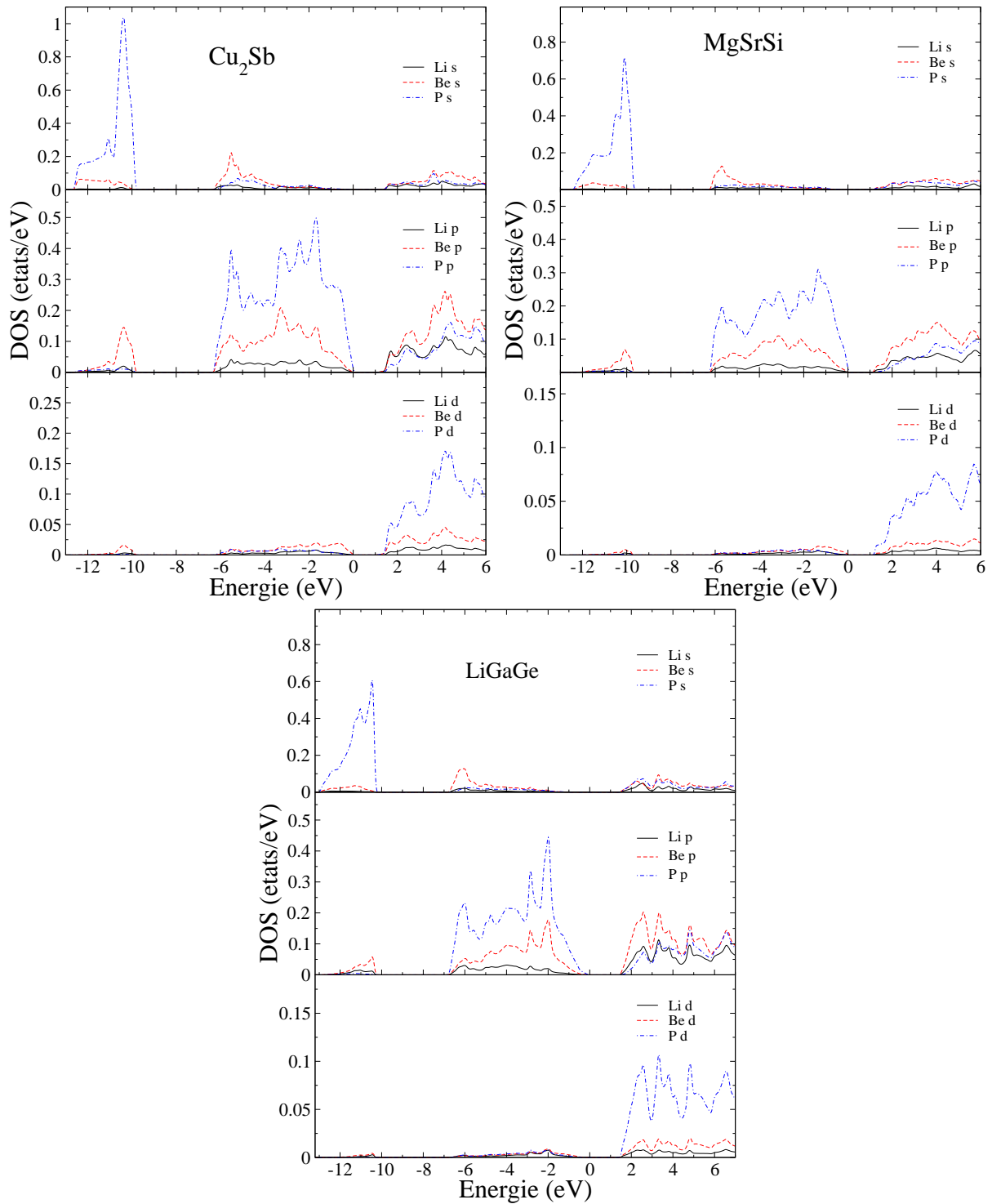


FIGURE 3.6: Les densités d'états partielles de LiBeP dans ses phases : Cu_2Sb , MgSrSi et LiGaGe .

3.4 Propriétés optiques de LiBeP dans les phases tétragonale, hexagonale et orthorhombique

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la réflexion, la transmission..., qui s'avèrent être des puissants outils dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux, pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$.

Le tenseur diélectrique dans le cas d'un semiconducteur et précisément sa partie imaginaire, décrit le processus de la conduction électronique par l'excitation d'un électron de l'état occupé dans la bande de valence vers un état inoccupé dans la bande de conduction grâce à l'énergie d'un photon qui doit être comparable à l'énergie du gap, ce processus est appelé la transition interbande.

L'expression de la partie imaginaire des éléments du tenseur diélectrique est donnée par :

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f | p_\alpha | i \rangle \langle i | p_\beta | f \rangle \times W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k, \quad (3.2)$$

avec $\langle f | P_\alpha | i \rangle$ et $\langle i | P_\beta | f \rangle$ sont les éléments de matrice dipolaire correspondante au direction α et β , respectivement, d'un cristal (X,Y et Z), i est l'état initial et f est l'état final. W_n est la distribution de Fermi de la n^{me} état et E_n est l'énergie correspondante d'un électron.

Pour déduire la partie réelle on utilise la transformation de Kramers–Kronig [76]

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'.$$

Puisque les spectres optiques sont fortement liés au nombre de points utilisé dans l'intégration, nécessite dans le calcul une maille plus dense ; $32 \times 32 \times 19$, $18 \times 36 \times 18$

et $33 \times 33 \times 17$ points pour Cu_2Sb , MgSrSi et LiGaGe , respectivement.

Les deux structures tétragonale (Cu_2Sb) et hexagonale (LiGaGe) possèdent deux composantes non nulle du tenseur diélectrique, une composante perpendiculaire à l'axe Z parallèle au champ électrique noté ε^{zz} et deux composantes égales perpendiculaires à cet axe (ε^{xx} et ε^{yy}). Les propriétés optiques dans la structure orthorhombique (MgSrSi) sont caractérisées par trois composantes différentes non nulles.

Les spectres des parties réelle et imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans ses trois phases sont montrés dans la figure 3.7.

Pour analyser les spectres optiques calculés et déterminer les origines des différents pics et des épaules, 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 (voir les figures 3.8, 3.9 et 3.10), puis on calcul l'énergie de transition $E(k) = E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k)$ suivant les lignes de hautes symétries.

La numérotation des bandes est à partir des (hautes) basses bandes de (valences) conduction.

Pour la phase Cu_2Sb les spectres optiques sont montrés dans la figure 3.8, le seuil d'absorption est de 1,65 eV due au transition $v_1 \rightarrow c_1$ au centre de la zone de Brillouin, juste après le seuil d'absorption ε_2^{zz} augmente plus que ε_2^{xx} et due toujours au transition $v_1 \rightarrow c_1$. Dans l'intervalle d'énergie 3–4 eV ε_2^{xx} montre un épaule spectral originaire de la transition $v_1 \rightarrow c_1$ suivant les lignes $Z - A$ et $\Gamma - M$ et aussi de la transition $v_1 \rightarrow c_3$ suivant $\Gamma - Z$ et $\Gamma - X$.

Les pics majeurs dans ε_2^{xx} et ε_2^{zz} sont dans l'intervalle 4,5–5,5 eV, généralement sont causés par des transitions des électrons dans les deux hautes bandes de valence vers les trois premières bandes de conduction, plus de détail est donné dans les tableaux (3.3 et 3.4).

TABLE 3.3: Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour Cu_2Sb .

Position des pics (eV)	Transition interbandes	Direction	Énergie (eV)
1,65	$v_1 \rightarrow c_1$	Γ	1,65
3,99	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R	3,72
	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	3,13
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	4,00
4,31	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X-R	4,31
	$v_1 \rightarrow c_3$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	4,33
	$v_3 \rightarrow c_1$	R, Z-A, M- Γ -X, R-Z	4,38
4,50	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X-R	4,46
	$v_1 \rightarrow c_4$	M- Γ -X-R-Z	4,50
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R	4,64
4,83	$v_1 \rightarrow c_3$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	5,05
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R	4,84
	$v_3 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R	5,02
	$v_4 \rightarrow c_1$	Γ , Z-A, X-R-Z	4,76

 TABLE 3.4: Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour Cu_2Sb .

Position des pics (eV)	Transition interbandes	Direction	Énergie (eV)
1,65	$v_1 \rightarrow c_1$	Γ	1,65
3,99	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R	3,94
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	3,99
4,29	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X-R	4,31
	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	4,18
	$v_3 \rightarrow c_1$	R, Z-A, M- Γ -X, R-Z	4,29
4,91	$v_1 \rightarrow c_3$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	4,97
	$v_2 \rightarrow c_2$	M, Z-A, M- Γ -X, R-Z	5,12
5,56	$v_1 \rightarrow c_3$	Z-A-M- Γ -X-R	5,56
	$v_2 \rightarrow c_3$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	5,57
	$v_2 \rightarrow c_4$	A-M- Γ -X-R-Z	5,54
	$v_3 \rightarrow c_2$	Z, A-M- Γ -X-R-Z	5,84
	$v_4 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X-R	5,97
6,76	$v_1 \rightarrow c_4$	Z-A-M- Γ	6,76

La partie imaginaire du tenseur diélectrique dans les trois directions (x,y,z) de la phase MgSrSi avec la contribution de chaque paire (valence-conduction) est présentée dans la figure 3.9, à basse énergie ε_2^{xx} et ε_2^{zz} sont presque similaire, l'énergie du gap $E_{\Gamma-\Gamma}$ (voir le tableau 3.2) correspond aux transitions $v_1 \rightarrow c_{1,2}$, par ailleurs on note une anisotropie dans le seuil d'absorption entre ε_2^{xx} , ε_2^{zz} et ε_2^{yy} avec une différence d'énergie d'absorption de 0,05 eV et le pic majeur est suivant la direction (010) à l'énergie 4,55 eV.

Dans l'intervalle d'énergie 4–6 eV (le spectre visible) on voit clairement l'anisotropie entre ε_2^{xx} et ε_2^{zz} .

Les positions des pics et les énergies des transitions interbandes correspondantes, ainsi que leurs positions dans la zone de Brillouin sont représentées dans les tableaux 3.5, 3.6 et 3.7.

Dans la phase LiGaGe, le seuil d'absorption correspondant à l'énergie du plus petit gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ due à la transition $v_1 \rightarrow c_1$ au point Γ , les spectres optiques de cette phase sont montrés dans la figure 3.10 avec les détails dans les tableaux 3.8 et 3.9. Ces spectres montrent une grande similarité avec celles des composés cubiques de la même famille [78, 79].

La contribution essentielle dans la formation des pics est fortement due aux transitions interbandes de la dernière bande de valence (v_1) vers les premières bandes de conduction (c_1 et c_2). Deux grands pics dans ε_2^{xx} et ε_2^{zz} , un premier suivant l'axe x à l'énergie 4,23 eV originaire de la transition $v_1 \rightarrow c_2$, et le deuxième suivant l'axe z à l'énergie 4,09 eV originaire de la transition $v_1 \rightarrow c_1$. Un autre pic dans ε_2^{xx} à l'énergie 5,34 eV est due au transition $v_1 \rightarrow c_3$ et $v_3 \rightarrow c_1$ suivant les directions $M-K-\Gamma$ et $\Gamma-M, K-\Gamma$, respectivement.

L'effet de la pression sur $\varepsilon_1(0)$ pour les trois phases est montré dans la figure 3.11. Pour Cu_2Sb et $MgSrSi$ sa variation est linéaire, pour LiGaGe $\varepsilon_1(0)$ augmente en fonction de la pression à partir 16 GPa. Ces résultats sont conformes au variation des gaps d'énergies avec la pression (voir figure 3.5).

L'interaction du rayonnement électromagnétique (exemple la lumière) avec les corps solides se traduit par des phénomènes de réflexion, d'absorption et de diffusion. En particulier, une fraction spectral de flux lumineux peut être absorbée par le matériau, les processus d'absorption sont décrits de façon phénoménologique par le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

$$\alpha_{aa}(\omega) = \frac{2\omega}{c} \left(\frac{-Re[\varepsilon(\omega)_{aa}] + |\varepsilon(\omega)_{aa}|}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.3)$$

Le coefficient d'absorption de LiBeP dans les trois phases est montré dans la figure 3.12,

TABLE 3.5: Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour MgSrSi.

Position des pics (eV)	Transition interbandes	Direction	Énergie (eV)
2,02	$v_1 \rightarrow c_1, v_2 \rightarrow c_1$	Γ	2,16
2,87	$v_1 \rightarrow c_1$	X-S, U-Z-T-R-X-U, Γ -Y-R-Z, Γ -S, Y-T	2,93
3,44	$v_1 \rightarrow c_2$	X-S, R-U, Z-T-R-X, Γ -Y-R-Z- Γ -S-Y, T- Γ	3,44
	$v_2 \rightarrow c_1$	X-S, R-U, Z-T-R-X, Γ -Y-R-Z- Γ -S-Y	3,44
4,09	$v_1 \rightarrow c_2$	R, T, X-S-R, R-U-Z, R-X-U- Γ -Y-R-Z- Γ -S-Y, T- Γ	3,82
	$v_1 \rightarrow c_4$	R, T, X-S, R-U-Z, R-X-U- Γ -Y-R-Z- Γ -S-Y	4,08
	$v_1 \rightarrow c_5$	X-S, R-X-U- Γ -Y, Z- Γ , T- Γ	4,24
	$v_2 \rightarrow c_3, v_2 \rightarrow c_4$	R, T, X-S, R-U-Z, R-X-U- Γ -Y, R-Z- Γ -S, T- Γ	4,14, 4,15
4,78	$v_1 \rightarrow c_5$		4,65
	$v_1 \rightarrow c_6$	X-S-R, R-U, Z-T-R-X, Γ -Y-R-Z, Γ -S, T- Γ	4,96
	$v_2 \rightarrow c_5$		4,88
	$v_2 \rightarrow c_6$		5,08

 TABLE 3.6: Les transitions optiques dans ε_2^{yy} pour MgSrSi.

