

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université 8 mai 1945 de Guelma



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

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

Étude des propriétés vibrationnelles des composés SbNCa₃ et BiNCa₃

Option : Physique de la matière condensée
Par

Melle **Karfaf. Saliha**

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Pr. **B. BENNECER**

Devant le jury:

Président :	BOUFELFEL Ahmed	Pr. Université de Guelma
Rapporteur :	BENNECER Badis	Pr. Université de Guelma
Examineurs :	BELKHIR Hafid	Pr. Université d'Annaba
	GHEMID Sebti	M.C. A Université d'Annaba
	DJEROUD Sacia	M.C.A Université de Guelm
Invité :	KALARASSE Fateh	M.C.B. Université de Geulma

2011/2012

المخلص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص الاهتزازية والحرارية و المر ونية تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي للمركبات BiNCa3 و SbNCa3 التي تتبلور على شكل انتي بيروفسكيت باستعمال نظرية المبدأ الأول. الحسابات تمت في إطار دالية الكثافة الالكترونية باستعمال طريقة شبه الكمونيات و الأمواج المستوية ' فرق الكمون التبادل و الترابط استعمل في إطار تقريب الكثافة المحلية. التقليل من الطاقة بدلالة الحجم سمح لنا بإيجاد ثابت الشبكة. ومن ثم قمنا بحساب تغيرات ثوابت المرونة بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي . وكذلك طيف الفونونات وكثافة الحالة للفونونات. كما قمنا بحساب الشحنة الفعالة لبورن وتغيراتها مع الضغط الهيدروستاتيكي واستنتاج قاعدة الجمع الصوتي' وكذلك ايضا قمنا بحساب ثابت العزل الساكن والالكتروني . اهتزازات الفونونات تتناسب طردا مع الضغط الهيدروستاتيكي مما يعني استقرار المركبات في الشكل انتي بيرفسكيت . حسبنا كذلك الدوال الترموديناميكية بدلالة الحرارة والضغط الهيدروستاتيكي ,السعة الحرارية' الانتروبي' الطاقة الداخلية و الطاقة الحرة.

الكلمات الدالة: انتي بيروفسكيت. نظرية المبدأ الأول. اهتزازات الشبكة .

Dans ce travail nous présentons une étude de premier principes des propriétés vibrationnelles, thermodynamiques et élastiques des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ qui se cristallisent dans une structure antipérovskite. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du pseudopotentiel avec les ondes planes ($PP - PW$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT , le terme du potentiel d'échange et de corrélation est évalué par l'approximation de la densité locale LDA. La minimisation de l'énergie en fonction du volume a permis l'obtention des paramètres de réseau d'équilibre. Les constantes élastiques sont calculées à pression nulle et sous pression hydrostatique. Les spectres des phonons ainsi que les densités d'états des phonons DOS sont évalués. Les charges effectives de Born sont calculées pour ces composés et elles satisfont la règle de sommation acoustique. Les constantes diélectriques statiques et électronique sont calculées. Les fréquences des phonons augmentent avec la pression indiquant la stabilité de la phase antipérovskite. Les grandeurs thermodynamiques (l'entropie, la capacité calorifique, l'énergie libre et l'énergie interne) sont aussi évaluées en fonction de la température.

Mots-clés : anti-pérovskites, calculs ab initio, dynamique du réseau

In this work, we present first principles studies of the vibration properties, thermodynamic and elastic properties of the $SbNCa_3$ and $BiNCa_3$ compounds which crystallize in antiperovskite structure. All the calculations are carried out using the plane wave pseudopotentials method ($PP - PW$) within the density functional theory. The exchange and correlation potential is evaluated using the local density approximation (LDA). The equilibrium lattice parameters are obtained by minimizing the energy with respect to volume. The elastic constants are calculated at zero and finite pressure. The phonon spectra and the corresponding densities of states (DOS) are obtained for the studied compounds. The mode phonon frequencies increase with pressure indicating the stability of the antiperovskite phase. The calculated Born effective charge satisfy the acoustic sum rule. The static and electronic dielectrics constants are calculated and they have almost the same value. The thermodynamic functions (the entropy, the heat capacity, the free energy and the internal energy) are also evaluated in function of the temperature.

Keywords : anti-perovskites, Ab initio calculations, lattice dynamics

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 Présentation des composés anti-pérovskites	4
2 Théorie de la dynamique du réseau cristallin	7
2.1 Introduction	7
2.2 Approximation harmonique	8
2.3 Modes normaux d'une chaîne linéaire monoatomique	10
2.4 Modes normaux d'une chaîne linéaire avec une base	14
2.4.1 Chaîne linéaire à deux atomes identiques par maille	15
2.4.2 Chaîne linéaire à deux atomes différents par maille	16
2.5 Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique	19
2.6 Modes normaux et phonons	22
2.7 Propriétés thermodynamiques	23
2.7.1 Calcul des grandeurs thermodynamiques	25
2.7.2 Approximation quasiharmonique	26
2.8 Propriétés élastiques	31
2.8.1 Déformation	31
2.8.2 Dilatation	33
2.8.3 Contraintes	33
2.8.4 Loi de Hooke	34
2.8.5 Constantes élastiques	34
2.8.6 Méthode de calcul les constantes élastiques	35
3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	37
3.1 Introduction	37
3.2 Approche abinitio	38
3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	42
3.4 Les effets d'échange et de corrélation électronique	46

3.5	Approximation de la densité locale	47
3.6	Approximation du Gradient Généralisé	48
3.7	Résolution des équations de Khon-Sham	48
3.7.1	Théorème de <i>Bloch</i>	49
3.7.2	L'échantillonnage de la zone de <i>Brillouin</i>	51
3.7.3	Procédure de résolution des équations de <i>Khon-Sham</i>	53
3.8	Les implémentations de la DFT	55
3.9	Méthode de la réponse linéaire	57
3.9.1	Calcul des forces	57
3.9.2	Calcul les constantes de force	59
3.9.3	Interpolation de Fourier	62
3.9.4	Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité	63
3.9.5	Les semi conducteurs polaires	64
4	Méthodes de calcul	67
4.1	Introduction	67
4.2	Base d'ondes planes	68
4.3	L'approche pseudopotentiel	70
4.3.1	Introduction	70
4.3.2	L'approximation de cœur gelé	70
4.3.3	Méthode des ondes planes orthogonalisées	71
4.3.4	Construction de Phillips-Kleinman	72
4.3.5	Construction du pseudopotentiel à norme conservée	77
4.3.6	Méthode de Bachelet Hamann et Schlüter	79
	Calcul de l'atome en DFT	79
	Coupure du potentiel	80
	Conservation de la norme	81
	Inversion de l'équation de Schrödinger	82
4.3.7	Méthode de Troullier-Martins	83
4.3.8	Méthode de Hartwigsen Goedecker et Hutter	86
5	Résultats et Discussions	88
5.1	Détails de calcul	88
5.2	Structures cristallographiques	90
5.3	Les propriétés structurales	91
5.4	Les propriétés élastiques	93
5.4.1	Modules d'élasticité pour des agrégats polycristallin	95
5.4.2	L'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques	97
5.5	Propriétés Vibrationnelles	98
5.5.1	L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés Vibrationnelles	102
5.6	Les charges effectives et les constantes diélectriques	111
5.7	Les propriétés thermodynamiques	115

Conclusion générale	122
Bibliographie	124

TABLE DES FIGURES

2.1	Chaine linéaire monoatomique	11
2.2	"Supérieur" Courbe de dispersion pour une chaine linéaire monoatomique. "Inférieur" Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire à deux atomes identiques par maille.	13
2.3	Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire à deux atomes différents par maille, avec $M_2 > M_1$	18
3.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de <i>Kohn-Sham</i> .	54
4.1	Pseudofonction comparée avec le pseudopotentiel et la fonction d'onde.	75
5.1	la Structure cristalline du composé <i>SbNCa₃</i>	90
5.2	la Structure cristalline du composé <i>BiNCa₃</i>	90
5.3	La variation de l'énergie totale du composé <i>BiNCa₃</i> en fonction du volume	92
5.4	La variation de l'énergie totale du composé <i>SbNCa₃</i> en fonction du volume	92
5.5	La variation des constantes élastiques du composé <i>SbNCa₃</i> en fonction de la pression.	98
5.6	La variation des constantes élastiques du composé <i>BiNCa₃</i> en fonction de la pression.	98
5.7	Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour <i>SbNCa₃</i> à pression $p = 0(GPa)$	104
5.8	Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour <i>BiNCa₃</i> à pression $p = 0(GPa)$	104
5.9	Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour <i>SbNCa₃</i> à pression $p = 39.89(GPa)$	105
5.10	Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour <i>SbNCa₃</i> à pression $p = 50(GPa)$	105

5.11	Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour $BiNCa_3$ à pression $p = 40(GPa)$	106
5.12	Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour $BiNCa_3$ à pression $p = 50(GPa)$	106
5.13	La variation des fréquences des phonons au point Gamma du composé $SbNCa_3$ avec la pression.	107
5.14	La variation des fréquences des phonons au point X du composé $SbNCa_3$ avec la pression.	107
5.15	La variation des fréquences des phonons au point M du composé $SbNCa_3$ avec la pression.	108
5.16	La variation des fréquences des phonons au point R du composé $SbNCa_3$ avec la pression.	108
5.17	La variation des fréquences des phonons au point Gamma du composé $BiNCa_3$ avec la pression.	109
5.18	La variation des fréquences des phonons au point X du composé $BiNCa_3$ avec la pression.	109
5.19	La variation des fréquences des phonons au point M du composé $BiNCa_3$ avec la pression.	110
5.20	La variation des fréquences des phonons au point R du composé $BiNCa_3$ avec la pression.	110
5.21	La variation des constantes diélectriques statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ du composé $BiNCa_3$ en fonction de pression.	113
5.22	La variation des constantes diélectriques statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ du composé $SbNCa_3$ en fonction de pression.	113
5.23	La variation des charges effectives de Born Z^* du composé $BiNCa_3$ en fonction de la pression.	114
5.24	La variation des charges effectives de Born Z^* du composé $SbNCa_3$ en fonction de la pression.	114
5.25	La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température et de la pression pour $BiNCa_3$	117
5.26	La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température et de la pression pour $SbNCa_3$	117
5.27	La variation de l'entropie en fonction de la température et de la pression pour $BiNCa_3$	118
5.28	La variation de l'entropie en fonction de la température et de la pression pour $SbNCa_3$	118
5.29	La variation de l'énergie interne en fonction de la température et de la pression pour $BiNCa_3$	120
5.30	La variation de l'énergie interne en fonction de la température et de la pression pour $SbNCa_3$	120
5.31	La variation de l'énergie libre en fonction de la température et de la pression pour $BiNCa_3$	121