Position des pics (eV)	Transition interbandes	Direction	Énergie (eV)
2,08	$v_1 \rightarrow c_1, v_2 \rightarrow c_1$	Γ	2,21
2,81	$v_1 \rightarrow c_1$		2,80
	$v_2 \rightarrow c_1$	X-S, U-Z-T-R-X-U- Γ -Y, R-Z, Γ -S, Y-T	2,69
	$v_3 \rightarrow c_1$		2,90
3,36	$v_1 \rightarrow c_2$	U, X-S, Z-T-R-X, Y-R-Z, Γ -S-Y, T- Γ	3,35
3,60	$v_1 \rightarrow c_2$	X-S, R-U, Z-T-R-X, Γ -Y-R-Z, Γ -S-Y-T- Γ	3,35
4,17	$v_1 \rightarrow c_3, v_1 \rightarrow c_4$	X-S, R-U-Z-T-R-X-U- Γ -Y-R-Z- Γ -S-Y-T- Γ	4,00, 3,95
4,33	$v_3 \rightarrow c_3, v_4 \rightarrow c_4$	X-S-R-U-Z-T, X-U, Γ -Y-R-Z- Γ -S-Y-T- Γ	4,326, 4,35
	$v_3 \rightarrow c_4$	X-S-R-U-Z-T, X-U, Γ -Y-R-Z- Γ -S-Y-T	4,35
	$v_5 \rightarrow c_2$	X-S-R, Z-T, Γ -Y, Γ -S-Y	4,34
4,55	$v_1 \rightarrow c_6$	Y, Z, X-S, T-R-X, Γ -Y-R-Z, Γ -S, T- Γ	4,61
	$v_1 \rightarrow c_7$	Z, X-S, R-X-U- Γ -Y, Γ -S, T- Γ	4,53
	$v_5 \rightarrow c_1$	S, X-S, R-X-U- Γ -Y, Γ -S, T- Γ	4,77

 TABLE 3.7: Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour MgSrSi.

Position des pics (eV)	Transition interbandes	Direction	Énergie (eV)
2,03	$v_1 \rightarrow c_1$	Γ	2,14
2,74	$v_1 \rightarrow c_1, v_1 \rightarrow c_2$	X-S, U-Z-T-R-X-U- Γ -Y, R-Z, Γ -S, Y-T- Γ	2,77, 2,66
3,36	$v_2 \rightarrow c_1$	X-S, R-U, Z-T-R-X, T-Y-R-Z, Γ -S-Y, T- Γ	3,35
	$v_1 \rightarrow c_2$	U, Y, X-S, Z-T-R-X, Y-R-Z, Γ -S, Y-T- Γ	3,30
	$v_1 \rightarrow c_3$	U, Y, X-S, Z-T-R-X, Y-R-Z, Γ -S	2,29
3,99	$v_1 \rightarrow c_3$	X-S, R-X-U- Γ -Y, Z- Γ , T- Γ	3,73
	$v_1 \rightarrow c_4$	R, X-S, R-U-T-R-X-U- Γ -Y-R-Z- Γ -S, T- Γ	4,08
	$v_2 \rightarrow c_2$	X-S-R-U, Z-T-R, Γ -Y-R, Γ -S-Y	3,90
	$v_2 \rightarrow c_3$	X-S-R-U-Z, T-R-X-U, Γ -Y-R-Z- Γ -S, T- Γ	4,03
4,39	$v_1 \rightarrow c_5$	X-S, T-R-X-U- Γ -Y, R-Z- Γ -S, T- Γ	4,61
	$v_1 \rightarrow c_6$	X-S, R-X-U- Γ -Y, R-Z- Γ -S, T- Γ	4,53
	$v_3 \rightarrow c_3, v_5 \rightarrow c_3$	X-S-R-U, Z-T, Γ -Y-R-Z, Γ -S-Y-T	4,45, 4,40
5,10	$v_2 \rightarrow c_4$	R-U, T-Y-R, Γ -S-Y-T	4,94
	$v_2 \rightarrow c_5, v_2 \rightarrow c_6$	X-S-R-U, Z-T-R-X, Γ -Y-R-Z, Γ -S, T- Γ	5,37

TABLE 3.8: Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour LiGaGe.

Position des pics (eV)	Transition interbandes	Direction	Énergie (eV)
1,72	$v_1 \rightarrow c_1$	Γ	1,72
4,23	$v_1 \rightarrow c_1$	M-K- Γ	4,11
	$v_1 \rightarrow c_2$	M, Γ -M, K- Γ	4,21
	$v_2 \rightarrow c_1$	M, K- Γ	4,29
	$v_2 \rightarrow c_2$	Γ -M, K- Γ	4,32
4,88	$v_1 \rightarrow c_3$	M-K- Γ	5,17
5,34	$v_1 \rightarrow c_3$	M-K- Γ	5,40
	$v_2 \rightarrow c_3$	Γ -M, K- Γ	5,55
	$v_3 \rightarrow c_1$	Γ -M, K- Γ	5,39

TABLE 3.9: Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour LiGaGe.

Position des pics (eV)	Transition interbandes	Direction	Énergie (eV)
1,72	$v_1 \rightarrow c_1$	Γ	1,72
4,09	$v_1 \rightarrow c_1$	M-K- Γ	4,10
	$v_1 \rightarrow c_2$	Γ -M, K- Γ	3,88
4,47	$v_2 \rightarrow c_2$	Γ -M, K- Γ	4,5
5,16	$v_1 \rightarrow c_3$	M-K- Γ	5,15

pour chaque structure les composantes de $\alpha(\omega)$ augmente rapidement avec l'énergie des photons jusqu'à la valeur de 6 eV.

D'après la figure 3.13, α_{zz} -MgSrSi est toujours supérieure à α_{zz} -Cu₂Sb et α_{zz} -LiGaGe. α_{xx} -LiGaGe est plus grande que celle de Cu₂Sb et MgSrSi juste après le seuil d'absorption, mais au voisinage de 2,3 eV α_{xx} -MgSrSi agrandit énormément par rapport à celles des deux autres structures et prend une valeur maximale égale à $35 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ à 3,1 eV.

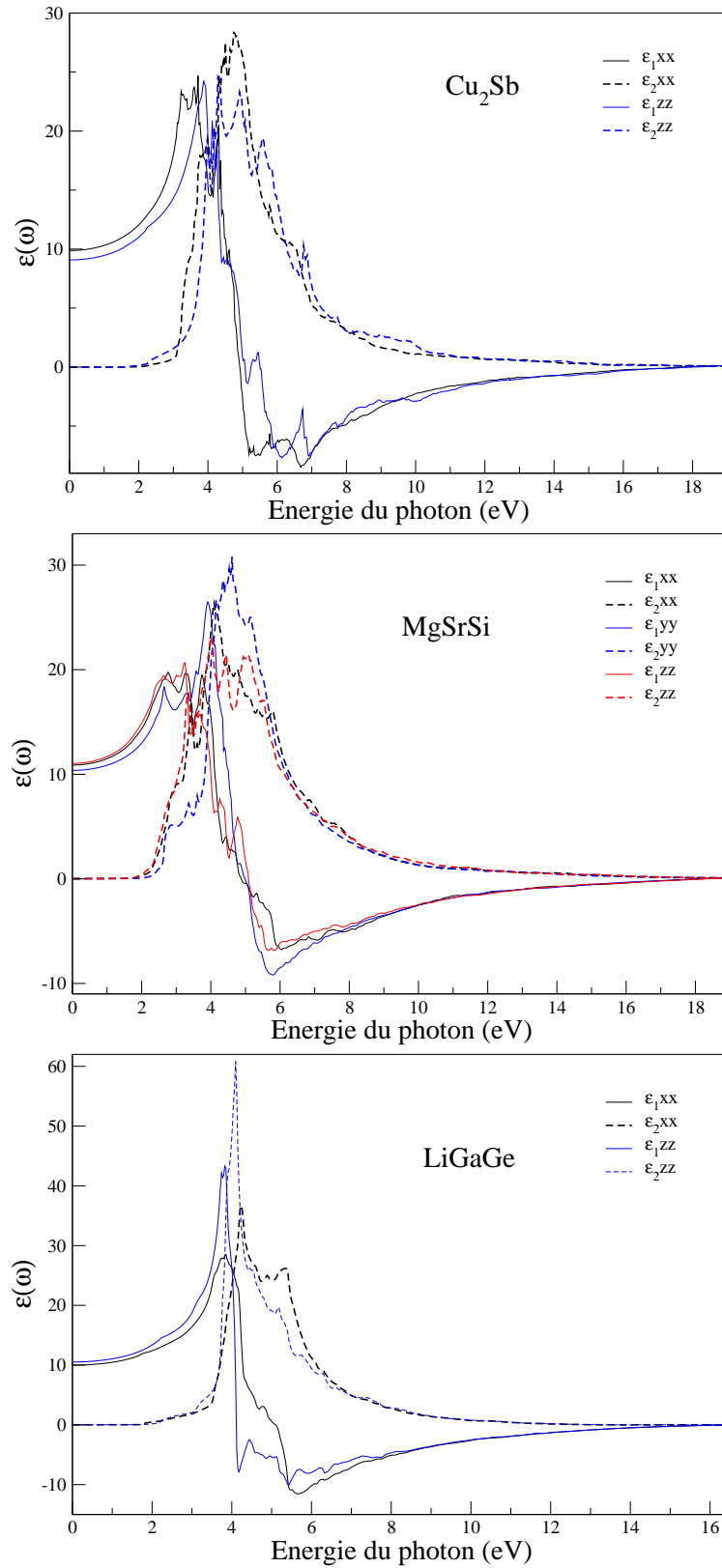


FIGURE 3.7: Les parties réelle et imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans ses phases : Cu_2Sb , MgSrSi et LiGaGe .

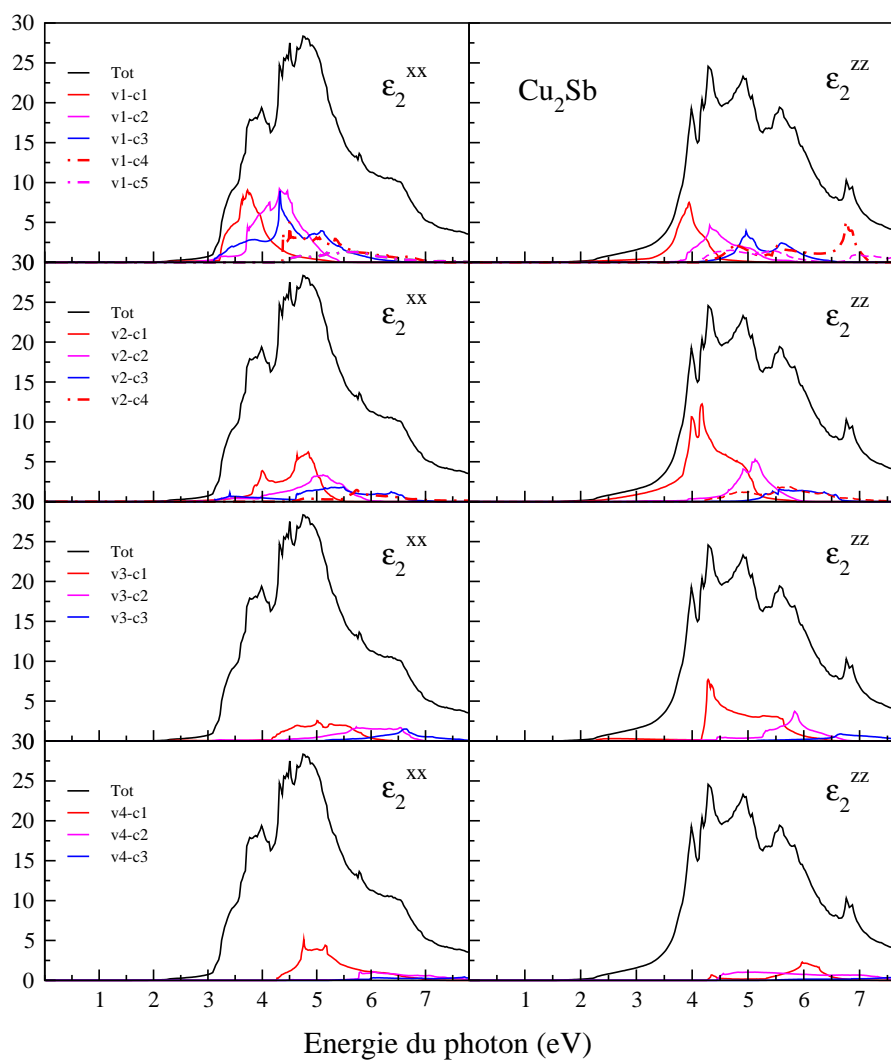


FIGURE 3.8: La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans la phase Cu_2Sb .