5.32 La variation de l'énergie libre en fonction de la température et de la pression pour $SbNCa_3$	121
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange corrélation et la base dans le cadre de la DFT.	56
5.1	Les propriétés structurales des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$	93
5.2	Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les modules d'élasticité pour les composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$	94
5.3	Les fréquences des phonons calculées à pression zéro du composé $BiNCa_3$ dans les points de haute symétrie Γ , X , M et R (en cm^{-1})	100
5.4	Les fréquences des phonons calculées à pression zéro du composé $SbNCa_3$ dans les points de haute symétrie Γ , X , M et R (en cm^{-1})	101
5.5	les charges effectives de <i>Born</i> et les constantes diélectriques statiques ε_0 et électronique ε_∞ calculées des composé $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$	112

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans le domaine des semi-conducteurs, les dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques (Semi-conducteurs à large bande interdite, composés à base de nitrure, etc.). Dans le même temps, toute une ingénierie s'appuyant sur le progrès des techniques de fabrication et les connaissances acquises sur les propriétés fondamentales des semi-conducteurs s'est développée et a acquis en maturité : réalisation de cristaux photoniques, émetteurs à photon, diodes laser, etc.

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

Parmi ces méthodes [11, 14] qui ont été développées pour ce but, on cite la méthode des liaisons fortes, méthode des ondes planes augmentées (A.P.W), la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W), la méthode du pseudo potentiel (P.P).

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

Dans ce travail nous présentons une étude de premiers principes (ab-initio) des propriétés élastiques, vibrationnelles et thermodynamiques des composées semi conducteurs $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ qui se cristallisent dans une structure antipérovskite. Malgré l'importance technologie de ces matériaux, il y a peu d'information concernant les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques.

Ce travail a été effectué par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PW-PP) [36] basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [46]. Le terme d'échange et de corrélation est évalué par l'approximation de la densité locale (LDA) [31].

Ce mémoire contient cinq chapitres ; le premier chapitre présente les composés anti-

pérovskites. Le deuxième traite les notions théoriques de la dynamique de réseau et le troisième chapitre contient la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ; l'historique de la (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), et la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), le quatrième chapitre comprend la méthode de calcul qui est celle des pseudopotentiels et dans le dernier chapitre des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations sont exposés et finalement une conclusion est donnée.

CHAPITRE 1

PRÉSENTATION DES COMPOSÉS ANTI-PÉROVSKITES

Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants dans la nature. Leur potentiel industriel est immense car ils ont des propriétés électriques variées : isolants, semi-conducteurs, conducteurs ioniques, métalliques et supraconducteurs. Ces matériaux sont les composants de base de l'industrie de l'électronique moderne, elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs et les appareils à micro ondes

Historiquement, le nom *pérovskite* provient du titanate de calcium $CaTiO_3$, ce minéral précieux a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue *Gustave Rose* qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe le conte *Lev Aleksevich Von Pérovski*, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B étant le cation le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

On désigne sous la dénomination oxyde pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 , ce type des pérovskites à base d'oxygène peuvent être classifiées, compte tenu des valences des cations, en phases de type $(A^{1+}B^{5+}O_3^{-2})$, $(A^{2+}B^{4+}O_3^{-2})$ et $(A^{3+}B^{3+}O_3^{-2})$.

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes A , les cations de plus grande taille occupent les sommets du cube, les atomes B de plus petite taille, occupent le centre du cube, et les atomes d'oxygène O aux centres des faces du cube.

Récemment, *Disalvo* et ses collaborateurs [1] ont synthétisé une autre classe, sont les *antipérovskites* à base d'azote. Les nouvelles nitrures *antipérovskites* de formule chimique $MNCa_3$, où M est un élément pris parmi les deux groupes V ($M = Bi, Sb, As, P$) ou le groupe IV ($M = Pb, Sn, Ge$). Dans cette classe, les sites A et B sont occupés par les anions M^{-3} et N^{-3} respectivement et les sites O^{-2} sont occupés par les cations Ca^{+2} , donc les positions des cations et les anions sont complètement inversées par rapport aux positions d'un oxyde pérovskite normal. La distinction entre le pérovskite et l'antipérovskite, est que dans la structure pérovskite à base d'oxygène l'anion O avec son rayon ionique de 1.2 Å et très polarisable à l'orbitale p , il constitue le (glu) ionique pour une grande variété des pérovskites avec des cations de différentes tailles. Dans la structure antipérovskite les sites de l'anion O^{-2} occupé par le cation Ca^{+2} de petit rayon ionique 1.0 Å, qui permet de recevoir des grands anions dans cette structure.

En 1992 *Chern, Vennos, Disalvo* [1] ont rapporté la synthèse des $MNCa_3$ par mélange et compression des poudres de Ca_3N_2 et des éléments du groupe V ou du groupe IV , dans une pastille et par la suite on chauffe la pastille à $100C^\circ$ dans un courant sec du gaz de N_2 .

Peut de temps après, *Papaconstantopoulos et Pickett* [2] ont étudié les propriétés structurale et électronique du composés $BiNCa_3$ et $PbNCa_3$, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (APW), quelques années après, *Vansant* et ses collaborateurs [3] ont étudié les propriétés structurale et électronique des composés $BiNCa_3$ et $AsNCa_3$, en utilisant la méthode d'onde plane et pseudopotentiel ($PP-PW$). Récemment, *Beznosikov* [4] a étudié les propriétés structurale de certains nitrures antipérovskite et plus récemment, *Bouhemadou et ses collègues* [5,6] ont étudié les propriétés

élastique sous pression de ces composés en utilisant la méthode (*PP-PW*) et les propriétés optiques par la méthode (*FP-LAPW*).

De ce qui précède, il est clair qu'il existe un petit nombre de travaux théorique consacrées les nitrures antipérovskites. Un certain nombre des propriétés physiques de ces composés est encore inconnue. Les propriétés vibrationnelles de ces derniers attirent beaucoup d'attention d'une part à cause de leur intérêt fondamental, et comme un outil prometteur pour la caractérisation de ces nouveaux matériaux. Dans ce travail , nous présentons notre études des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composées $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA DYNAMIQUE DU RÉSEAU CRISTALLIN

2.1 Introduction

Les ions d'un solide interagissent entre eux par des forces de diverses origines selon la nature du solide. Les ions vibrent collectivement en conséquence à basse température autour de leurs positions d'équilibre. Quand la température augmente, les amplitudes de vibration augmentent. A une certaine température appelée température de fusion, le solide fond, le système passe alors à la phase liquide pour des températures supérieures. Dans ce chapitre on s'intéresse à la phase solide [7].

Le problème de la dynamique de réseau est de chercher et de caractériser les modes de vibration d'un cristal. Il s'agit de calculer les énergies ou les fréquences de vibration des phonons indépendants en fonction de leur vecteur d'onde \vec{q} . Les grandeurs nécessaires au calcul des fréquences sont les constantes de force entre les différentes paires d'atomes. Dans ce chapitre nous résumons les bases de la dynamique de réseau classique décrites dans tous les ouvrages qui traitent ce sujet [8–10]. Nous abordons le problème selon les étapes suivantes :

- *Modes normaux d'une chaîne linéaire monoatomique.
- *Modes normaux d'une chaîne linéaire avec une base.

*Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique.

En principe, l'analyse est la même dans les quatre cas, mais les complexités de notation du cas le plus général, le 3^{eme} cas, ont tendance à rendre obscurs les aspects physiques importants qui sont révélés de manière plus claire dans les cas simples.

2.2 Approximation harmonique

Un cristal parfait, sans vibration, peut être décrit en donnant son réseau de *Bravais*, ainsi que la description de l'arrangement des atomes dans une cellule primitive. Un réseau de *Bravais* est formé de tous les points décrits par les vecteurs \vec{R} tel que :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

où $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les vecteurs primitifs et $n_i \in \mathbb{Z}$.

Si chaque ion était stationnaire sur son site du réseau de *Bravais*, on aurait :

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} \quad (2.2)$$

En présence des vibrations nous ferons l'hypothèse que la position d'équilibre moyenne d'un ion est encore donnée par (2.2), on pourra donc écrire :

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}) \quad (2.3)$$

où $\vec{u}(\vec{R})$ représente le déplacement d'un atome par rapport à la position d'équilibre.

Nous devons nous attaquer au problème dynamique régi par l'Hamiltonien :

$$H = \sum_{\vec{R}} \frac{\vec{P}(\vec{R})^2}{2M} + V \quad (2.4)$$

où $\vec{P}(\vec{R})$ est la quantité de mouvement de l'atome dont la position d'équilibre \vec{R} et M la masse atomique. L'énergie potentielle totale du cristal V ne dépend que de la position relative des ions. Elle serait tout simplement égale à la somme des contributions de toutes les paires distinctes :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \phi(\vec{R} - \vec{R}') \quad (2.5)$$

où $\phi(\vec{R} - \vec{R}')$ est un potentiel de paire d'atomes séparés par $(\vec{R} - \vec{R}')$. L'extraction d'informations utiles et exactes à partir de cet Hamiltonien est une tâche d'une grande complexité. On a donc recours à *l'approximation harmonique* fondée sur l'hypothèse que l'amplitude de déplacement $\vec{u}(\vec{R})$ est faible, et l'énergie d'interaction des ions est entre les proches voisins. On peut alors développer l'énergie potentielle V autour de sa valeur d'équilibre, en utilisant la forme tridimensionnelle du théorème de *Taylor* :

$$f(\vec{r} + \vec{a}) = f(\vec{r}) + \vec{a} \cdot \nabla f(\vec{r}) + \frac{1}{2!} (\vec{a} \cdot \nabla)^2 f(\vec{r}) + \frac{1}{3!} (\vec{a} \cdot \nabla)^3 f(\vec{r}) + \dots \quad (2.6)$$

en appliquant ceci à chacun des termes de (2.5), avec $\vec{r} = \vec{R} - \vec{R}'$ et $\vec{a} = \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')$, on trouve :

$$\begin{aligned} V = & \frac{N}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} (\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}') \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} [(\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

le 1^{ier} terme de (2.7) est une constante, correspond à l'énergie potentielle d'équilibre et n'intervient pas dans les problèmes de dynamique. Le coefficient linéaire $\sum_{\vec{R}} \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}')$ du deuxième terme c'est l'opposé de la force exercée sur l'atome en \vec{R} par tous les autres atomes, lorsque chacun d'eux est placé dans sa position d'équilibre. Il doit donc s'annuler, puisqu'aucune force ne s'exerce sur aucun atome à l'équilibre.

L'approximation harmonique, revient à négliger dans le développement (2.7) tous les termes d'ordre supérieur à deux, elle consiste à ne prendre en considération que le terme quadratique. On a donc :

$$V = V^{eq} + V^{harm} \quad (2.8)$$

où V^{eq} est l'énergie potentielle d'équilibre

$$V^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} [u_I(\vec{R}) - u_I(\vec{R}')] C_{IJ}(\vec{R} - \vec{R}') [u_J(\vec{R}) - u_J(\vec{R}')] \quad (2.9)$$

avec $I, J \equiv x, y, z$

$$C_{IJ}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 V}{\partial u_I(\vec{R}) \partial u_J(\vec{R}')} \quad (2.10)$$

Dans cette approche un atome du cristal peut être visualisé comme étant attaché par des ressorts harmoniques aux autres atomes. Il peut être décrit par un oscillateur harmonique à trois dimensions pour lequel le terme (2.10) représente la constante de force interatomique. Les constantes de force ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal. En particulier, à cause de l'invariance translatif du cristal, les constantes de force dépendent seulement de la différence $(\vec{R} - \vec{R}')$ et satisfaire la relation :

$$\sum_{\vec{R}'} C_{IJ}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (2.11)$$

L'équation (2.11) exprime la conservation de l'énergie potentielle, le cristal sera déplacé sans distorsion interne, cette propriété est reliée à l'annulation des fréquences des modes acoustiques au centre de la zone de *Brillouin*.

L'approximation harmonique conduit à une théorie simple à partir de laquelle on peut extraire des résultats quantitatifs précis ces résultats sont souvent en excellent accord avec les propriétés observées dans les solides. D'autre par certaines propriétés telles que la dilatation thermique et la conductivité thermique ne peuvent s'expliquer qu'en introduisant des termes anharmoniques [11].

2.3 Modes normaux d'une chaîne linéaire monoatomique

Le problème fondamentale de la dynamique du réseau est l'établissement de la relation de dispersion qui lie la fréquence d'une onde se propage dans le réseau à son vecteur d'onde. Alors, soit un ensemble d'ions de masse M , séparés à l'équilibre par une distance a , de telle sorte que le vecteur \vec{R} de réseau de *Bravais*, est donné par $\vec{R} = (na)$, pour n entier. figure (2.1). Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre qui oscille autour de (na) . Dans ce cas le potentiel de paire donné par (2.9) s'écrit :

$$V^{harm} = \frac{1}{2}C \sum [u(na) - u((n+1)a)]^2 \quad (2.12)$$

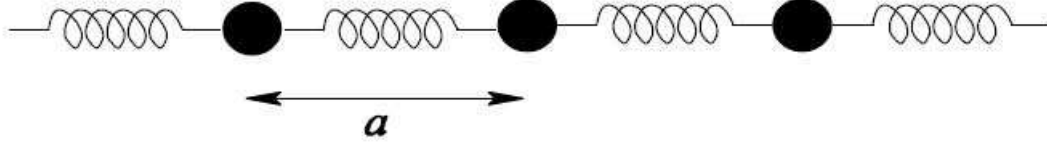


FIG. 2.1: Chaîne linéaire monoatomique

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

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial V^{harm}}{\partial u(na)} = -C[2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)] \quad (2.13)$$

ce sont précisément les équations qui seraient satisfaites si chaque ion était lié à ses deux voisins par des ressorts de masse parfaitement nulle et de raideur C . Lorsque le nombre d'atomes N de la chaîne est fini, il faut encore préciser qu'elles sont les conditions aux limites. Lorsque N est grand et que l'on ne s'intéresse pas à ce que se passe aux extrémités de la chaîne, on peut donc choisir les conditions aux limites les plus simples du point de vue mathématique. Le choix le plus pratique est les conditions aux limites périodiques de *Born-Von Karman*. Dans une chaîne linéaire, cette condition s'exprime facilement : il suffit de joindre les deux extrémités lointaines de la chaîne par un ressort supplémentaire identique aux ressorts reliant les ions internes. Nous pouvons utiliser l'équation (2.12) pour décrire chacun des N ions ($n = 1, 2, \dots, N$) à condition d'interpréter $u([N+1]a)$ et $u(0)$ intervenant dans les équations du mouvement de $u(Na)$ et de $u(a)$ respectivement, comme suit :

$$V([N+1]a) = u(a), u(0) = u(Na) \quad (2.14)$$

le système étant périodique, une solution de *Bloch* est possible. On écrit :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (2.15)$$

en remplaçant (2.15) dans (2.14) on trouve que :

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} &= -C[2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(ka - \omega t)} \\ &= -2C(1 - \cos ka)e^{i(ka - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.16)$$

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

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (2.17)$$

L'équation (2.17) est appelée "*relation de dispersion*", sa solution décrit des ondes se propageant le long de la chaîne linéaire avec une vitesse de phase $v_s = \omega/k$, et une vitesse d'un paquet d'onde, c'est-à-dire la vitesse de groupe $v_g = \partial\omega/\partial k$, la fonction $\omega(k)$ est tracée sur la figure (2.2). La condition aux limites périodique (2.14) exige que :

$$e^{ikNa} = 1 \quad (2.18)$$

on obtient :

$$k = \frac{2\pi n}{a N} \quad (2.19)$$

n est un entier, où $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, N$, il y a donc N valeurs permises de k comprises entre $(-\pi/a)$ et (π/a) . D'autre par, la solution pour $\omega(k)$ avec le signe (+) et équivalent à la solution avec le signe (-). Puisque ω est une fonction paire de k , il suffit de prendre uniquement la racine positive dans (2.17), car les solutions déterminées par k sont identiques à celles déterminées par $-k$ et $\omega(k) = \omega(-k)$. Alors, les valeurs de k sont tous contenues dans la première zone de *Brillouin*.

◇ *Discussions des solutions.*

◇ Au voisinage du centre de la zone de *Brillouin*, c'est-à-dire k est petit devant (π/a) , $k \ll \frac{\pi}{a}$ la solution est linéaire en k :

$$\omega = a\sqrt{\frac{C}{M}} |k| \quad (2.20)$$

c'est le comportement que nous avons rencontré pour une onde élastique se propageant dans un milieu continu, la vitesse de phase et la vitesse du groupe sont égales, et les deux sont indépendants de la fréquence ω :

$$\frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{C}{M}} = \nu\lambda \quad (2.21)$$