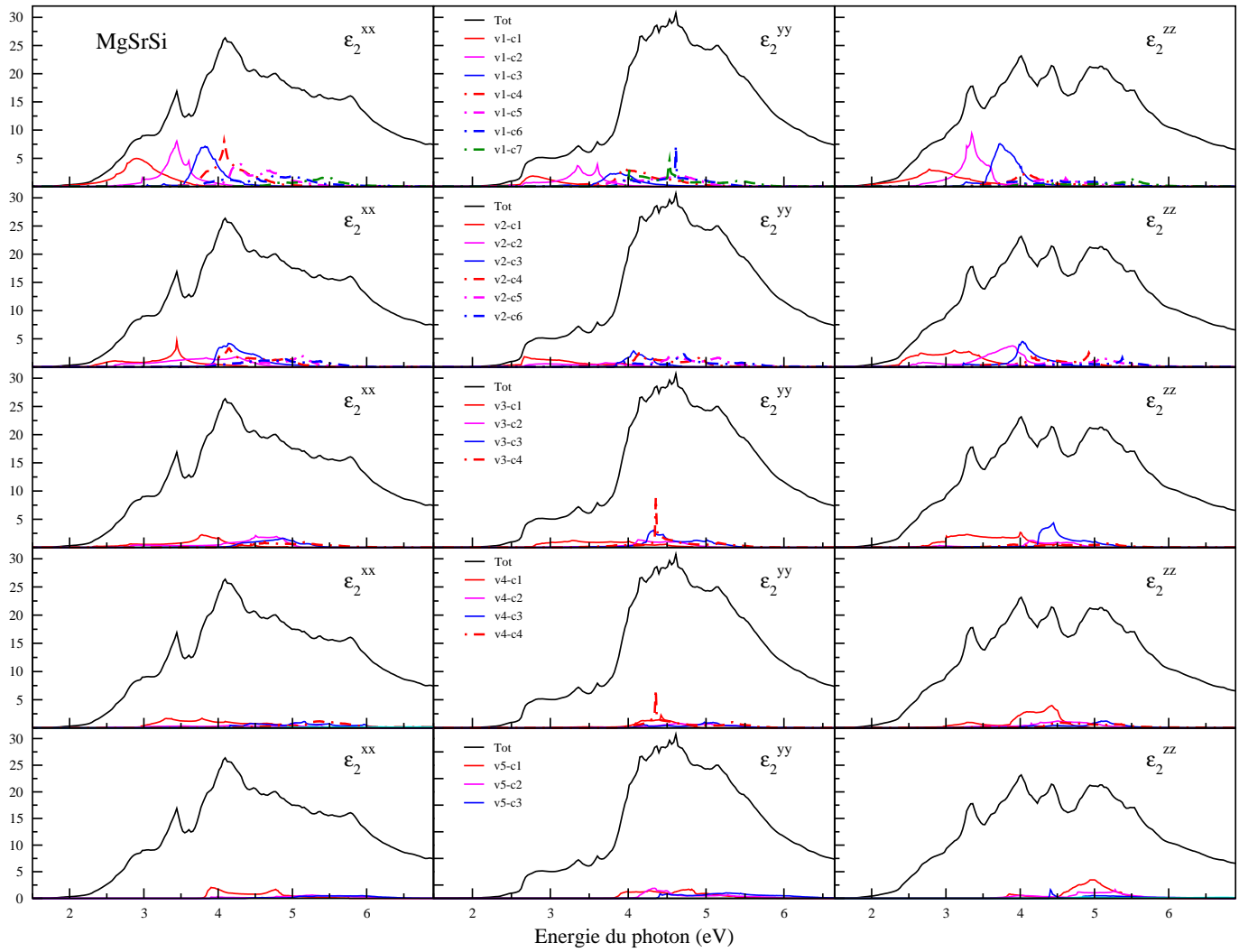


FIGURE 3.9: La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans la phase MgSrSi.

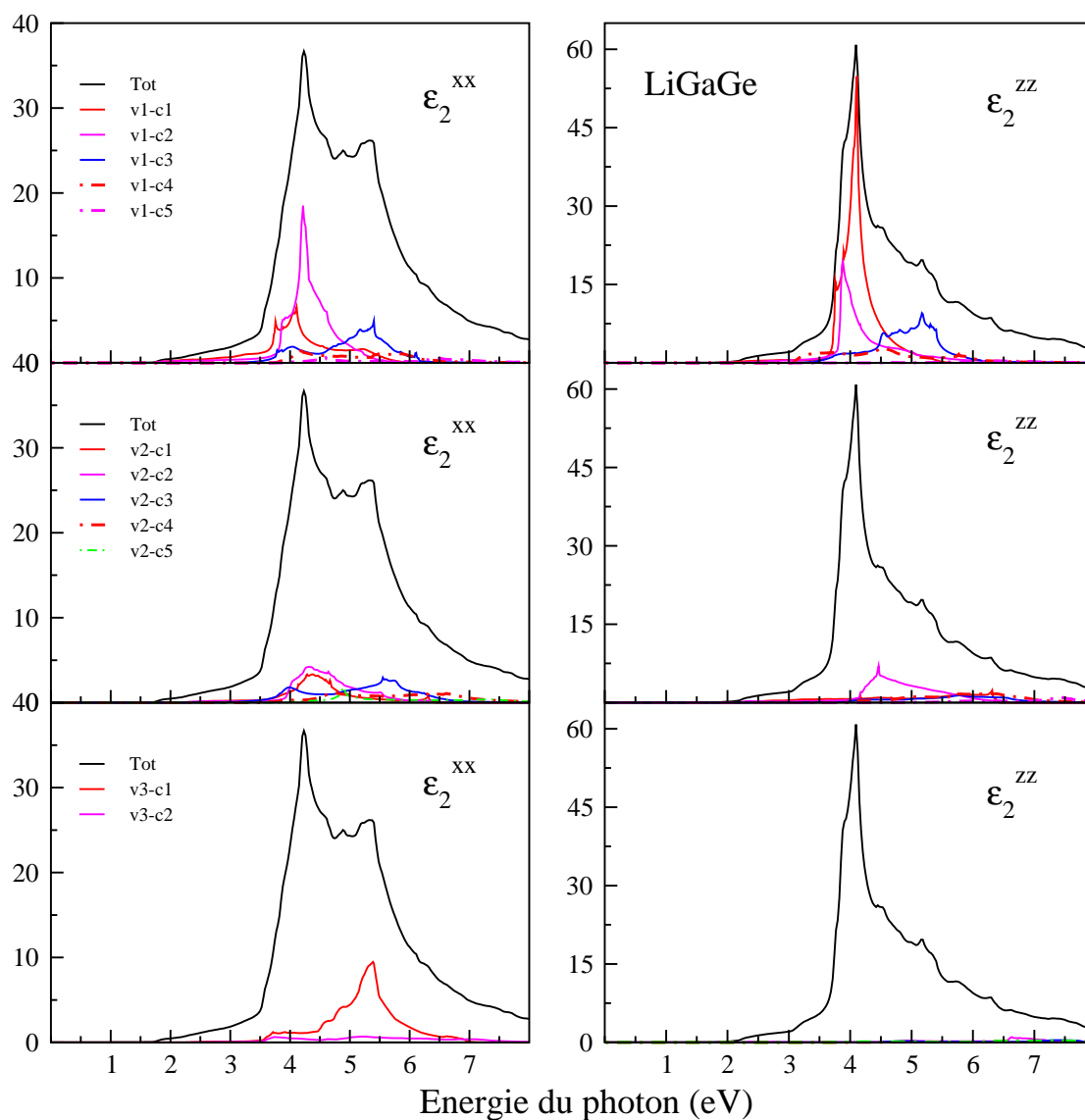


FIGURE 3.10: La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeP dans la phase LiGaGe.

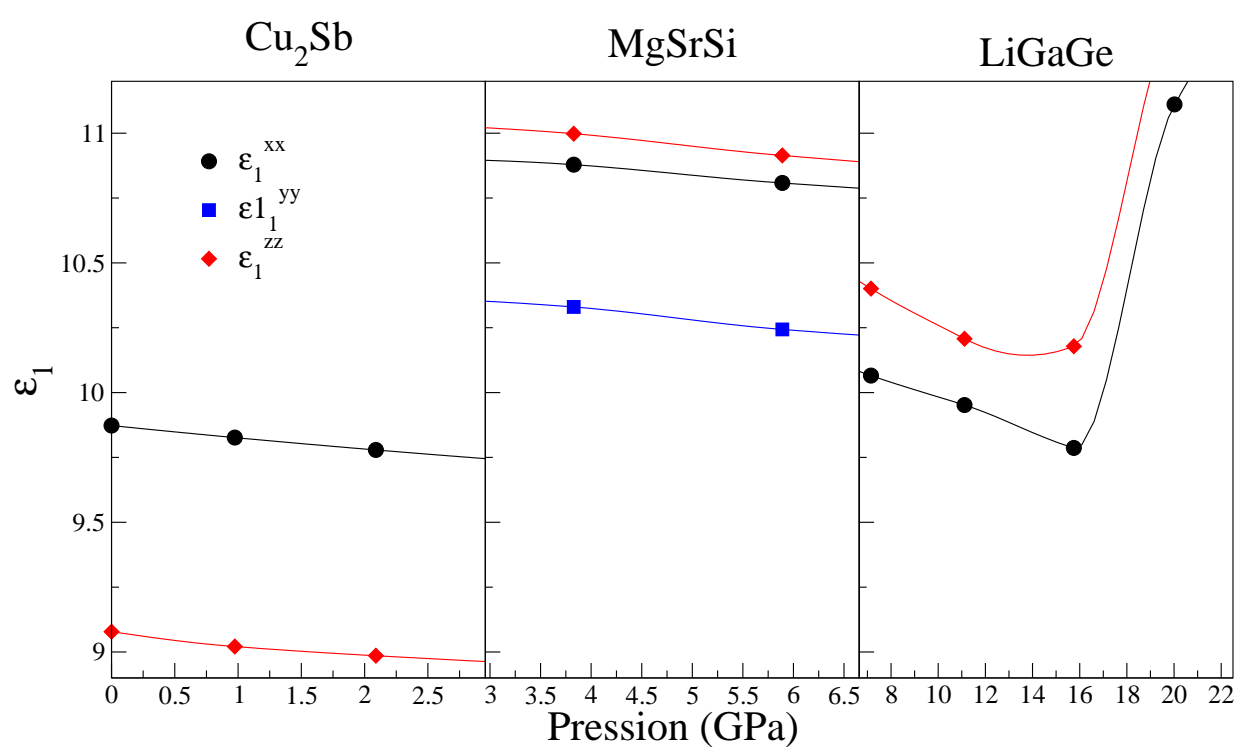


FIGURE 3.11: Dépendance de $\epsilon_1(0)$ avec la pression dans LiBeP.

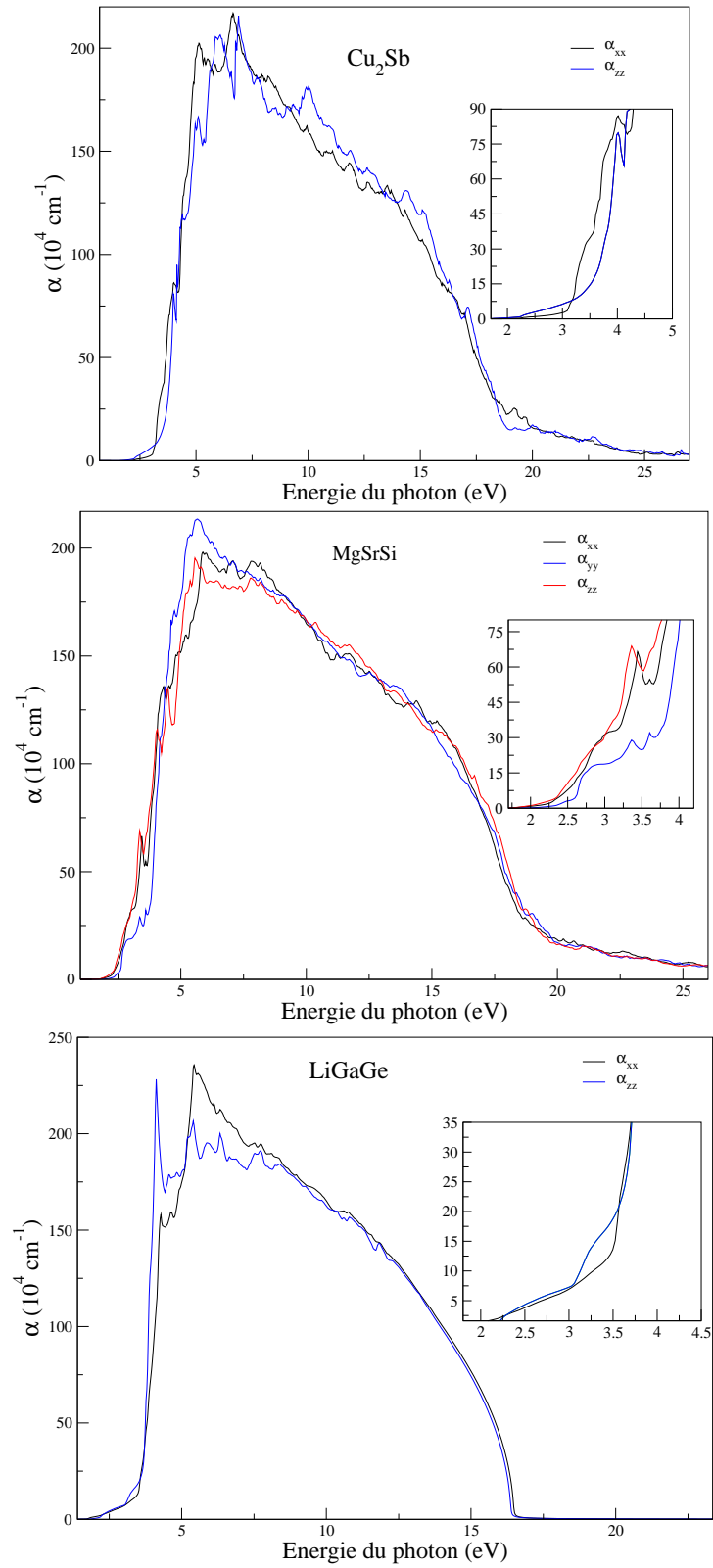


FIGURE 3.12: Spectre d'absorption de LiBeP.