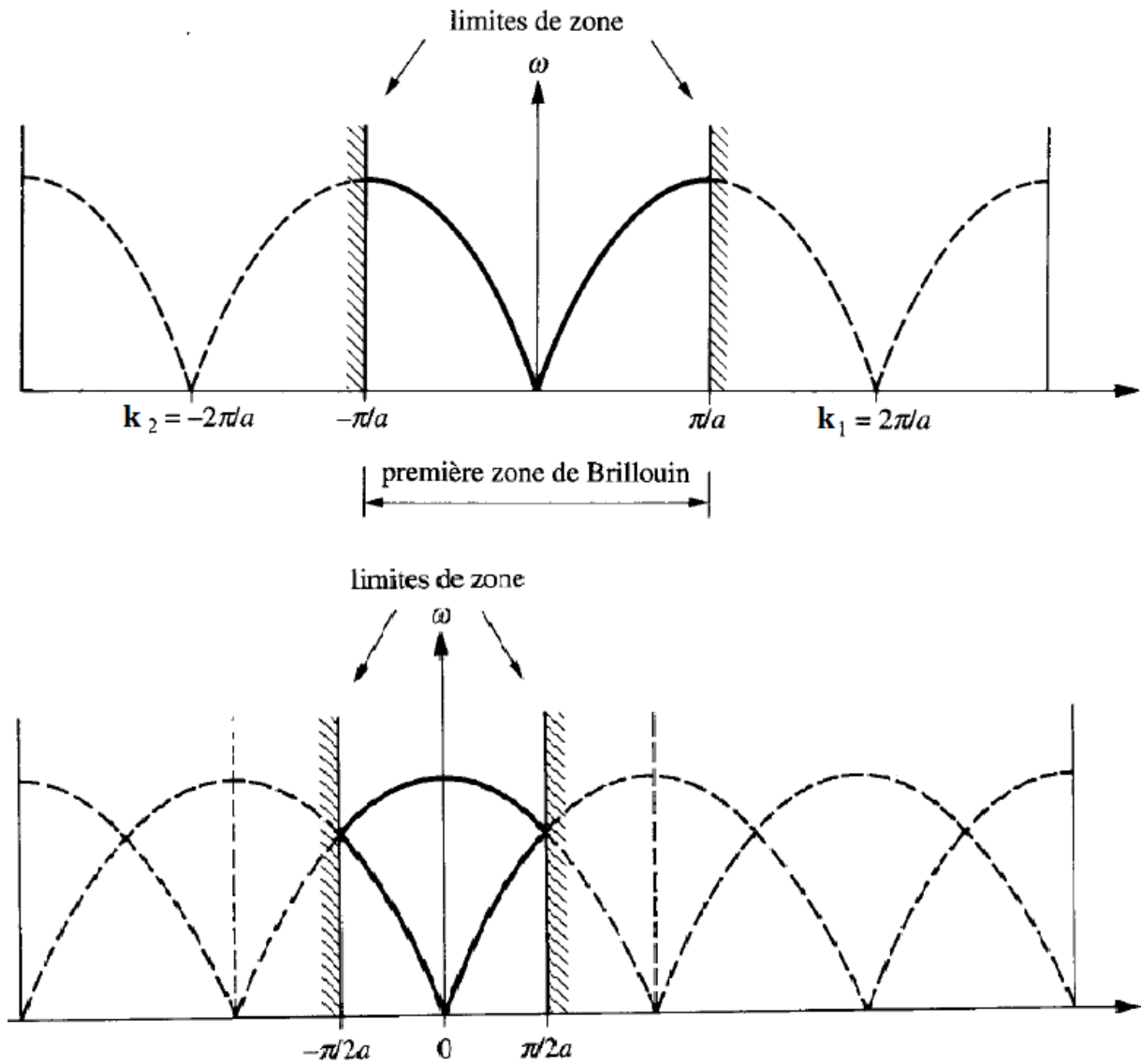


FIG. 2.2: "Supérieur" Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire monoatomique. "Inférieur" Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire à deux atomes identiques par maille.

cette vitesse (2.21) est en effet la vitesse de la propagation du son dans un matériau solide. ces modes possèdent le caractère acoustique c'est-à-dire :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega}{k} = \text{constante}$$

- ◇ Lorsque k augmente la relation linéaire entre ω et k disparaît, et la courbe de dispersion devient plus en plus plate, et la vitesse du groupe diminue.
- ◇ A la limite de la 1^{ère} zone de Brillouin, c'est-à-dire $k = \pm \frac{\pi}{a}$ où ω atteint sa valeur maximale :

$$\omega_{max} = a \sqrt{\frac{C}{M}} \quad (2.22)$$

où

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = 0 \quad (2.23)$$

la relation linéaire entre ω et k disparaît et la courbe de dispersion devient en fait plate, c'est le comportement que nous avons rencontré pour l'onde stationnaire, elle ne transporte pas d'énergie cela veut dire que sa vitesse de groupe v_g doit être nulle.

2.4 Modes normaux d'une chaîne linéaire avec une base

Les relations de dispersion sont qualitativement différentes dans les cristaux qui possèdent deux ou plusieurs atomes dans une cellule primitive, pour introduite cette nouvelle situation, nous étudions le cas d'un réseau de Bravais à une dimension, formé par deux atomes par maille primitive de masse respective M_1 et M_2 et de positions à l'équilibre (na) et $(na + d)$. Pour simplifier les notations, nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins caractérisé par des ressorts identiques de constante de force C . Les équations de mouvement s'écrivent :

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_n &= - \frac{\partial V^{harm}}{\partial u_n} = C(v_{n-1} + v_n - 2u_n) \\ M_2 \ddot{v}_n &= - \frac{\partial V^{harm}}{\partial v_n} = C(u_n + u_{n+1} - 2v_n) \end{aligned} \quad (2.24)$$

où u_n et v_n sont les déplacements des ions qui oscillent autour du site (na) et $(na + d)$. Nous cherchons des solutions représentant une onde de pulsation ω et de vecteurs d'onde k .

$$\begin{aligned} u_n &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ v_n &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

où ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes qui déterminent les amplitudes relatives des déplacements des atomes de la base. Les conditions aux limites périodiques de *Born-Von-Karman* conduit aux N valeurs permises de k données par (2.19). En remplaçant les expressions (2.26) dans les équations de mouvement (2.24) on obtient le système d'équations linéaires :

$$\begin{aligned} [2C - M_1\omega^2]\epsilon_1 - C[1 + e^{-ika}]\epsilon_2 &= 0 \\ -C[1 + e^{ika}]\epsilon_1 + [2C - M_2\omega^2]\epsilon_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

ces paire d'équations aura une solution correspondent aux fréquences propre $\omega(k)$, à condition que le déterminant des coefficients s'annule :

$$\omega^2 = C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm C\sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1M_2}\left(\sin^2 \frac{ka}{2}\right)} \quad (2.27)$$

l'équation (2.27) est appelée "*relation de dispersion*". La présence du signe (\pm) implique donc qu'il y a deux branches distinctes de pulsation lorsque la maille élémentaire contient deux atomes. Pour discuter ce résultat important, nous allons tout d'abord considérer que $(M_1 = M_2 = M)$.

2.4.1 Chaîne linéaire à deux atomes identiques par maille

Si les deux atomes de la maille élémentaire sont identiques, nous retrouvons une situation physique identique à celle de la chaîne linéaire à un atome par maille. La loi de dispersion $\omega(k)$ présente donc deux branches distinctes qui se raccordent aux limites de la zone de *Brillouin* placées à $(\pm\pi/2a)$. Nous allons maintenant retrouver ces résultats à partir de (2.27). Lorsque $(M_1 = M_2 = M)$ cette équation devient :

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} \pm \frac{2C}{M} \cos \frac{ka}{2} \quad (2.28)$$

selon le signe (+) ou (-) utilisé, on obtient deux branches : *la branche acoustique (A)*, pour laquelle :

$$\omega_A = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin k \frac{a}{2} \right| \quad (2.29)$$

et *la branche optique (O)*, pour laquelle la loi de dispersion s'écrit :

$$\omega_O = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \cos k \frac{a}{2} \right| \quad (2.30)$$

on pourra vérifier que ces deux branches coïncident avec les courbes tracées sur la figure (2.2). Les valeurs des pulsations possibles de la chaîne sont donc bien les mêmes que celles que nous avons trouvées antérieurement. Le fait de prendre une maille double, comme maille élémentaire entraîne deux conséquences importantes : la zone de *Brillouin* est réduite à l'intervalle $[-\pi/2a, +\pi/2a]$ la loi de dispersion comporte deux branches.

◇ *Discussions des solutions*

◇ Le centre de la zone de *Brillouin*, c'est-à-dire $k = 0$

Pour *la branche acoustique*, $\omega_A = 0$, de sorte que les amplitudes ϵ_1 et ϵ_2 sont égales . Pour *la branche optique*, $\omega_O = \sqrt{4C/M}$, les atomes 1 et 2 vibrent donc en opposition de phase, avec des amplitudes de vibration égales ; cette remarque conduit à désigner la branche de pulsation supérieure *branche optique*. Dans un solide ionique en effet, constitué d'ions positifs et négatifs proches voisins, le champ électrique associé à une onde électromagnétique traversant le solide excite des vibrations de type optique, dans lesquelles les ions voisins vibrent en opposition de phase.

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

2.4.2 Chaîne linéaire à deux atomes différents par maille

Dans le cas de deux atomes différents par maille élémentaire, de masses ($M_2 > M_1$), il est facile de montrer que les branches acoustique et optique de la loi de dispersion

(2.27) ont l'allure donnée par la figure (2.3). Il est utile de considérer la configuration de la chaîne pour les pulsations particulières ω_a , ω_b , ω_c et ($\omega = 0$), indiquées sur cette figure. Le rapport des amplitudes ϵ_1 et ϵ_2 est, d'après (2.26).

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{C(1 + e^{-ika})}{2C - M_1\omega^2} \quad (2.31)$$

◇ *Discussions des solution*

◇ Le centre de la zone de *Brillouin*, c'est-à-dire au point $k = 0$

$\epsilon_1 = \epsilon_2$ et $\omega = 0$, les atomes 1 et 2 vibrent avec la même amplitude.

$\epsilon_1/\epsilon_2 = -M_2/M_1$ et $\omega = \omega_C$, les atomes 1 et 2 vibrent en opposition de phase, avec des amplitudes inversement proportionnelles à leur masse.

◇ la limite de la 1^{ère} zone de *Brillouin*, c'est-à-dire au point $k = \pi/a$

$\epsilon_1/\epsilon_2 = 0$ et $\omega = \omega_a = \sqrt{2C/M_1}$, les atomes de type 2 vibrent entre deux voisins de type 1 qui, eux, restent fixes ($\epsilon_1 = 0$).

ϵ_1/ϵ_2 est infini et $\omega = \omega_b = \sqrt{2C/M_2}$, les atomes de type 1 vibrent entre des voisins de type 2 qui restent fixes ($\epsilon_2 = 0$).

Ces quatre situations physiques sont illustrées sur la figure (2.3), les flèches indiquant le sens des déplacements atomiques et leur amplitude.

On s'aperçoit que la différence de masse entre les deux types d'atomes a pour effet d'introduire une bande de fréquences interdites, dans les courbes de dispersion, la figure (2.3). Lorsque la différence de masse tend vers zéro, la bande interdite devient nulle et on peut vérifier qu'on retrouve les courbes de dispersion de la chaîne linéaire.

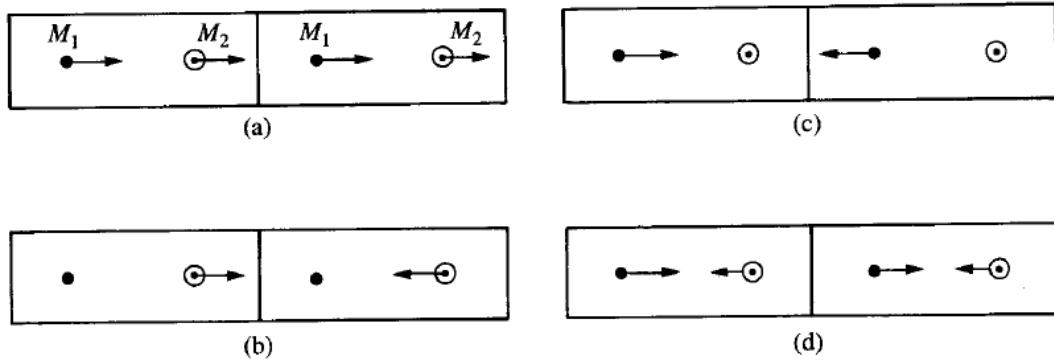
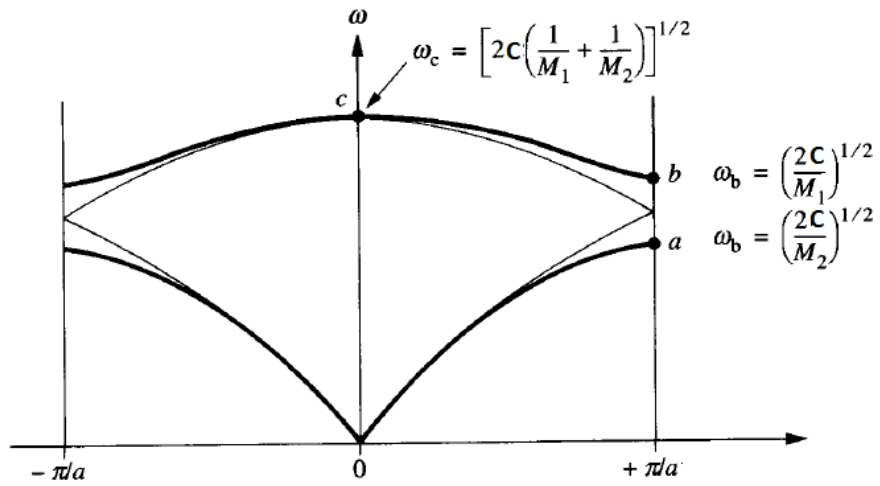


FIG. 2.3: Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire à deux atomes différents par maille, avec $M_2 > M_1$.

2.5 Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique

Dans ce paragraphe nous résumons les bases de la dynamique de réseau classique décrites dans tous les ouvrages qui traitent ce sujet.

On suppose un cristal parfait, périodique contenant N atomes et dont la maille élémentaire comprend p atomes. Une maille est repérée par un indice α et les atomes de la maille par un indice l . Le déplacement d'un atome l de la maille α par rapport à sa position d'équilibre est désigné par un vecteur \vec{u}_l^α dont les composantes sont exprimées dans un repère cartésien.

L'énergie cinétique du système à N atomes s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_{cell}} \sum_{l=1}^p M_l (\dot{\vec{u}}_l^\alpha)^2 \quad (2.32)$$

où M_l est la masse de l'atome l et $N_{cell} = N/p$ le nombre de cellules du cristal.

L'énergie potentielle V du cristal est une fonction des positions instantanées des atomes. Elle est développée autour de la position d'équilibre et se met sous la forme (2.8) :

$$V = V^{eq} + V^{harm}$$

V^{eq} est l'énergie potentielle à l'équilibre, le terme du premier ordre en u_{li}^α est nul à l'équilibre mécanique et ne figure pas dans (2.8). Le terme du second ordre V^{harm} correspond à l'approximation harmonique et s'écrit :

$$V^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha li} u_{li}^\alpha u_{kj}^\beta \frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^\alpha \partial u_{kj}^\beta} \quad (2.33)$$

α et β précisent les mailles élémentaires du cristal, l et k les atomes de la maille et i et j les coordonnées.

Les constantes de force dans l'espace direct $C_{likj}^{\alpha\beta}$ sont définies par la relation :

$$V^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha li} \sum_{\beta kj} u_{li}^\alpha u_{kj}^\beta C_{likj}^{\alpha\beta} \quad (2.34)$$

où

$$C_{likj}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^\alpha \partial u_{kj}^\beta} = C_{likj}^{\alpha\beta} (\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \quad (2.35)$$

Comme le système est invariant par la translation de vecteur \vec{R} , les constantes de force dépendent seulement de la différence $(\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha)$.

Les équations du mouvement des atomes sont déduites des équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{u}_i^\alpha} + \frac{\partial V}{\partial u_i^\alpha} = 0 \quad (2.36)$$

vérifient les relations (pour tout α, l, i) :

$$M_l \ddot{u}_i^\alpha + \sum_{\beta k J} C_{likj}^{\alpha\beta} u_{kj}^\beta = 0 \quad (2.37)$$

et forment un système de $3N$ équations couplées.

Le cristal étant périodique, on recherche les solutions de l'équation (2.37) dans l'espace réciproque sous la forme d'ondes planes :

$$u_i^\alpha(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_l}} A_{li}(\vec{q}) \exp \left[-i\omega t + i\vec{q}\vec{R}^\alpha \right] \quad (2.38)$$

avec $A_{li}(\vec{q})$ étant l'amplitude du déplacement.

Par substitution dans le système d'équations (2.37) et multiplication par $\exp \left[-i\omega t + i\vec{q}\vec{R}^\alpha \right]$ on obtient (pour tout α, l, I) :

$$-M_l \omega^2 A_{li}(\vec{q}) + \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 \left\{ \sum_{\beta} C_{likj}^{\alpha\beta} \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] \right\} A_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (2.39)$$

Dans l'expression figurant entre crochets, la somme sur β s'effectue sur toutes les mailles du cristal. Comme les constantes de forces exprimées dans l'espace direct ne dépendent que de la distance relative entre les mailles α et β , l'origine α ne joue aucun rôle et peut être mise égale à zéro.

On définit alors par la relation suivante les éléments de la *matrice dynamique* \tilde{D}_{likj}

$$\tilde{D}_{likj}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_k}} \sum_{\beta} C_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}^\beta) \exp \left[i\vec{q}\vec{R}^\beta \right] \quad (2.40)$$

qui est une simple transformée de *Fourier* des constantes de forces dans l'espace réel $C_{likj}^{\alpha\beta}$.

Le système d'équations initial des mouvements des atomes de dimension $3N$ se réduit par l'emploi des fonctions de *Bloch* u_{li}^α à un système à $3p$ équations couplées :

$$\sum_{k=1}^p \sum_{J=1}^3 \left[M_l \omega^2 \delta_{lk} \delta_{ij} - \tilde{D}_{likj}(\vec{q}) \right] A_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (2.41)$$

La matrice à diagonaliser est rendue hermétique en introduisant un vecteur propre dont l'amplitude est $a_{li} = \sqrt{M_l} A_{li}$, ce qui conduit au système :

$$\sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 \left[\omega^2 \delta_{lk} \delta_{ij} - \frac{D_{likj}(\vec{q})}{\sqrt{M_l M_k}} \right] \frac{\sqrt{M_k}}{\sqrt{M_l}} A_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (2.42)$$

La résolution de ce système fournit les fréquences de vibration $\omega(\vec{q})$ et les amplitudes de vibration $A_{kj}(\vec{q})$, les pulsations propres ω de vibration au point (\vec{q}) considéré correspondent aux valeurs propres de la matrice dynamique du cristal. Le quantum d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$ correspond au phonon de fréquence $\omega(\vec{q})$.

Les forces exercées sur les atomes sont reliées aux constantes de force $C_{likj}^{\alpha\beta}$ par relation (2.35)

$$F_{li}^\alpha = -\frac{\partial V}{\partial u_{li}^\alpha} = -\sum_{\beta} \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 C_{likj}^{\alpha\beta} u_{kj}^\beta \quad (2.43)$$

où F_{li}^α est la force exercée sur l'atome (l, α) dans la direction i due au déplacement de l'atome (k, β) dans la direction j .

Le calcul des modes propres de vibration requiert la connaissance de la matrice dynamique et la détermination de la matrice dynamique nécessite d'évaluer le changement d'énergie du cristal lorsqu'on déplace deux sous-réseaux d'atomes. Cela peut se faire :

◇ soit en utilisant la relation (2.43) pour calculer les constantes de force si l'on dispose des forces par rapport aux déplacements cartésiens de tous les atomes. Ce résultat est obtenu par la méthode dite "*des déplacements finis*" (technique dite *frozen phonon*).

◇ soit en évaluant directement la modification de l'énergie à l'aide des techniques de "*la réponse linéaire*".

Pour récapituler, le calcul des spectres des phonons dans l'approximation harmonique exige de connaître, soit par l'expérience ou le calcul, les constantes de force

comme point de départ. A partir des constantes de force, on peut construire la matrice dynamique pour un point (\vec{q}) de la zone de *Brillouin*. Puis, on résout l'équation aux valeurs propres et aux vecteurs propres, pour déterminer les fréquences $\omega(\vec{q})$. Ce procédé est répété pour chaque (\vec{q}) pour lequel on désire des informations sur les fréquences des phonons ou les vecteurs propres. La représentation des fréquences $\omega(\vec{q})$ en fonction de (\vec{q}) constitue les courbes de dispersion.

◇ *Discussions des solution* .

Dans le cas à trois dimensions, pour une cellule primitive avec une base de p atomes, il apparaît $3N$ *modes acoustiques* et $(3p - 3)N$ *modes optiques* de vibration. Le comportement qualitatif est le même que celui calculé dans le cas à une dimension. Et aussi dans ce cas, il est important d'examiner l'orientation du vecteur polarisation (\vec{A}). Dans un milieu isotrope on peut toujours choisir les directions de polarisation, pour un vecteur (\vec{q}) donné. Il y a donc : *Un mode longitudinal* polarisé le long de la direction de propagation ($\vec{A} \parallel \vec{q}$), et deux *modes transversaux* polarisés perpendiculairement à la direction de propagation ($\vec{A} \perp \vec{q}$), il y a donc au total $3N$ modes de vibrations possibles dans le cristal. Chaque atome ayant trois degrés de liberté, le nombre de modes de vibration possible est égal au nombre de degrés de liberté des atomes du réseau .