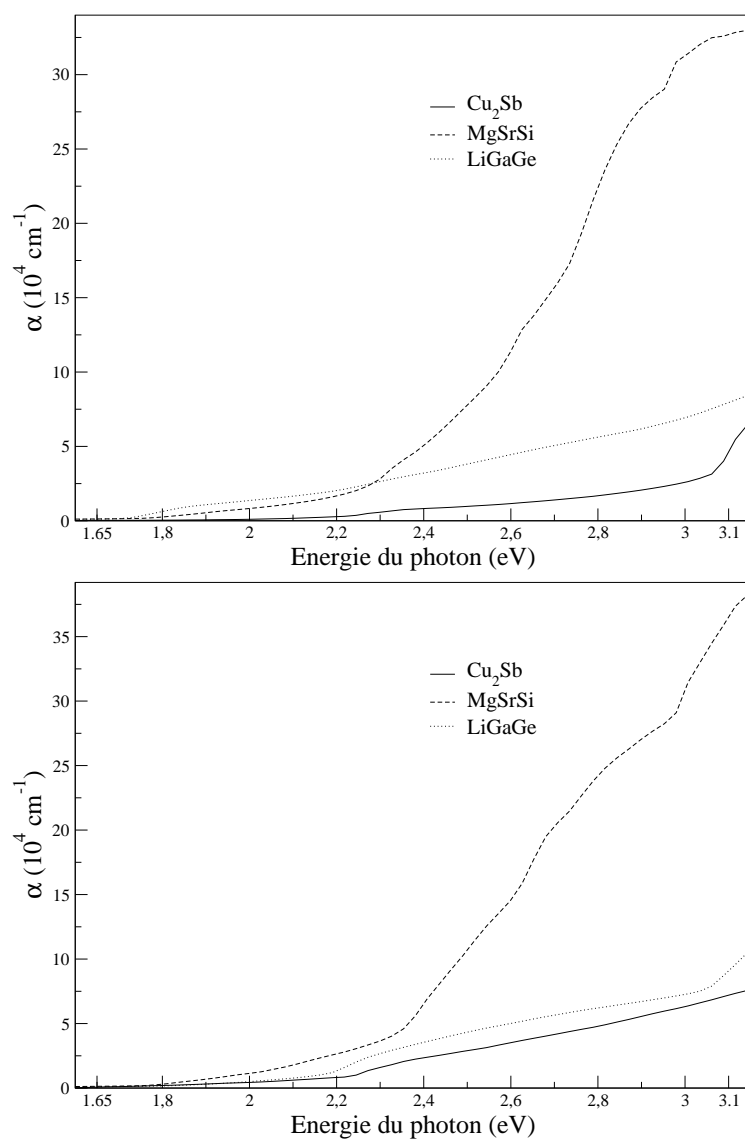


FIGURE 3.13: Comparaison entre les coefficients d'absorption dans les directions x et z des trois structures de LiBeP dans la gamme visible.

3.5 Propriétés vibrationnelles de LiBeP dans les phases tétragonale, hexagonale et orthorhombique

Dans un solide cristallin les atomes sont placés de manière très ordonnée, ce sont les forces interatomique qui leur confrèrent leur arrangement spécifique. Si on déplace légèrement un atome de la position initiale et qu'on le relâche, il se met à osciller, étant donné que cet atome est relié aux autres atomes par les forces électrostatiques, les autres atomes du cristal se mettrons eux aussi à vibrer. Il y aura alors propagation d'une onde de déformation dans le solide, la quantité d'énergie que peut posséder cette vibration cristalline est appelée *phonon*.

Il y a deux types de phonons acoustiques et optiques, les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores, les phonons optiques sont très facilement excités par les ondes lumineuses.

L'analyse des modes propres de vibration dans le cas de LiBeP n'est pas de plus triviale, la théorie des groupes (e.i. utilisant Bilbao Crystallographie Server)[80] permet de classer les modes propres au centre de la zone de Brillouin selon leur symétrie

Avant de calculer les spectres des phonons il faut chercher d'abord les paramètres structuraux des différentes structures étudiés utilisant la méthode du gradient conjugué. Les paramatères structuraux obtenus sont récapitulés dans le tableau 3.10, ils sont en bon accord avec ceux montrés dans le tableau 3.1.

TABLE 3.10: Les paramètres structuraux de LiBeP dans ses trois phases utilisant la méthode PP-PW.

	Cu ₂ Sb	MgSrSi	LiGaGe
a(Å)	3,71	6,17	3,68
b (Å)		3,57	
c (Å)	6,14	6,42	5,92
B (GPa)	59,99	67,29	83,93
B'	4,40	3,26	3,42

3.5.1 Spectres des phonons

La phase tétragonale (Cu₂Sb)

La maille cristalline de la structure Cu₂Sb contient 6 atomes, 18 branches de phonons ; 3 branches acoustiques et 15 branches optiques (voir la figure 3.14). Le spectre vibrationnel associé au centre de la zone de Brillouin donné par la représentation mécanique M .

$$M = 2A_{1g} + 3A_{2u} + B_{1g} + 3E_u + 3E_g,$$

avec les représentations E_u et E_g sont dégénérées, on note aussi que les modes indiqués par u sont infrarouges et ceux indiqués par g sont Raman active.

Les 3 branches acoustiques :

$$\Gamma_{ac} = A_{2u} + E_u \text{ (} A_{2u} \text{+ la dégénérescence de } E_u \text{ c-a-d } 2E_u \text{)}.$$

Les branches optiques :

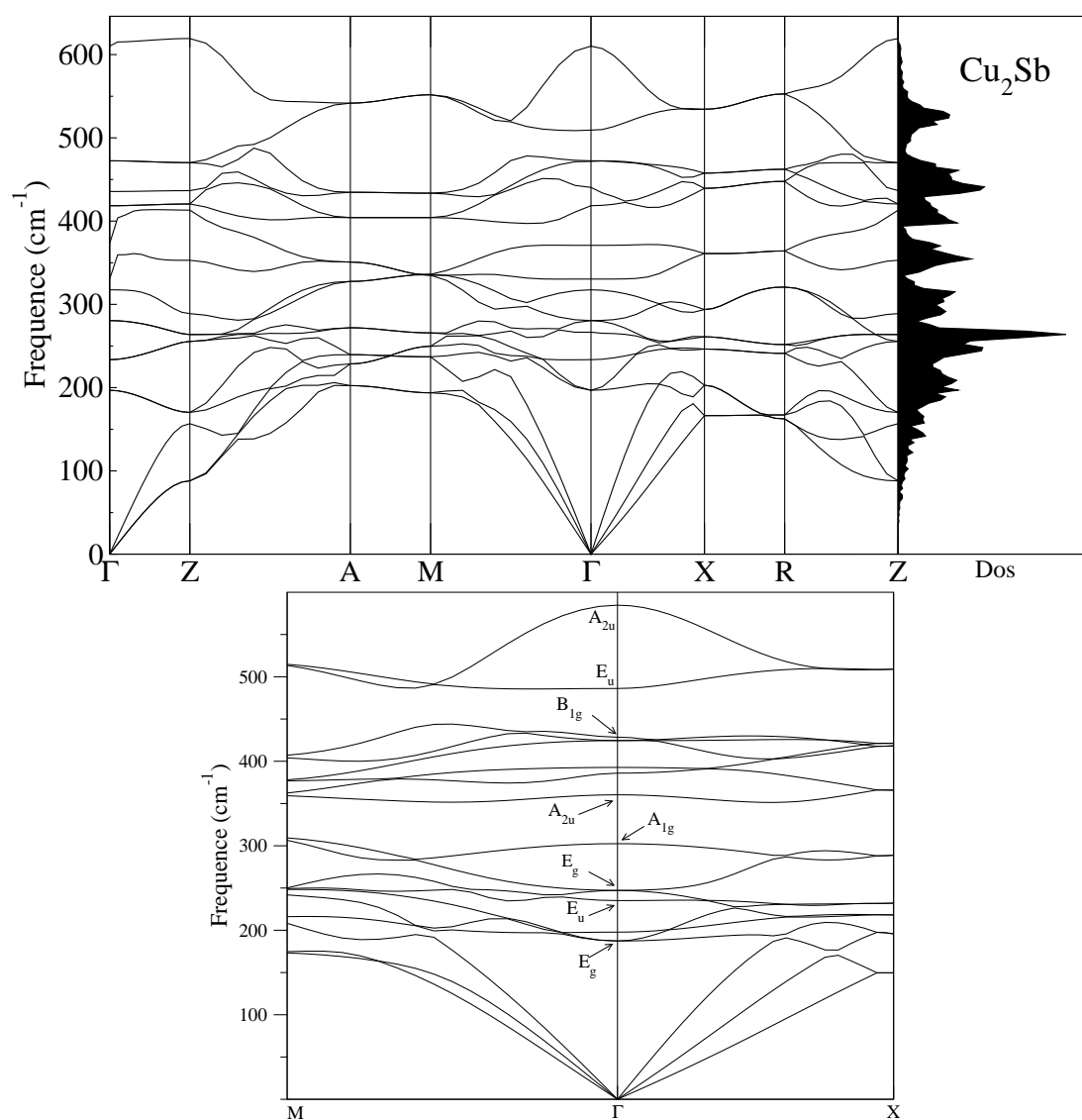
$$\Gamma_{op} = B_{1g} + 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 3E_g$$

décomposés en 6 modes polaires dites infrarouge (2 modes A_{2u} et 4 modes E_u) et 9 modes non-polaires dites Raman active (6 modes E_g , 2 modes A_{1g} et 1 mode B_{1g}).

Le mode infrarouge est due aux mouvements opposés des différents types d'atomes, dans le cas de la structure Cu₂Sb, deux types d'atomes vibre inversement à un troisième (exemple Li et Be vs P), la vibration dans le plan $a - b$ va créer le mode E_u , la vibration selon l'axe c va créer le mode A_{2u} .

TABLE 3.11: Les fréquences des phonons optiques au point Γ de Cu_2Sb .

Représentation	Mode Raman			Mode infrarouge	
	E_g	A_{1g}	B_{1g}	E_u	A_{2u}
Fréquence	187,30	302,50	428,52	197,80	360,36
	247,14	392,71		235,11	584,72
	424,51			385,92	


 FIGURE 3.14: Spectre des phonons de LiBeP dans la phase Cu_2Sb .

Les phonons Raman dues au mouvement opposé de deux atomes de même type (exemple Li–Li), le mode E_g est créé par la vibration de tous les atomes dans le plan $a - b$ et le mode A_{1g} est créé par la vibration des atomes Li et P selon l'axe c et l'atome Be est immobile, le mode silencieux B_{1g} est créé par la vibration selon l'axe c de l'atome Be.

La phase orthorhombique (MgSrSi)

La structure orthorhombique contient 4 molécules c'est à dire 12 atomes équivalent à 36 phonons, la représentation mécanique

$$M = 6A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 6B_{1u} + 6B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 6B_{3u}$$

montre qu'il y a pas des modes dégénérés dans cette structure, avec :

$$\Gamma_{ac} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

$$\text{et } \Gamma_{op} = 6A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 5B_{1u} + 6B_{2g} + 2B_{2u} + 3B_{3g} + 5B_{3u}.$$

La figure 3.15 montre le spectre des phonons avec une figure explicative représente quelques modes au point Γ , les fréquences des phonons optiques sont données dans le tableau 3.12.

Dans cette structure $a \neq b \neq c$ de telle sorte que les vibrations en opposition de phase des atomes de même type sur les axes a et c créent les modes A_g et B_{2g} , les modes B_{3g} et B_{1g} sont dus aux mêmes genres des vibrations mais sur l'axe b .

Les modes infrarouges B_{1u} (B_{3u}) sont dus essentiellement aux vibrations d'un pair d'atomes différents exemple Li–Be inversement à un troisième atome exemple P sur l'axe c (sur l'axe a), avec une contribution cette fois d'un pair d'atomes de même type exemple Li–Li sur l'axe a (sur l'axe c).