2.6 Modes normaux et phonons

Dans le modèle classique de l'approximation harmonique, la dynamique cristalline est analysée au moyen d'une combinaison linéaire de $3N$ modes de vibration appelés "*modes normaux*". Un mode normal de vibration correspond à une onde progressive de la forme $\vec{A} \exp[-i(\omega t - \vec{q}\vec{r})]$ où (\vec{q}) indique la direction de propagation de l'onde, ω la pulsation et (\vec{A}) amplitude de l'onde. Les énergies des modes normaux d'un cristal sont quantifiées : pour le vecteur (\vec{q}), La contribution de chaque mode normal à l'énergie est :

$$E^q = (n^q + \frac{1}{2})\hbar\omega(\vec{q}) \quad (2.44)$$

avec (n^q) est un entier ($n^q \geq 0$) spécifie l'état quantique. Le quantum d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$ est associé à une excitation élémentaire appelée *phonon*. De plus, le phonon représente un quantum d'énergie vibrationnelle du cristal.

2.7 Propriétés thermodynamiques

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

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

- Energie interne

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

$$E = N\bar{e}_c + N\bar{e}_p \quad (2.45)$$

On désigne cette énergie mécanique totale du système par E ; c'est l'énergie interne. Chaque état d'un système est caractérisé en particulier par son énergie interne. Une intervention extérieure se traduit par une modification de \bar{e}_c ou de \bar{e}_p ou de deux grandeurs simultanément. E est donc une fonction d'état c.-à-d. elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Si le système échange de l'énergie avec l'extérieur, son énergie interne va varier. Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire que la variation d'énergie interne au cours de la transformation est égale à la somme du travail W et de la chaleur échangés : $\Delta E = w + Q$

- Entropie

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

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

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (2.46)$$

Réversible si l'évolution a lieu entre deux points infiniment voisins, on obtient l'expression différentielle : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

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

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

- Chaleur spécifique

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

$$c_v = \frac{(\delta Q)_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (2.47)$$

- Energie libre F

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

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

La grandeur :

$$F = E - TS \quad (2.48)$$

est l'énergie libre du système.

• *La densité des phonons*

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

$$g(\omega) = 1/3nN \sum_{q,l} \delta(\omega - \omega(q, l)) \quad (2.49)$$

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

où ω_l est la plus grande fréquence des phonons.

2.7.1 Calcul des grandeurs thermodynamiques

Dans le calcul de premiers principes, Les propriétés thermodynamiques d'un système sont déterminées, la plupart du temps par les degrés de libertés de vibration du réseau [67], alors la connaissance complète du spectre de vibration avec exactitude est nécessaire pour le calcul de ces propriétés.

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

La théorie des vibrations du réseau discutées jusqu'ici n'a inclus que les termes quadratiques des déplacements interatomiques dans l'énergie potentielle V d'interaction. L'absence totale des termes anharmonique dans ce modèle harmonique conduite à plusieurs anomalies, puisque l'énergie potentiel V dépende explicitement par le volume d'équilibre. En effet, il est possible d'exprimer la quantité dont les fréquences des modes

normaux varient lorsque les vecteurs du réseau à l'équilibre varient de \vec{R} à $(1 + \varepsilon)\vec{R}$.

L'introduction de termes anharmoniques dans l'énergie potentielle est simple en principe, par analogie avec l'expression (2.8) qui donne la partie harmonique de U , on écrit :

$$U = U^{eq} + U^{harm} + U^{anh} \quad (2.50)$$

avec

$$U^{anh} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\vec{R}_1 \dots \vec{R}_n} D_{\mu_1 \dots \mu_n}^n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_n) u_{\mu_1}(\vec{R}_1) \dots u_{\mu_n}(\vec{R}_n) \quad (2.51)$$

où

$$D_{\mu_1 \dots \mu_n}^n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_n) = \frac{\partial^n U}{\partial u_{\mu_1}(\vec{R}_1) \dots \partial u_{\mu_n}(\vec{R}_n)} \Big|_{u \equiv 0} \quad (2.52)$$

2.7.2 Approximation quasiharmonique

La façon la plus simple pour calculer les effets anharmonique est de prendre l'approximation harmonique à n'importe quelle géométrie cristalline, même si elle ne correspond pas à la structure d'équilibre : c'est l'approximation quasiharmonique [12].

Cela revient à admettre que les énergies de l'oscillateur anharmonique sont données, comme dans le cas harmonique par :

$$E = \sum_{\vec{k}_\nu, s} \left(n_{\vec{k}_\nu, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}_\nu) \quad (2.53)$$

Par contre on tiendra compte du fait que la fréquence ω dépend de la géométrie du cristal $\omega = \omega(V)$, Cela ne serait pas le cas pour un oscillateur harmonique, dans les fréquences de vibration ne dépendent pas du volume.

Si on traite le cristal du point de vue quantique, la densité d'énergie u est donnée par :

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \text{ Avec } \beta = \frac{1}{k_B t} \quad (2.54)$$

où la somme est prise sur tous les états i possibles du système total. Cette relation indique que l'énergie de chaque état est prise en compte, en utilisant la statistique de *Boltzmann*, où la probabilité égale à :

$$\frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (2.55)$$

où le dénominateur est la fonction de partition Z .

Pour calculer la contribution des vibrations du réseau à l'énergie interne, nous utilisons l'expression explicite (2.53) des niveaux d'énergie dans la formule générale (2.54). Il est commode d'introduire la grandeur auxiliaire :

$$f = \frac{1}{V} \ln Z = \frac{1}{V} \ln \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (2.56)$$

d'où il est possible de tirer u par :

$$u = -\frac{\partial f}{\partial \beta} \quad (2.57)$$

Pour évaluer f il faut noter que les modes (\vec{k}_ν, s) sont indépendants (c'était la base choisie pour découpler les oscillateurs) et par conséquent la fonction de partition du système entier est le produit des fonctions de partition des modes :

$$Z = \prod_{\vec{k}_\nu, s} Z_{\vec{k}_\nu, s} \quad (2.58)$$

où

$$\begin{aligned} Z_{\vec{k}_\nu, s} &= \sum_{n_{\vec{k}_\nu, s}=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \hbar \omega_s(\vec{k}_\nu) \left(\frac{1}{2} + n\right)\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_s(\vec{k}_\nu)\right) (1 + e^{-\beta \hbar \omega_s(\vec{k}_\nu)} + e^{-2\beta \hbar \omega_s(\vec{k}_\nu)} + \dots) \end{aligned} \quad (2.59)$$

avec $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ on trouve.

$$Z_{\vec{k}_\nu, s} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_s(\vec{k}_\nu)\right)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_s(\vec{k}_\nu))} \quad (2.60)$$

donc

$$Z = \prod_{\vec{k}_\nu, s} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_s(\vec{k}_\nu)\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_s(\vec{k}_\nu))} \quad (2.61)$$

ce qui donne :

$$f = \frac{1}{V} \ln \prod_{\vec{k}, s} \frac{\exp[-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2]}{1 - \exp[-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})]} \quad (2.62)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \ln \frac{\exp[-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2]}{1 - \exp[-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})]} \quad (2.63)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_s(\vec{k}) - \ln(1 - \exp[-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})]) \right) \quad (2.64)$$

On en déduit u par la relation (2.57), soit :

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \hbar\omega_s(\vec{k}) \left[\langle n_{\vec{k}, s} \rangle + \frac{1}{2} \right] \quad (2.65)$$

où

$$\langle n_{\vec{k}, s} \rangle = \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega_s(\vec{k})] - 1} \quad (2.66)$$

La relation (2.65) indique que $\langle n_{\vec{k}, s} \rangle$ représente le nombre d'occupation moyen des phonons dans le mode normal (\vec{k}, s) pour un système en équilibre à la température T . $\langle n \rangle$ est ce que l'on appelle la fonction de distribution de *Bose-Einstein*. Elle joue pour les bosons le même rôle que la distribution de *Fermi-Dirac* joue pour les fermions.

Par conséquent, l'expression quantique de la densité d'énergie d'un cristal harmonique est :

$$u = u^{stat} + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \frac{1}{2}\hbar\omega_s(\vec{k}) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{\exp[\beta\hbar\omega_s(\vec{k})] - 1} \quad (2.67)$$

où le second terme vient de l'énergie de point zéro et le troisième terme est le seul qui dépende de la température.

Pour établir l'équation d'état, nous écrivons la pression P comme :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad (2.68)$$

où F est l'énergie libre de *Helmholtz*, donné par :

$$F = U - TS \quad (2.69)$$

puisque l'entropie S et l'énergie interne U sont reliées par :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.70)$$

Nous pouvons exprimer la pression entièrement en fonction de l'énergie interne, sous la forme :

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right] \quad (2.71)$$

Alors, l'énergie interne U d'un cristal devrait être donnée par le résultat (2.67) de l'approximation harmonique :

$$U = U^{stat} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) + \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\vec{k})] - 1} \quad (2.72)$$

en remplaçant ceci dans la forme générale (2.71), on trouve :

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U^{stat} + \sum_{\vec{k},s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\vec{k}) \right] + \sum_{\vec{k},s} -\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\vec{k})] - 1} \right] \quad (2.73)$$

Le coefficient de dilatation thermique α donné par :

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.74)$$

où B est l'inverse du coefficient de compressibilité du solide.

Substituant l'équation d'état (2.73) dans (2.74), nous trouvons le coefficient de dilatation thermique peut être écrit sous la forme :

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\vec{k},s} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_s(\vec{k}) \right) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\vec{k})] - 1} \right) \quad (2.75)$$

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\vec{k},s} \left(\frac{\partial \ln \omega_s(\vec{k})}{\partial \ln V} \right) \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\vec{k})] - 1} \right) \quad (2.76)$$

On définit le coefficient de *Grüneisen* $\gamma_s(\vec{k})$

$$\gamma_s(\vec{k}) = -\frac{V}{\omega_s(\vec{k})} \frac{\partial \omega_s(\vec{k})}{\partial V} = -\frac{\partial \ln \omega_s(\vec{k})}{\partial \ln V} \quad (2.77)$$

où $\gamma_s(\vec{k})$ est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin et une variation de volume, pour le mode (\vec{k}, s) , comme étant l'opposé de la dérivée logarithmique de la fréquence du mode par rapport au volume.