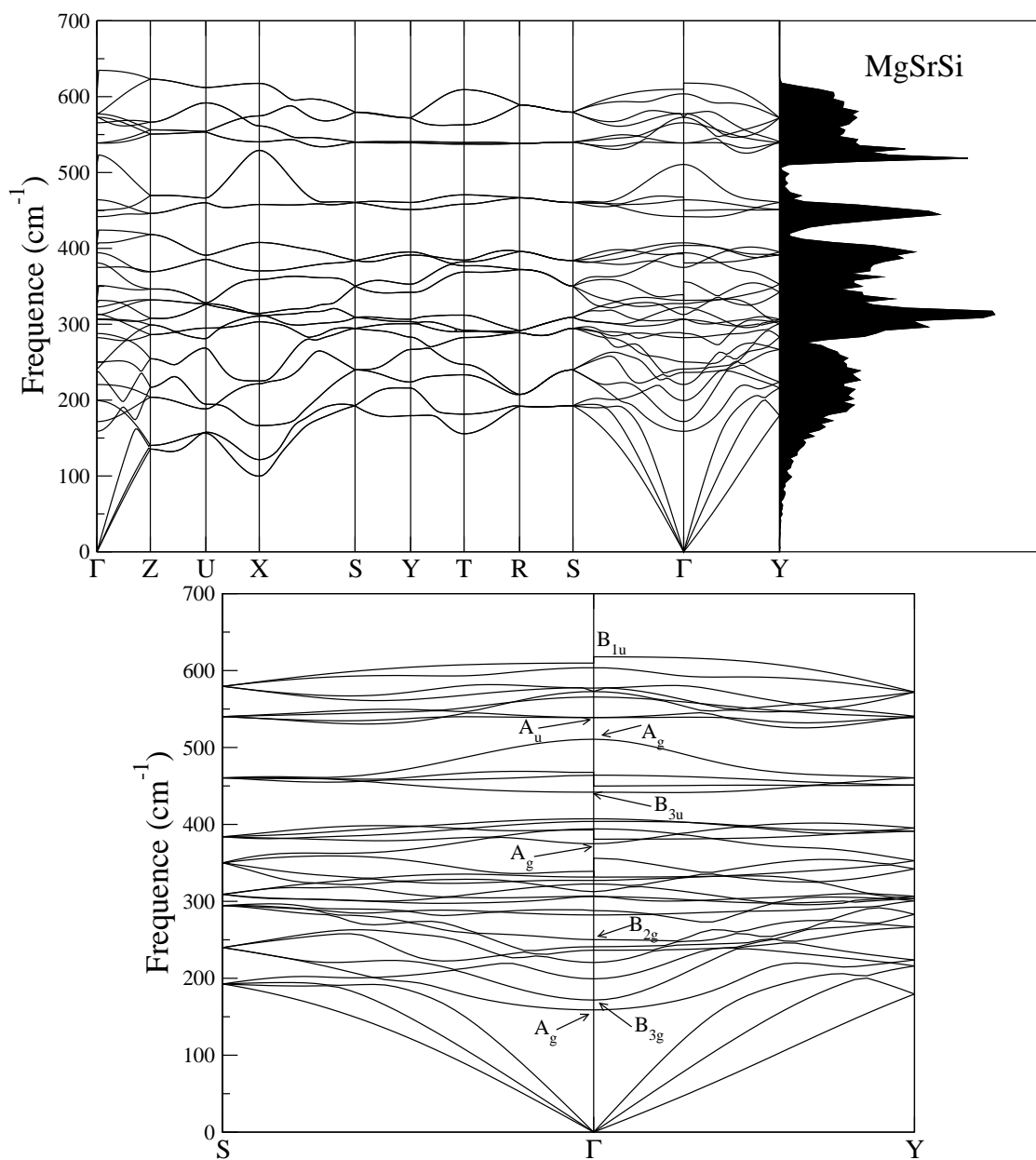


FIGURE 3.15: Spectre des phonons de LiBeP dans la phase MgSrSi.

B_{2u} subit à la définition d'un mode infrarouge comme B_{1u} et B_{3u} mais les vibrations des atomes seulement selon l'axe b .

La phase hexagonale (LiGaGe)

La figure 3.16 montre le spectre des phonons de la phase hexagonale, la structure LiGaGe contient 6 atomes (2 molécules) comme dans le cas de Cu_2Sb et la représentation

TABLE 3.12: Les fréquences des phonon optiques au point Γ de MgSrSi.

Représentation	Mode Raman					
	A_g		B_{1g}	B_{2g}		B_{3g}
	158,88	241,04	199,25	250,21	327,10	171,69
Fréquence	374,88	312,13	292,52	400,70	407,28	331,54
	510,67	565,56	538,86	463,40	572,69	579,47
Représentation	Mode infrarouge					
	B_{1u}		A_u	B_{3u}		B_{2u}
	236,51	322,72	220,51	282,30	306,22	313,27
Fréquence	403,86	524,43	312,60	394,16	441,85	577,24
	603,73		539,02	572,85		

mécanique

$$M = 3A_1 + 3B_1 + 3E_1 + 3E_2$$

avec la dégénérescence de E_1 et E_2 , les 3 branches acoustiques représentés par $A_1 + E_1$ et les branches optiques représentées par 3 modes infrarouges $A_1 + E_1$ et par 9 modes Raman $A_1 + 3E_2 + E_1$ les 3 branches restantes $3B_1$ représentent les modes silencieux.

 TABLE 3.13: Les fréquences des phonons optiques au point Γ de LiGaGe.

Représentation	Mode Raman			Mode infrarouge	
	E_2	A_1	B_1	A_1	E_1
	224,41	300,38	380,34	424,35	553,38
Fréquence	329,23				576,24
	531,38				

Par définition les branches acoustiques dues au mouvement de tous les atomes dans la même direction, le mode silencieux B_1 est due aux vibrationx opposée selon l'axe c de chaque deux atomes de même type (Li–Li, Be–Be et P–P).

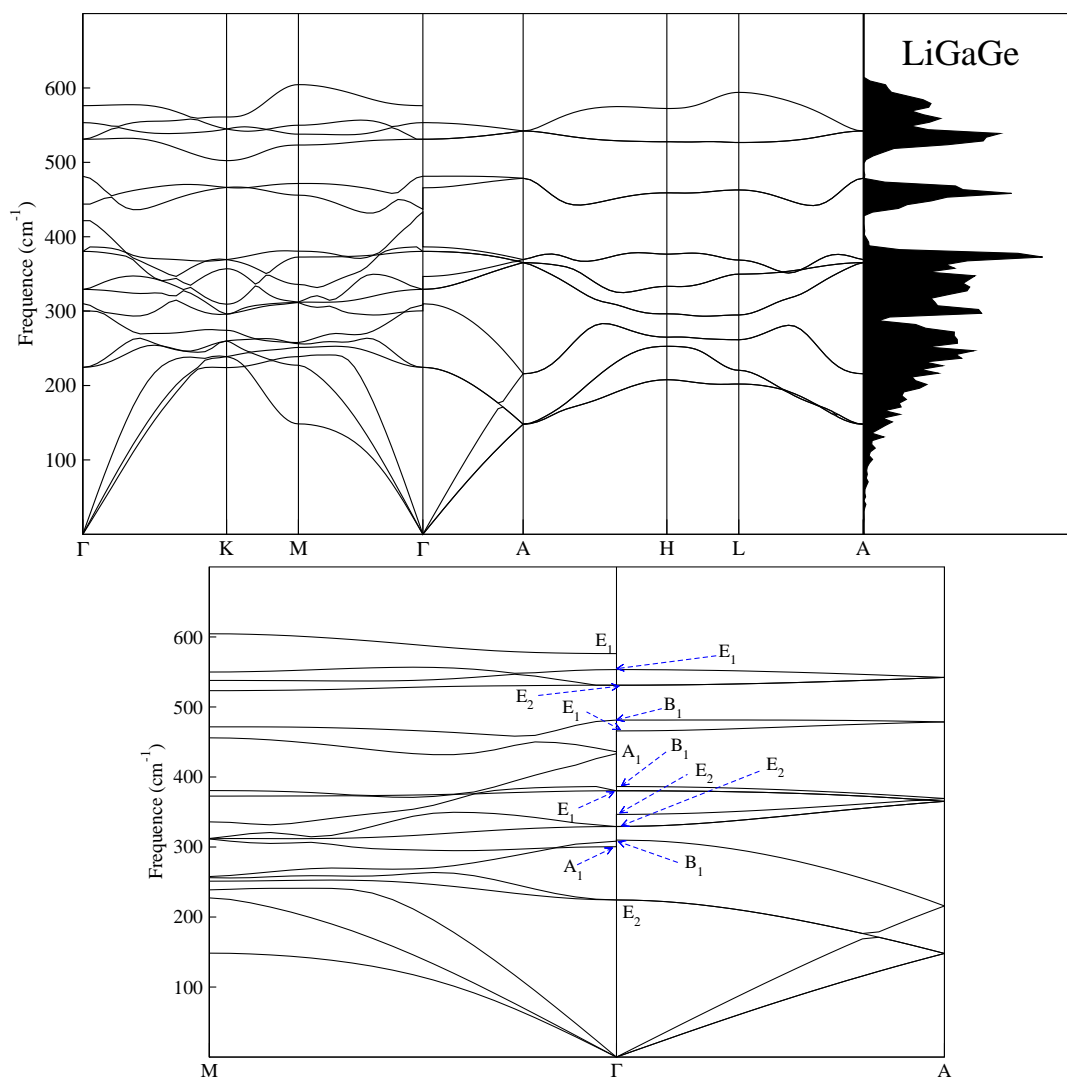


FIGURE 3.16: Spectre des phonons de LiBeP dans la phase LiGaGe.

Le plus remarquable dans le spectre de LiGaGe, A_1 et E_1 représentent en même temps le mode infrarouge et le mode Raman, les 6 phonons de la symétrie E_2 sont tous Raman active, les valeurs des fréquences de chaque phonon optique et l'assignement correspondant sont données dans le tableau 3.13.

3.6 Transition de phases des semiconducteurs $LiB^{II}X$ ($B^{II} = Mg$ et Zn , $X = P$ et As)

Dans cette section on va faire une prédiction sur les transitions de phases possibles dans les composés $LiMgP$, $LiMgAs$, $LiZnP$ et $LiZnAs$. Ces matériaux se cristallisent à $P = 0$ et $T = 0$ dans la structure cubique de type $AgMgAs$. Beaucoup des travaux ont été reporté dans la littérature sur les propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles ainsi que l'effet de la pression sur ces différentes propriétés [77–79, 81–95].

Pour déterminer les transitions de phases possibles nous avons considéré quelques structures candidates (comme dans le cas de $LiBeP$) pour lesquelles nous avons calculé l'énergie en fonction de volume. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.17.

Il est clair de cette figure que sous pression les quatre composés subissent un changement de phases comme suit :

- $LiMgP$: $MgAgAs \rightarrow MgSrSi$ à $P = 13,67$ GPa $\rightarrow LiGaGe$ à $P = 26,41$ GPa
- $LiMgAs$: $MgAgAs \rightarrow MgSrSi$ à $P = 11,97$ GPa
- $LiZnP$: $AgMgAs \rightarrow MgSrSi$ à $P = 3,66$ GPa $\rightarrow LiGaGe$ à $27,23$ GPa
- $LiZnAs$: $AgMgAs \rightarrow MgSrSi$ à $P = 69,5$ GPa

Les valeurs des pressions de transitions sont obtenues à partir de l'enthalpie en fonction de volume pour les différentes structures (voir figure 3.18).

L'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [74] nous a permis d'obtenir les paramètres structuraux qui sont reportés dans le tableau 3.14

TABLE 3.14: Les parametres structuraux des composés $LiMgP$, $LiMgAs$, $LiZnP$ et $LiZnAs$ dans les phases $AgMgAs$, $MgSrSi$ et $LiGaGe$.

		a (Å)		b (Å)		c (Å)		B (GPa)	B'
		Calc.	Autre	Calc.	Autre	Calc.	Autre		
$AgMgAs$	$LiMgP$	5,91	5,95 ¹					57,26	3,71
	$LiMgAs$	6,10	5,59 ¹					51,00	3,88
	$LiZnP$	5,54	5,59 ¹					73,67	4,21
	$LiZnAs$	5,80	5,87 ¹					64,19	3,92
$MgSrSi$	$LiMgP$	6,62		4,07		7,58		22,18	5,27
	$LiMgAs$	6,62		4,033		7,54		43,3	2,98
	$LiZnP$	6,52	6,41 ²	3,80	3,84 ²	7,12	7,02 ²	71,37	7,05
	$LiZnAs$	6,79	6,72 ²	4,15	4,00 ²	7,67	7,40 ²	71,23	7,13
$LiGaGe$	$LiMgP$	3,683	3,634 ³			5,920	5,833 ³	46,13	0,40
	$LiMgAs$	4,286	4,292 ³			7,458	7,483 ³	84,14	6,18
	$LiZnP$	3,954	3,924 ³			6,398	6,365 ³	73,85	4,62
	$LiZnAs$	4,075	4,108 ³			6,549	6,673 ³	65,49	4,32

¹ Ref. [21], ² Ref. [75] ³ Ref.[24].

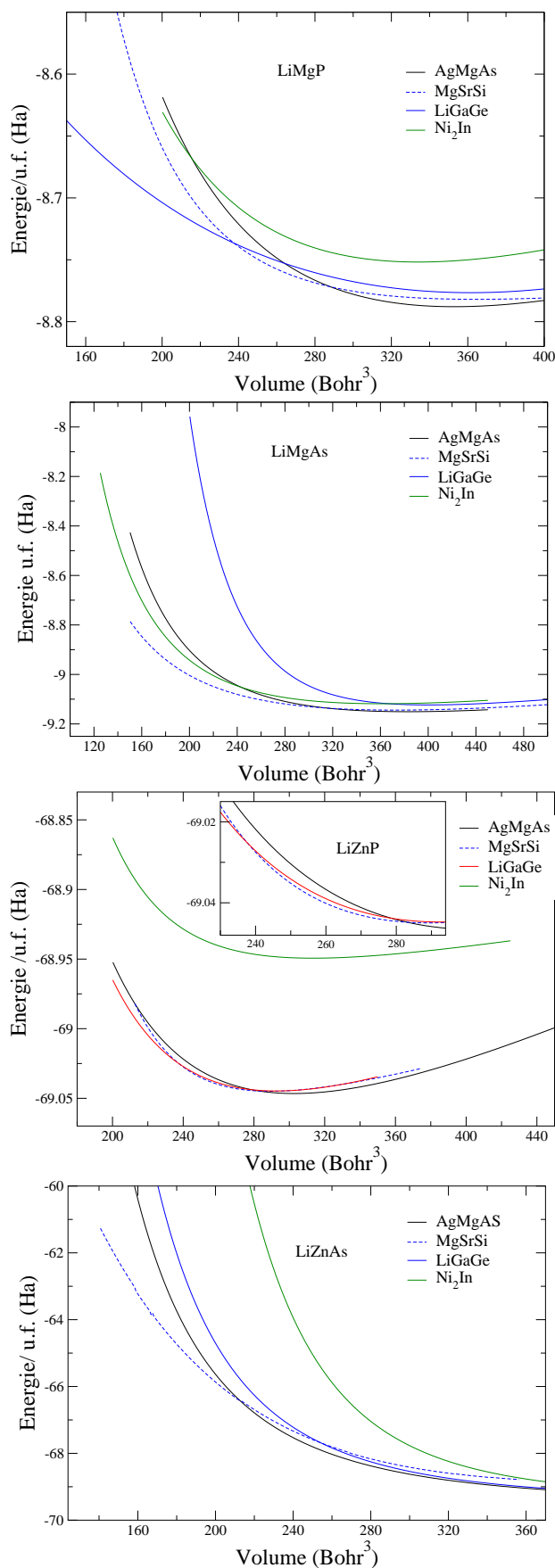


FIGURE 3.17: Énergie en fonction du volume de $LiMg(P,As)$, $LiZn(P,As)$ dans les phases : cubique (F-43m), orthorhombique (Pnma), hexagonale (P6₃mc) et l'hexagonale (P6₃mmc).