La contribution du mode normal (\vec{k}, s) à la chaleur spécifique C_v , donnée par :

$$C_v = \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\vec{k})] - 1} \quad (2.78)$$

Donc, on peut définir le paramètre de Grüneisen globale :

$$\gamma = \frac{\sum_{\vec{k}, s} \gamma_s(\vec{k}) C_{vs}(\vec{k})}{\sum_{\vec{k}, s} C_{vs}(\vec{k})} \quad (2.79)$$

Dans le cas où γ est une constante, l'expression (2.78) peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{3B} \quad (2.80)$$

On arrive ainsi à la conclusion que si $T \gg \theta_D$ le coefficient de dilatation thermique α est constant, par contre pour $T \ll \theta_D$ α varie en T^3 et tend vers zéro lorsque T diminue.

Dans l'approximation quasiharmonique, l'énergie libre associée aux vibrations d'un oscillateur donnée par :

$$F(V, T) = U^{stat}(V) + F^{vib}(V, T) \quad (2.81)$$

La contribution vibrationnelle à l'énergie libre est égale :

$$F^{vib}(V, T) = \sum_{s=1}^{3nN} \left(\frac{\omega_s}{2} + k_B T \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_s}{k_B T}\right) \right] \right) \quad (2.82)$$

où n est le nombre des atomes dans la cellule primitive et N le nombre de cellule dans le cristal. Les fréquences de vibration ω_s dépend de la géométrie du cristal (V). L'entropie S donné par :

$$\begin{aligned} S(V;T) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ &= \sum_s \left(-k_B \ln[1 - \exp(-\frac{\omega_s}{k_B T})] + \frac{\omega_s}{T} \frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\vec{k})] - 1} \right) \end{aligned} \quad (2.83)$$

et la capacité calorifique à volume constant C_V est :

$$\begin{aligned} C_V(V;T) &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \sum_s k_B \left(\frac{\omega_s}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\frac{\omega_s}{k_B T})}{\left(\exp[-\frac{\omega_s}{k_B T}] - 1 \right)^2} \end{aligned} \quad (2.84)$$

2.8 Propriétés élastiques

2.8.1 Déformation

La déformation (Strain) est le processus au cours duquel un corps change ses dimensions en répondant à des forces extérieures. On nomme déformation élastique toute déformation produisant des effets réversibles. Dans le cas de l'irréversibilité, la déformation est dite plastique.

Pour la description de la déformation d'un corps [13], on procède comme suit :

Supposons que trois vecteurs orthogonaux \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} de longueur unité soient liés au solide non déformé. Après une petite déformation uniforme (chaque maille élémentaire du cristal subit la même déformation) du solide les axes ont changé d'orientation et de longueur .

Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonction des anciens.

$$\begin{aligned} \vec{x}' &= (1 + \varepsilon_{xx})\vec{x} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\ \vec{y}' &= \varepsilon_{yx}\vec{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\ \vec{z}' &= \varepsilon_{zx}\vec{x} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{z} \end{aligned} \quad (2.85)$$

Les nouveaux vecteurs ne sont pas de longueur unité. Les coefficients $\varepsilon_{\alpha\beta}$ définissent la déformation ; ils sont des rapports de longueur et sont donc sans dimension.

Soit un atome initialement en $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$, sous la déformation (2.85) il occupera la position $\vec{r}' = x'\vec{x}' + y'\vec{y}' + z'\vec{z}'$. Le déplacement de la déformation est défini par :

$$\vec{R} \equiv \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}) \quad (2.86)$$

soit d'après (2.85)

$$\vec{R}(\vec{r}) \equiv (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\vec{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\vec{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\vec{z} \quad (2.87)$$

en introduisant u , v , et w , nous obtenons la forme générale de déplacement :

$$\vec{R}(\vec{r}') = u(\vec{r}')\vec{x}' + v(\vec{r}')\vec{y}' + w(\vec{r}')\vec{z}' \quad (2.88)$$

Un développement de \vec{R} en série de *Taylor* avec $\vec{R}(0) = 0$, et à partir des équations (2.87) et (2.88) on obtient :

$$x\varepsilon_{xx} \cong x \frac{\partial u}{\partial x} ; x\varepsilon_{yx} \cong y \frac{\partial u}{\partial y} ; etc. \quad (2.89)$$

On utilise habituellement les coefficients $e_{\alpha\beta}$ au lieu des $\varepsilon_{\alpha\beta}$. Les composantes de la déformation e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} sont définies par les relations :

$$e_{xx} \equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} ; e_{yy} \equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} ; e_{zz} \equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (2.90)$$

Les autres composantes de déformation e_{xy}, e_{yz}, e_{zx} sont définies comme étant les variations des angles entre les axes : en utilisant (2.85), nous obtenons :

$$\begin{aligned} e_{xx} &\equiv \vec{x}' \cdot \vec{y}' \cong \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} &\equiv \vec{y}' \cdot \vec{z}' \cong \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ e_{zx} &\equiv \vec{z}' \cdot \vec{x}' \cong \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.91)$$

Les six coefficients $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$ définissent complètement la déformation. Pour simplifier la notation on définit le tenseur des déformations d'ordre 2 noté \bar{e} , il est symétrique $e_{ij} = e_{ji}$.

2.8.2 Dilatation

L'augmentation relative de volume V associée à la déformation est appelée dilatation δ . La dilatation est négative dans le cas d'une pression hydrostatique.

Après déformation, le volume est $V' = |\vec{x}' \cdot (\vec{y}' \times \vec{z}')|$.

En utilisant (2.85) la dilatation est donc donnée par :

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \cong e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad (2.92)$$

où V est le volume avant la déformation. Les termes du deuxième ordre ont été négligés

2.8.3 Contraintes

La notion de contrainte (stress) résulte de la considération des forces intérieures qui naissent dans un solide lorsqu'on le déforme. Un corps est soumis à des contraintes lorsqu'une partie de celui-ci exerce des forces sur des parties voisines. Puisque ces forces doivent dépendre des dimensions du corps, on normalise la description des forces appliquées. On obtient une quantité ; la contrainte qui se rapporte à un corps de dimension unité. Donc la contrainte est la force qui, par unité d'aire, s'exerce à la surface d'un élément du solide, et qui créée par le milieu qui l'entoure. Elle est donc homogène à une pression ; elle a la dimension d'une force par unité de surface ($1Pa = 1Newton/m^2$) ou d'une énergie par unité de volume.

Pour la description des contraintes, on considère un petit cube de matériau situé à l'intérieur de l'objet soumis à des contraintes. Comme ce cube est lié à son environnement, le reste du corps matériel exerce sur ses faces des forces généralement obliques par rapport aux axes de références.

La contrainte comporte 18 composantes (trois composantes sur chacune des six faces du cube) Ce nombre se réduit à 6 de composantes indépendantes :

$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$, où le premier indice indique la direction de la force et le second donnent la normale à la plane sur lequel s'applique la force.

On définit le tenseur des contraintes d'ordre 2 noté $\bar{\sigma}$, il est symétrique $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

2.8.4 Loi de Hooke

Cette loi traite le comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke (1635-1702), par la phrase "*telle extension, telle force*". De sa loi deux aspects ne sont importants : la linéarité et l'élasticité. Ces deux aspects sont pas identiques, la linéarité exprime (l'allongement est proportionnel à la force) l'élasticité que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial.

L'élasticité a une limite, que est indépendante de la notation de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire ; donc proportionnelle et réversible. Le faite que l'on est en faible déformation, on peut faire une approximation de la loi réelle (développement au premier ordre). Il s'agit en fait d'approcher le potentiel interatomique par une parabole.

2.8.5 Constantes élastiques

D'après les considérations ci-dessus, on postule qu'il existe une relation linéaire entre \bar{e} et $\bar{\sigma}$, qui admet que les composantes de la déformation ($e < 10^{-4}$), sont fonction linéaires des contraintes. Cela conduit (en termes de tenseur) aux relations linéaires suivantes :

$$\bar{e} = \tilde{S}\bar{\sigma} \quad (2.93)$$

inversement les composantes de la contrainte sont des fonctions linéaires des composantes de la déformation :

$$\bar{\sigma} = \tilde{C}\bar{e} \quad (2.94)$$

Le comportement élastique du matériau est alors modélisé par le tenseur \tilde{C} (dit tenseur élastique) d'ordre 4 ; il est une caractéristique du matériau, qui représente les propriétés mécanique. On peut l'écrire sous forme indicielle :

$$\bar{\sigma}_{ij} = \tilde{C}_{ijkl} \bar{e}_{kl} \quad (2.95)$$

Les coefficients \tilde{C}_{ijkl} (les éléments définissant le tenseur \tilde{C}) sont les constants élastiques (modules d'élasticité). Ils sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes les contraintes aux déformations. L'équation (2.95) constitutive définit une loi de comportement traduisant la réponse linéaire d'un matériau sous contrainte. Elle définit la loi de *Hooké* généralisée à trois dimensions.

2.8.6 Méthode de calcul les constantes élastiques

Un corps élastique soumis à une contrainte extérieure σ_{ij} subit une déformation instantanée e_{ij} et l'énergie élastique est stockée à l'intérieur du corps. Quand la contrainte est relâchée, le corps retrouve sa forme initiale immédiatement et il n'y a pas de dissipation de chaleur. De ce fait, la variation de l'énergie libre d'un cristal en compression isotherme est une fonction quadratique des éléments du tenseur de déformation dans le cas où la loi de *Hooké* s'applique. L'expression de l'énergie élastique s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (2.96)$$

On peut obtenir les composantes de la contrainte dérivant E par rapport à la composante de déformation correspondante :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\partial E}{\partial e_{ij}} \\ &= C_{ijkl} e_{kl} \end{aligned} \quad (2.97)$$

On vérifie que :

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \quad (2.98)$$

Donc, on peut déterminer les constantes d'élasticité à partir de la relation *énergie-déformation* [14] ou à partir de la relation *contrainte-déformation* [15], cette dernière est la méthode que nous avons utilisée dans notre étude.