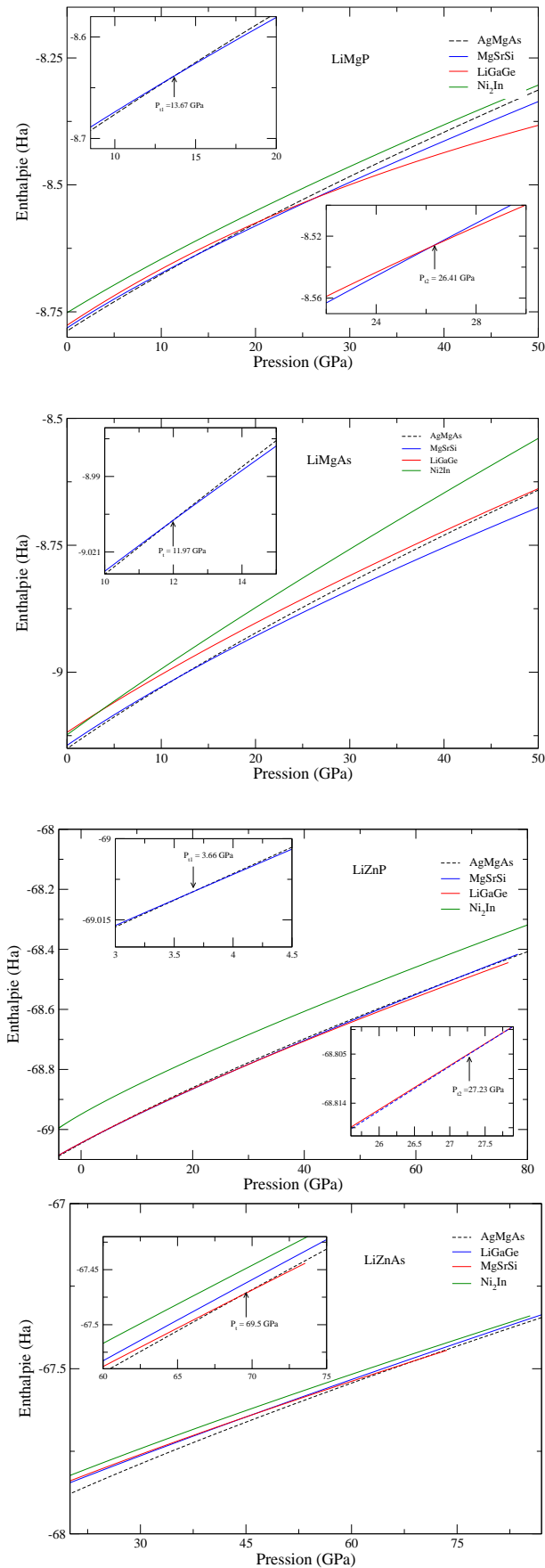


FIGURE 3.18: Enthalpie en fonction de la pression de LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs dans les phases candidates.

3.7 Propriétés diélectriques

Dans les semiconducteurs polaires, la liaison entre les atomes est partiellement ionique, les vibrations peuvent en effet induire un déplacement relatif de charges, et il en résulte une polarisation macroscopique qui conduit une levée de dégénérescence entre les phonons transversale et longitudinale ceci le cas pour le mode optique au centre de la zone de Brillouin, puisque les atomes vibrent en opposition de phase.

Dans le cadre de la DFPT, on peut calculer la charge effective de Born par la dérivation de la polarisation (l'équation (1.55)) par rapport au déplacement atomique \mathbf{u}_s .

$$eZ_s^{*\alpha\beta} = \Omega \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_s^\beta(\mathbf{q} = 0)}, \quad (3.4)$$

la dérivée de la polarisation par rapport au champ électrique est la constante diélectrique.

$$\epsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial \mathbf{E}_\beta} \Big|_{\mathbf{u}_s(\mathbf{q}=0)}. \quad (3.5)$$

Les valeurs des charges effective de Born satisfont la règle de sommation :

$$\sum_s Z_s^{*\alpha\beta} = 0$$

Les constantes diélectriques, statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ de LiBeP dans ses trois phases (Cu_2Sb , MgSrSi et LiGaGe) sont présentées dans le tablau 3.15.

TABLE 3.15: Les charges effectives de Born et les constatntes diélectriques statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ de LiBeP.

	Z_{Li}^*	Z_{Be}^*	Z_P^*	ϵ_0^{xx}	ϵ_0^{yy}	ϵ_0^{zz}	ϵ_∞^{xx}	ϵ_∞^{yy}	ϵ_∞^{zz}
Cu_2Sb	1,2	1,56	-2,76	19,6	19,6	10,19	8,62	8,62	7,07
MgSrSi	1,27	1,24	-2,51	16,0	14,51	13,66	9,80	9,26	10,11
LiGaGe	1,25	1,044	-2,29	13,81	13,81	14,08	9,63	9,63	10,36

Dans la phase la plus stable (MgAgAs) des semiconducteurs LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs on a calculé les coefficients piézoélectriques : e_{14} qui représente la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant en C/m^2 , et d_{14} qui représente la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul en $C.N^{-1}$, et à partir de ces deux coefficients on peut calculer K_{14} le coefficient de couplage électromécanique, c'est un coefficient, sans dimension, qui mesure la capacité d'un matériau piézoélectrique à convertir l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique et réciproquement, est compris entre 0 et 1. Un matériau piézoélectrique idéal a un coefficient de couplage unitaire ($k = 1$), au contraire un matériau passif (non piézoélectrique) a un coefficient de couplage nul ($k = 0$).

$$k_{14} = \frac{|e_{14}|}{\sqrt{C_{44}\varepsilon_s^s\varepsilon_0}}, \quad (3.6)$$

avec ε_s^s est la constante diélectrique à contrainte constante [96].

TABLE 3.16: Paramètre de réseau (en Å), coefficients piézoélectriques e_{14} (en Cm^{-2}) et $d_{14} = e_{14}/c_{44}$ (en pCN^{-1}) et C_{44} (en $10^{11}Pa$), les valeurs entre parenthèse sont celles de la référence [21].

$A^I B^H C^V$	a	e_{14}	d_{14}	c_{44}	ε_0	ε_s^s	k_{14}
LiMgP	5,91 (5,95)	0,23 (0,32)	5,11 (7,6)	0,45 (0,42)	11,5 (12)	11,56	0,094 (0,15)
LiMgAs	6,10 (6,17)	0,25 (0,26)	6,25 (6,9)	0,40(0,37)	12,48 (12)	12,5	0,1 (0,13)
LiZnP	5,54 (5,59)	0,49(0,44)	9,42 (6,6)	0,52 (0,44)	14,43 (14)	14,78	0,15 (0,15)
LiZnAs	5,8 (5,87)	0,56 (0,43)	10,57 (8,1)	0,53 (0,54)	19,6 (15)	19,7	0,12 (0,16)

Dans la phase métastable LiGaGe les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas toujours, créant ainsi un ensemble de dipôles orientés selon une même direction, il apparait en absence de toute contrainte externe une polarisation spontanée qui décrit la ferroélectricité, pour calculer la polarisation spontanée on utilise une nouvelle théorie de la polarisation appelée la phase de Berry (Berry phase) [36, 97, 98] implémenté

dans le code abinit, pour ce calcul on augmente l'énergie de coupure jusqu' à 120 Ry et on utilise une maille de points k de $10 \times 10 \times 10$.

Les valeurs des paramètre structuraux et la polarisation spontanée des composés LiMgP, LiZnP, LiMgAs et LiZnAs ainsi LiBeP dans la phase polaire LiGaGe (P6₃mc) sont données dans le tableau 3.17.

TABLE 3.17: Paramètres structuraux dans la phase LiGaGe ainsi $z_{Li}=0$, polarisation spontanée P , les valeurs entre parenthèse sont celles de la référence [24].

$A^I B^{II} C^V$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$z_{B^{II}}$	z_{C^V}	$P (C/m^2)$
LiBeP	3,683 (3,634)	5,920 (5,833)	0,301 (0,295)	0,693 (0,686)	0,85 (0,85)
LiMgP	4,154 (4,134)	6,990 (7,211)	0,272 (0,413)	0,902 (0,773)	0,96 (0,91)
LiZnP	3,954 (3,924)	6,398 (6,365)	0,323 (0,341)	0,707 (0,722)	0,76 (0,84)
LiMgAs	4,286 (4,292)	7,458 (7,483)	0,414 (0,414)	0,774 (0,774)	0,584 (0,59)
LiZnAs	4,075 (4,108)	6,549 (6,673)	0,312 (0,335)	0,695 (0,715)	0,72 (0,75)

3.8 Propriétés thermiques de LiMg(P,As) et LiZn(P,As)

Les modes propres de vibrations de la structure cristalline appellés phonons, sont les principaux porteurs de chaleurs dans les semiconducteurs. Ils sont totalement définis par leurs polarisations, pulsations et vecteur d'ondes. Au cours de leur mouvement ils sont diffusés, ce qui limite le transport d'énergie et permet d'établir un gradient thermique.

A cause des forces interatomiques, qui assurent la cohésion du cristal, tout mouvement d'atomes influence celui de leur proche en proche dans la direction de ce gradient thermique.

L'augmentation de température dans un cristal agit sur ces atomes et ces molécules qui subit une augmentation de volume. Cette expansion se traduit, au niveau microscopique, par un plus grand espacement des molécules, cette expansion est nommée *dilatation ther-*

mique, généralement exprimée par un coefficient on le note par $\alpha(T)$ est évalué suivant l'équation (1.61).

Plusieurs approximations sont utilisées pour calculer les propriétés thermiques, model de Debye [99, 100], dynamique moléculaire [101, 102], La méthode PIC (Particle in-a-cell) [103–108], et dans ce travail on utilise l'approximation quasiharmonique.

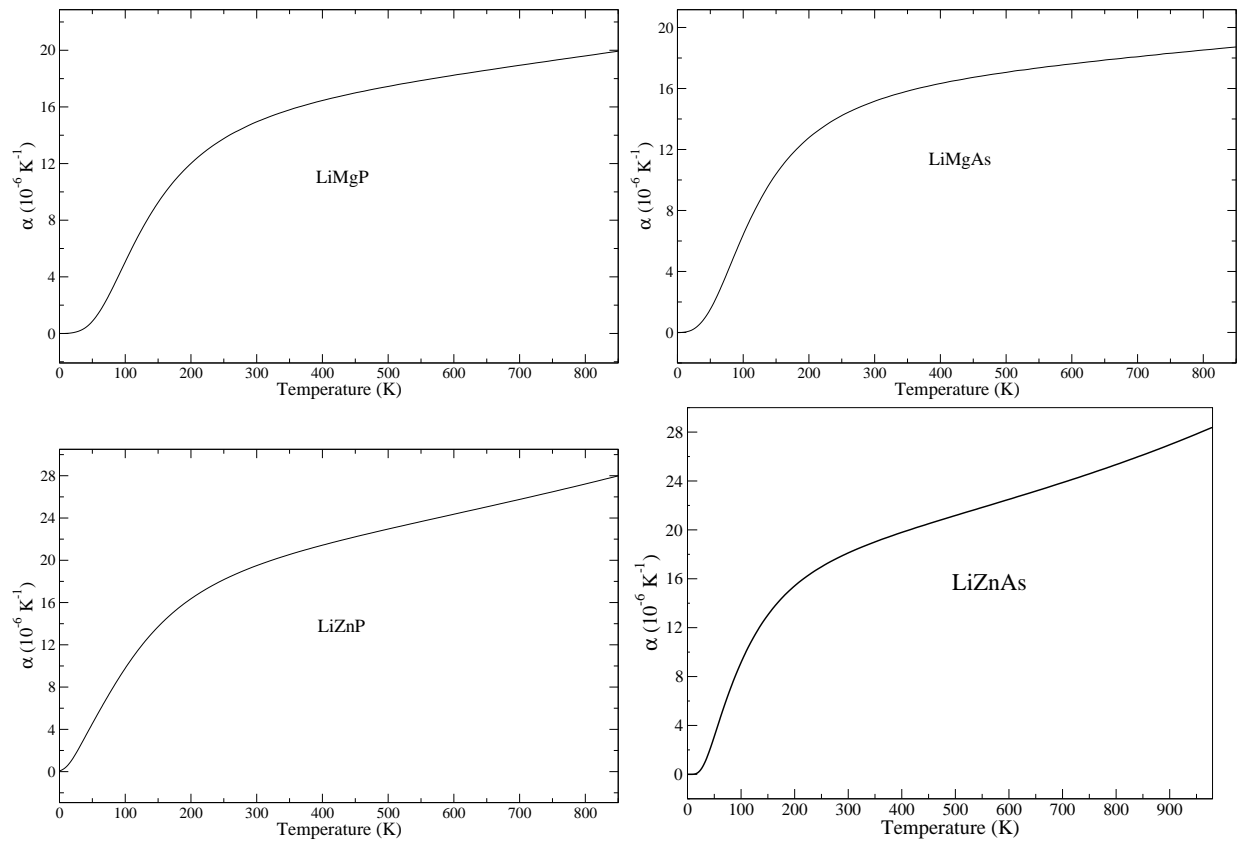


FIGURE 3.19: Coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température des composés ternaires LiMg(P,As) et LiZn(P,As).

La variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ avec la température des semiconducteurs de la structure cubique à face centré (CFC) LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs [81–85] et leurs composés binaires analogues AlP, AlAs, GaP et GaAs [87, 109], respectivement, sont montrés dans les figures 3.19 et 3.20.

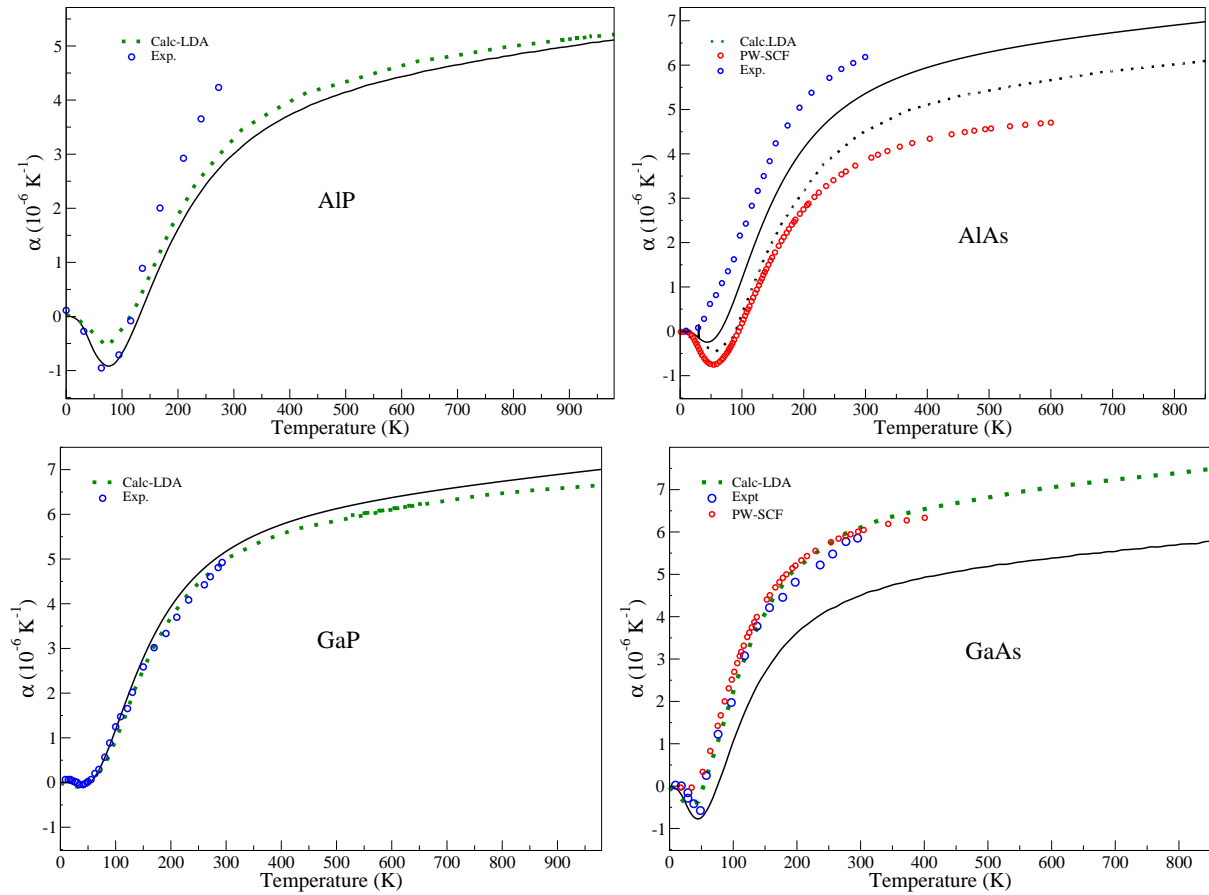


FIGURE 3.20: Coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température des composés binaires Al(P,As) et Ga(P,As), Calcul LDA [110] et PW-SCF [111]. Les données expérimentales, pour AlP [112], pour AlAs [113], pour GaP [114] et pour GaAs [115].

À basse température les composés binaires montrent des valeurs négatives de $\alpha(T)$, se traduit par une contraction de volume, c'est à dire une dilatation thermique négative (négative thermal expansion ; NTE), ce phénomène connu généralement dans les semiconducteurs à liaisons tétraédriques, la structure diamant et zinc-blende [116].

L'étude des propriétés vibrationnelles et les propriétés thermiques dépendantes, fait apparaitre un rapport entre les basses températures et les branches acoustique transversales (les branches de basses fréquences), dans les cristaux type zinc-blende de structure CFC et de différents atomes, dont chaque atome est lié tétraédriquement par quatre atomes de l'autre type, où un atome à basse température se déplace de sa position d'équilibre (vibration thermique) exerce une force attractive sur les atomes voisins dans la direction perpendiculaire au déplacement (transversale) tend à contracter le cristal qui conduit à une dilatation thermique négative.

Le tableau 3.18 illustre les valeurs de $\alpha(T)$ des composés binaires AlP, AlAs, GaP et GaAs comparés avec les valeurs calculés par Wang [117].

Par contre le coefficient de dilatation thermique pour chaque composé ternaire (LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs) est carrément positif dans toutes les gammes de température, c'est une dilatation thermique positive noté PTE (positive thermal expansion).

TABLE 3.18: Les valeurs de $\alpha(T)$ (10^{-6}K^{-1}) des composés binaires, les valeurs entre parenthèse sont celles de la référence [117].

	AlP		AlAs		GaP		GaAs	
10K	-0,0055	(-0,0011)	0,0013	(-0,0030)	0,0012	(0,0030)	-0,0564	(0,0060)
20K	-0,0615	(-0,0288)	-0,0346	(-0,1244)	-0,0170	(-0,0040)	-0,2449	(-0,0302)
30K	-0,1982	(-0,1669)	-0,1505	(-0,4172)	-0,0837	(-0,0395)	-0,5510	(-0,0760)
40K	-0,4163	(-0,3938)	-0,2367	(-0,6657)	-0,1035	(-0,0412)	-0,7496	(0,0080)
50K	-0,6447	(-0,6194)	-0,2230	(-0,7788)	-0,0481	(0,0247)	-0,4158	(0,2732)
60K	-0,8067	(-07839)	-0,0960	(-0,7543)	0,0844	(0,1622)	-0,5312	(0,6953)
70K	-0,8998	(-0,8623)	0,1333	(-0,6122)	0,2879	(0,3667)	-0,1998	(1,2119)
80K	-0,9091	(-0,8511)	0,4408	(-0,3796)	0,5506	(0,6276)	0,1971	(1,7619)
90K	-0,8304	(-0,7599)	0,7983	(-0,0857)	0,8559	(0,9296)	0,6160	(2,3019)
100	-0,6764	(-0,6043)	1,1803	(0,2428)	1,1861	(1,2561)	1,0560	(2,8072)
300	3,0064	(3,0833)	5,3689	(4,1579)	3,1712	(5,2056)	4,5007	(6,5324)
500	4,1466	(4,1446)	6,2940	(5,0100)	4,1291	(6,1093)	5,1820	(7,1800)

L'effet de la pression sur les composés ternaires donne une dilatation thermique négative; ($\alpha(T) < 0$), la figure 3.21, l'application des pressions hydrostatiques au voisinage 10

GPa pour LiMgAs et LiZnAs provoque une expansion thermique négative dans la gamme des basses température de 10K à 100K, ce comportement est similaire à celui trouvé dans les composés binaires analogues à pression nulle.

L'effet de la pression affaiblit les déplacements atomiques à cause de la compression de volume du composé, ainsi les liaisons interatomiques deviennent plus intenses car les constantes des forces interatomiques (IFC; interatomique force constant) augmentent avec la pression. Les valeurs des IFC des composés ternaires dans différentes pressions sont rapportées dans le tableau 3.19, les constantes des forces interatomiques à pression nulle expriment l'état fondamentale [95].

TABLE 3.19: Les valeurs des constantes de forces interatomiques en (10^4 dyn cm^{-1}), la pression en (GPa) et C^V représente les atomes (P et As).

	Pression	IFC			Pression	IFC			
		Mg- C^V	Li-Mg	Li- C^V		Zn- C^V	Li-Zn	Li- C^V	
LiMgP					LiZnP				
	P=0	4,37	1,39	1,40		P=0	4,27	1,17	3,17
	P=7,37	6,68	1,67	2,15		P=2,66	5,79	1,32	4,38
LiMgAs					LiZnAs				
	P=0	4,18	1,16	1,44		P=0	4,88	0,94	3,14
	P=7,74	6,46	1,41	2,30		P=15,16	8,67	1,17	4,45

Le phonon acoustique transversale est celui qui est responsable de l'expansion négative de volume à basse température, c'est pour cela on a calculé les phonons des composés ternaires sous pression et prenons ses valeurs au point X .

Le tableau 3.20 résume les valeurs des phonons acoustiques transversales $TA(X)$ et longitudinale $LA(X)$ des composés LiMgP, LiMgAs, LiZnP et LiZnAs.

L'augmentation de température est suivie par une diminution de $TA(X)$ et en parallèle une augmentation de $LA(X)$, qui favorise la contribution de $TA(X)$ aux valeurs basses de température et conduit à une dilatation thermique négative.

TABLE 3.20: Les valeurs des fréquences $TA(X)$ et $LA(X)$ en (cm^{-1}) et la pression en (GPa).

	Pression	$TA(X)$	$LA(X)$		Pression	$TA(X)$	$LA(X)$
LiMgP				LiZnP			
	P= 0	156,23	221,72		P= 0	124,31	170,24
	P=7,37	171,09	264,40		P= 2,66	126,66	178,24
LiMgAs				LiZnAs			
	P= 0	116,03	173,52		P=0	91,99	153,84
	P=7,74	116,02	197,03		P=15,16	89,07	201,15

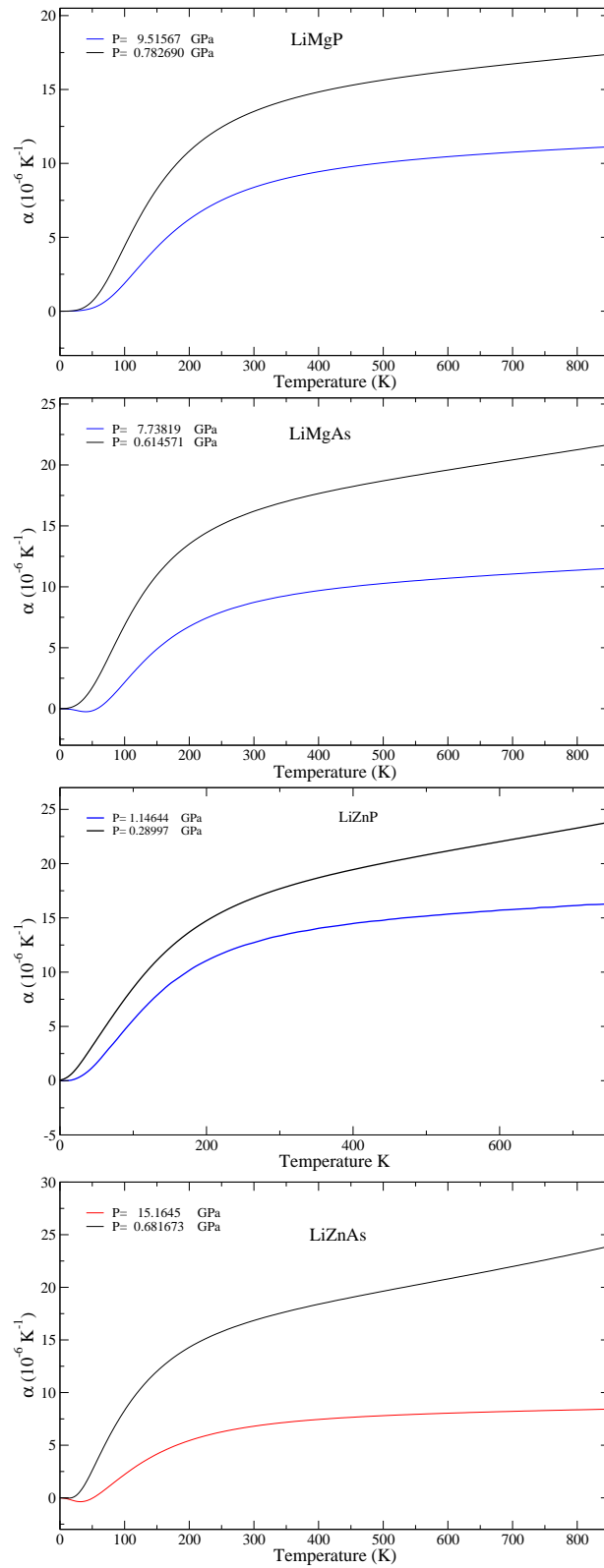


FIGURE 3.21: L'effet de la pression sur le coefficient de la dilatation thermique des composés ternaires.

CONCLUSION

Dans cette thèse on a utilisé deux méthodes *ab-initio* (FP-LAPW et PP-PW) pour prédire les transitions de phase sous pression de quelques composés ternaires à base de lithium ainsi que l'évaluation de certains propriétés utiles.

Les composés étudiés sont LiBeP, LiMgP, LiZnP et LiZnAs qui sont des semiconducteurs de Nowotny-Juza de grand intérêt scientifique et technologique.

À pression nulle LiBeP a une structure tétragonale type Cu₂Sb. Nos résultats obtenus en utilisant la méthode FP-LAPW montrent qu'il est un semiconducteur à gap indirect $E_{\Gamma-Z}=1,07$ eV.

Par l'application de pression hydrostatique de 2,95 GPa, LiBeP subit une première transition de phase vers la structure orthorhombique de type MgSrSi de gap indirect $E_{\Gamma-\Delta}=1,22$ eV, si en augmentant la pression à la valeur 6,65 GPa il parte vers la phase hexagonale de type LiGaGe avec un gap indirect de 1,51 eV.

Le processus de la conduction électronique dans les semiconducteurs est fortement lié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, où l'énergie du photon doit être comparable à l'énergie du gap.

La partie imaginaire des éléments du tenseur diélectrique du composé LiBeP est évaluée dans les trois phase. l'Assignement des pics et structures aux structures de bandes est

faite par la décomposition de chaque spectre en contribution de paire de bandes (valence–conduction) et le calcul des structures de bandes de transitions.

Le seuil d'absorption lumineuse, qui correspond à la valeur du gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ est 1,65, 2,02 et 1,72 eV pour les phases Cu_2Sb , MgSrSi et LiGaGe , respectivement.

La variation de la partie réelle des éléments du tenseur diélectrique à fréquence nulle, $\varepsilon_1(0)$, est linéaire pour les deux phases Cu_2Sb et MgSrSi , par contre elle ne l'est pas dans la phase LiGaGe . Ce résultat est conforme au variation des gaps avec la pression.

Nos résultats pour le coefficient d'absorption montre que LiBeP est plus absorbant dans la direction z dans la phase LiGaGe pour des fréquences supérieures à 2,3 eV, alors qu'il est plus absorbant dans la direction z dans la phase MgSrSi pour tous les fréquences.

Utilisant la méthode (PP-PW), l'analyse des modes propres de LiBeP au centre de la zone de Brillouin (point Γ) montre que, dans la phase tétragonale (Cu_2Sb) qui contient 6 atomes (18 branches de phonons), 9 branches polaires sont infrarouge actives et 9 branches non polaires sont Raman actives.

La phase orthorhombique (MgSrSi) qui contient 4 molécules c'est à dire 12 atomes en obtient donc 36 branches, 18 modes sont des modes Raman et les 18 autres sont des modes infrarouge.

Dans la phase hexagonale (LiGaGe), 6 modes infrarouge, 9 modes sont Raman et les 3 restent sont des modes silencieux.

La variation de l'énergie en fonction du volume nous a permis de prédire des transitions de phase pour les semiconducteurs demi-heusler LiMgP , LiMgAs , LiZnP et LiZnAs . Les composés à bases de phosphore, LiMgP et LiZnP , subissent deux transitions de phase, phase cubique (AgMgAs) \rightarrow la phase orthorhombique (MgSrSi) \rightarrow la phase hexagonal (LiGaGe) et pour les deux composés LiMgAs et LiZnAs une seule transition de phase est

prédite de $\text{AgMgAs} \rightarrow \text{MgSrSi}$.

Dans la structure cubique (phase fondamentale) on a calculé les constantes piézoélectrique e_{14} et d_{14} ainsi la constante élastique c_{44} puis on a déterminé le coefficient du couplage électromécanique k_{14} .

Dans la phase hexagonale type LiGaGe et à l'aide d'une nouvelle théorie de la polarisation appelé phase de Berry on a calculé la polarisation spontanée de LiBeP , LiMgP , LiMgAs , LiZnP et LiZnAs .

Utilisant l'approximation quasiharmonique, on a calculé les coefficients de dilatation thermique pour LiMgP , LiMgAs , LiZnP et LiZnAs , nos résultats montrent qu'il est positif à pression nulle par contre celui des composés binaire analogues (AlP , AlAs , GaP et GaAs) est négatif à basse température.

La pression hydrostatique diminue le coefficient de dilatation thermique et le comportement négatif se montrer pour des pressions inférieures à la pression de transition pour les composés à bases d'arsenic.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Curie and P. Curie, Compt. rend. **91**, 294 ; 383 (1880).
- [2] J. Valesk, Phys. Rev. **15**, 537 (1920) ; **17**, 475 (1920).
- [3] J. Valesk, Phys. Rev. **19**, 487 (1922).
- [4] G. Busch and P. Sherrer, Naturwiss. **23**, 733 (1935).
- [5] H. D. Megaw, Ferroelectricity in crystals, (London : Mthuen & Co. Ltd.), (1975).
- [6] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, (Clarendon, Oxford), (1977).
- [7] G. A. Samara, Ferroelectrics **2**, 277 (1971).
- [8] V. V. Voronov, Y. S. Kuz'minov and V. V. Osiko, Sov. J. Qunt. Elec. **6**, 1143 (1976).
- [9] J. A. Majewski, G. Zandler and P. Vogl, J. Phys. Condens. Matter **14**, 3511 (2002).
- [10] N. Farrer and L. Bllaiche, Phys. Rev. B **66**, 201203 (2002).
- [11] V. Ranjan and L. Bllaiche, phys. Rev. Lett. **90**, 25602 (2003).
- [12] S. C. Abrahams, Act Cryst. B **62**, 26 (2006).

-
- [13] N. Izymaskaya, Y. I. Alivov, S. J. Cho, H. Morkoç, H. Lee and Y. S. Kang, Taylor & francis **32**, 111 (2007).
- [14] Ph.Pruzan, D. Gourdain and J. C. Chervin, Taylor& francis **80**, 1103 (2007).
- [15] J. W. Bennett, I. Grinberg and A. M. Rappe, J. Am. Chem. Soc. **130**, 17409 (2008).
- [16] Z. G. Mei, S. Li Shang, Y. Wang and Z. K. Liu, J. Phys. Condens. Matter **22**, 29404 (2010).
- [17] R. Armiento, B. Kozinky, M. Formari and G. Ceder, Phys. Rev. B **84**, 014103 (2011).
- [18] J. W. Bennett, I. Grinberg, P. K. Davies and A. M. Rappe, Phys. Rev. B **83**, 144112 (2011).
- [19] G. Y. Gou, J. W. Bennett, H. Takenaka and A. M. Rappe, Phys. Rev. B **83**, 205115 (2011).
- [20] J. W. Bennett and K. M. Rabe, J. of Sol. State Chem. **195**, 21 (2012).
- [21] A. Roy, J. W. Bennett, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **109**, 037602 (2012).
- [22] H. Nowotny and K. Backmayer, Monatsh. Chem. **81**, 488 (1950).
- [23] R. Juza, K. Langer and K. Von Benda, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **7**, 360 (1968)
- [24] J. W. Bennett, K. F. Garrity, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **109**, 167602 (2012).
- [25] J. W. Bennett, K. F. Garrity, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **110**, 017603 (2013).
-

-
- [26] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*, (Kluwer Academic Publishers), (1994).
- [27] 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.
- [28] A. El-Maslout, J. P. Motte, A. Courtois, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **7**, 250 (1973) .
- [29] A. El-Maslout, J. P. Motte, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **15**, 213 (1975).
- [30] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [31] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [32] X. Gonze, *Phys. Rev. A* **52**,1096 (1995).
- [33] X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1996).
- [34] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. Y. Raty and D. C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [35] X. Gonze, G. M. Rignanese, M. Verstraete, J. M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J. Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann and D. C. Allan, *Z. Kristallogr.* **220**, 558 (2005).
- [36] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **392**, 45 (1984).
- [37] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1972).
- [38] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
-

-
- [39] C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1964).
- [40] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930) **62**, 795 (1930).
- [41] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [42] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140** B1133 (1965)
- [43] F. Bloch, *Note to the electron theory of ferromagnetism and electrical conductivity*, Z. Phys. **57**, 545 (1929).
- [44] P. A. M. Dirac, *Note to on exchange phenomena in the Thomas atom*, Math. proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [45] J. C. Slater, Phys. Rev. 385 (1951).
- [46] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [47] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [48] P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [49] P. Perdew and Y. Wang, phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [50] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [51] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. **108**, 664 (1998).
- [52] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [53] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [54] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [55] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harriss and P. C. Schmidt, Intermetallics **11**, 23 (2003).
-

-
- [56] C. V. Ramân and K. S. Krishna, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [57] Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1958)
- [58] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [59] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [60] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [61] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 1703 (1996).
- [62] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [63] W. C. Topp and J. J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **7**, 1295 (1974).
- [64] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **16**, 5212 (1977).
- [65] G. B. Bachelet, D. R. Hamman, and M. Schluter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [66] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [67] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- [68] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **40**, 3652 (1989).
- [69] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [70] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. B* **43**, 1993 (1991).
- [71] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Phys. *Condens. Matter* **4**, 7451 (1992).
- [72] P.E. Blochl, O. Jepsen, J.O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [73] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
-

-
- [74] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [75] Voir le Supplément à <<http://prl.aps.org/supplemental/PRL/v110/i1/e017603>>
- [76] X.G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhdinov, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl and M. Schoffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [77] Su-Huai Wei and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **56**, 528 (1986).
- [78] F. Kalarasse, B. Bennecer and A. Melouki, J. Phys. Condens. Matter **18**, 7237 (2006).
- [79] F. Kalarasse and B. Bennecer, J. Phys. Chem. Solids **67**, 1850 (2006).
- [80] Consulter le lien <<http://www.cryst.ehu.es>>
- [81] K. Kuriyama and T. Katoh, Phys. Rev. B **37**, 7140 (1988).
- [82] K. Kuriyama, Y. Takahashi and K. Tomizawa, Phys. Rev. B **47**, 1386 (1993).
- [83] K. Kuriyama, T. Kato and T. Tanaka, Phys. Rev. B **49**, 4511 (1994).
- [84] K. Kuriyama, T. Kato and T. Tanaka, Phys. Rev. B **49**, 11452 (1994).
- [85] K. Kuriyama, K. Nagasawa and K. Kushida, J. Cryst. Growth **237–239**, 2019 (2002).
- [86] D.M. Wood, A. Zunger and R. de Groot, Phys. Rev. B **31**, 2570 (1985).
- [87] A.E. Carlsson, A. Zunger and D.M. Wood, Phys. Rev. B **32**, 1386 (1985).
- [88] H.-P. Li, Z.-F. Hou, M.-C. Hang and Z.-Z. Zhu, Chi. Phys. Lett. **20**, 114 (2003).
- [89] L.H. Yu, K.L. Yao and Z.L. Liu, Physica B **353**, 278 (2004).
- [90] L.H. Yu, K.L. Yao and Z.L. Liu, solid state commun. **135**, 124 (2005).
- [91] D.M. Wood and W. H. Strohmayer, Phys. Rev. B **71**, 193201 (2005).
-

-
- [92] H.C. Kandpal, C. Fleser and R. Seshardri, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39**, 776 (2006).
- [93] A. Bouhmadou, R. Khenata and F. Zerarga, *Solid State Commun.* **141**, 288 (2007).
- [94] A. Bouhmadou and R. Khenata, *J. Phys. and Chem. of silids* **68**, 549 (2007).
- [95] A. Mellouki, B. Bennecer and F. Kalarasse, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 305402 (2009).
- [96] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI semiconductors*, (JohnWiley and Sons, Ltd), England (2005).
- [97] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 1651 (1993).
- [98] R. Resta, *Rev. of Mode. Phys.* **66**, 899 (1994).
- [99] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **37**, 790 (1988).
- [100] G. V. Sin'ka and N. A. Smirnov, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 6989 (2002).
- [101] A. R. Oganov, J. P. Brodholt and G. D. Price, *Phys. Earth Planet. Iter.* **122**, 277 (2000).
- [102] A. R. Oganov, J. P. Brodholt and G. D. Price, *Nature (London)*, **411**, 934 (2001).
- [103] E. Wasserman, L. Stixrude and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **53**, 8296 (1996).
- [104] R. E. Cohen and O. Guseren, *Phys. Rev. B* **63**, 224101 (2001).
- [105] G. Steinel-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen, and O. Gulseren, *Nature (London)* **413**, 57 (2001).
- [106] O. Gulseren and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **65**, 064103 (2002).
- [107] S. K. Xiang, L. C. Cai, F. Jing and S. Wang, *Phys. Rev. B* **72**, 184102 (2005).
-

-
- [108] S. K. Xiang, L. C. Cai, F. Jing and S. Wang, *Chin. Phys. Lett.* **22**, 424 (2005).
- [109] H. W. A. M. Rompa, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 5600 (1983).
- [110] S. Boeck, *Development and Application of the S/PHI/nX Library : First-principles Calculations of Thermodynamic Properties of III-V Semiconductors*. Thèse doctorat, université Paderborn, (2009).
- [111] P. Pavone, *Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-Functional Perturbation Theory*. Thèse PHD, SISSA, Trieste, Italy (1991). 1991.
- [112] H.G. Grimmeiss, B. Monemar, *Phys. Status Solidi A* **5**, 109 (1971).
- [113] H.M. Kagaya, T. Soma, *Solid State Commun.* **62**, 707 (1987).
- [114] K. Haruna, H. Maeta, K. Ohashi, and T. Koike, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **19**, 5149 (1986).
- [115] S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, J.L. Duarte, E. Laureto, L. C. Poças, D. O. Toghinho Filho, and J. R. Leite, *Brazilian Journ. of Phys.* **34**, 517 (2004).
- [116] G. K. White, *Conempt. Phys.* **34**, 193 (1993).
- [117] S. Wang, *Phys.Stat. Solidi B* **246**, 1618 (2009).
-