Dans la méthode de la contrainte-déformation, le tenseur élastique est défini comme étant la variation de la contrainte dans la direction i quand la déformation change dans la direction j

$$c_{ij} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \quad (2.99)$$

Pour de petites déformation la variation de σ est linéaire en ε et on aura dans ce cas [15]

$$c_{ij} = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_j} \quad (2.100)$$

3.1 Introduction

Il existe différentes méthodes pour comprendre les propriétés physiques des matériaux : Les méthodes *empiriques* qui sont basées sur les expériences. Les méthodes *semi empiriques* qui utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour comprendre d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement. Les méthodes de *premiers principes* qui utilisent comme entrée uniquement les numéros atomiques des éléments constitutifs du composé et sa structure. Ces méthodes de premiers principes sont connues comme les calculs *abinitio* [16, 17], dont la majorité est basée sur *la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* [18] qui stipule que la connaissance de la densité électronique permet de déterminer les propriétés de l'état fondamentale.

La *DFT* trouve ses origines dans le modèle développé par *Thomas* [19] et *Fermi* [20]. Qui ont introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée suivie par un travail purement théorique dû à *Hohenberg* et *Kohn* [21], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie. *Kohn* et *Sham* [28] ont proposé ensuite une méthode exacte pour obtenir la densité et l'énergie d'un système pour un potentiel externe donné.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est actuellement la seule permettant l'étude de système de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation de manière satisfaisante [23].

3.2 Approche abinitio

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

Considérons un système matériel constitué de N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_J\}$, l'équation de *Schrödinger* dépendante du temps est donnée par :

$$\hat{H}\psi\left(\{\vec{R}_J\},\{\vec{r}_i\},t\right)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi\left(\{\vec{R}_J\},\{\vec{r}_i\},t\right) \quad (3.1)$$

où H est l'opérateur Hamiltonien du système $\{M \text{ noyaux} + N \text{ électrons}\}$.

La résolution de l'équation (3.1) est très difficile car elle comporte un grand nombre de degrés de liberté, mais on peut les réduire en s'intéressant dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps :

$$\left[\hat{T}_n + \hat{T}_e + V_{n,e} + V_{e,e} + V_{n,n}\right]\psi\left(\{\vec{R}_J\},\{\vec{r}_i\}\right)=\varepsilon\psi\left(\{\vec{R}_J\},\{\vec{r}_i\}\right) \quad (3.2)$$

avec ε est l'énergie de l'état fondamental décrite par $\psi\left(\{\vec{R}_J\},\{\vec{r}_i\}\right)$, et les termes $\left(\hat{T}_n, \hat{T}_e, V_{n,e}, V_{e,e}, V_{n,n}\right)$ correspondent respectivement aux termes suivants :

◇ Energie cinétique des M noyaux de masse M_n

$$\hat{T}_n = \sum_J^M -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_J}^2}{2M_n} \quad (3.3)$$

◇ Energie cinétique des N électrons de masse m_e

$$\hat{T}_e = \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m_e} \quad (3.4)$$

◇ Interaction coulombienne attractive noyaux-électron

$$\hat{V}_{n,e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,J} \frac{e^2 Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \quad (3.5)$$

◇ Interaction coulombienne répulsive électron-électron

$$\hat{V}_{e,e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.6)$$

◇ Interaction coulombienne répulsive noyaux-noyaux

$$\hat{V}_{n,n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.7)$$

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

L'approximation de *Born-Oppenheimer* [24], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs abinitio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les électrons et les noyaux $\left(\frac{m_e}{M_n} = \frac{1}{1830}\right)$. Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions.

Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques.

La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux $\chi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques $\varphi_R(\vec{r})$:

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R}) \varphi_R(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de *Schrödinger* revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont privés de leur statut dynamique, et sont réduits à une charge positive qui est devenue externe au nuage électronique. Le problème à $(N + M)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les N électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux.

Dans le cadre de cette approximation, le terme d'énergie cinétique nucléaire s'annule ($\hat{T}_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyaux est éliminée et le terme d'énergie potentiel de répulsion noyau-noyau devient une constante. On a alors à résoudre l'équation de *Schrödinger* électronique suivante :

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,n} + \left(\hat{V}_{n,n} = C^{ste} \right) \right] \varphi_R(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_R(\vec{r}) \quad (3.9)$$

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

En 1928, *Hartree* [25] a proposé une approximation qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évolua dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (c'est à dire, l'approximation de *Hartree* consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et les électrons). A chaque électron correspond une orbitale, et la fonction d'onde totale $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, est représentée comme le produit des fonctions d'ondes individuelles de toute les particules constituant le système, orthogonales entre elles :

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (3.10)$$

puis, on minimise l'énergie du système dans l'équation (3.9) par rapport à la variation des fonctions (φ_i), ce qui donne une équation de *Schrödinger* effective pour chaque (φ_i) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext} + U_i(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

où V_{ext} est le potentiel dû aux noyaux, et $U_i(\vec{r})$ est le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons. Dans cette théorie de champ moyen, le mouvement des électrons est supposé non corrélés.

En 1930, *Fock* [26] a montré que la fonction d'onde de *Hartree* (3.10) viole le principe d'exclusion de *Pauli* parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange $V_{ex} \varphi_i(\vec{r})$.

La fonction d'onde $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est alors remplacée par un déterminant de *Slater* [27] formé par les fonctions d'onde monoélectroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange.

$$\varphi(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

on obtient ainsi les équations de *Hartree-Fock* :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) + V_{ex} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

$$V_{ex} \varphi_i(\vec{r}) = - \sum_j \int d\vec{r}_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi_j^*(\vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_j) \varphi_j(\vec{r}_i) \delta_{s_i s_j} \quad (3.14)$$

malgré que cette approximation introduise le terme d'échange, les effets de corrélation entre les électrons, reste toujours sous-estimée. L'objectif de l'approximation de *Hartree-Fock* [26] est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes.

3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la Fonctionnelle de la densité s'est donnée pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons. Dans le formalisme de la DFT l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique, elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème, étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ à N , représente le nombre d'électrons du système, aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimension. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* [18, 21].

◇ *Premier théorème*

Si on considère un gaz d'électron, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondant. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état sont des fonctionnelle du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par *Hohenberg* et *Kohn* [21], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la

densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$:

- *L'énergie totale du système à l'état fondamental est fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$*

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (3.15)$$

ce résultat constitue le premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn*. (A la différence de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde).

◇ *Deuxième théorème*

- *L'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$*

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (3.16)$$

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

Selon le premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn*, la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ peut être écrite selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.17)$$

où le terme $\int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux - électrons, et $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de $\rho(\vec{r})$, ne dépend pas du potentiel externe V_{ext} qui agit sur le système et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e[\rho(\vec{r})]$ et une composante d'interaction de *Coulomb* mutuelle des électrons $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (3.18)$$

la minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile. Ce problème peut être contourné par des approximations.

La plus répandue est celle de *Kohn-Sham* [23, 28] cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

◇ *Première approximation*

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

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.19)$$

où $T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, et $E_H[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle correspondante à la composante de Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron (ne prend pas en compte l'espace discret des électrons).

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.20)$$

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

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) \quad (3.21)$$

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

◇ *Deuxième approximation (Introduction des orbitales)*

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

$$T = \sum_i^N n_i \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_e} | \varphi_i \rangle \quad (3.22)$$

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

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_e} | \varphi_i \rangle \quad (3.23)$$

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.24)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (3.25)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.26)$$

où Les φ_i sont les états à une seule particule et $E_H[\rho(\vec{r})]$ est le potentiel de *Hartree* des électrons et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.27)$$

Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Jusqu'ici la *DFT* est une méthode exacte mais pour que la *DFT* et les équations de *Kohn-Sham* deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

3.4 Les effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : *l'échange* et la *corrélation*.

◇ *L'effet d'échange*

Résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie de *Hartree-Fock* [25, 26] en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* [27].

◇ *Les effets de corrélation*

La composante dynamique désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne, elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé au-delà du champ moyen dans l'approche *Hartree-Fock*. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau de l'approximation de *Hartree-Fock* [25, 26].

3.5 Approximation de la densité locale

En 1965, *Kohn -Sham* [28] proposaient l'approximation de la densité locale (*LDA*), elle est basée sur le fait que, la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autre terme, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.28)$$

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

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.29)$$

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement en interpolant des calculs *Monte-Carlo* par *Ceperley* et *Alder* [29], qui ont déterminé le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ en fonction de la densité du gaz homogène d'électrons. D'autres formes paramétrisées de $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ comme par exemple celles de *Vosko*, *Wilk* et *Nusair* [30] ou de *Perdew* et *Zunger* [31]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats proches.

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la fonctionne *LDA* relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme . Elle fournit généralement des accords satisfaisant avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases.

3.6 Approximation du Gradient Généralisé

Les améliorations de l'approche *LDA* se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, non uniforme et non locale. la fonctionnelle du gradient généralisé (GGA) permet de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets .

Une première étape réalise dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons, et elle soit de la forme [32] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int F_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.30)$$

où F_{xc}^{GGA} est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

A l'instar de ε_{xc}^{LDA} en *LDA*, la grandeur $F_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ doit être paramétrée d'une façon analytique afin de faciliter les calculs. Il existe nombreuses formes de F_{xc}^{GGA} , dont les plus couramment utilisées sont celles introduites par *Becke* [33], *Perdew et Wang* [34] et *Perdew, Burke et Ernzerhof* [35].

L'utilisation d'une fonctionnelle de type *GGA* permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par le *LDA* .

3.7 Résolution des équations de Kohn-Sham

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Théoriquement, il est possible de résoudre les équations de *Kohn et Sham*. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

3.7.1 Théorème de *Bloch*

Les états propres de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons daignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, telle que les équations de *Kohn* et *Sham*, satisfont les équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (3.31)$$

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie [11]. Cette représentation va grandement se simplifier. En effet, la notion de périodicité va permettre de passer de la description d'un système de taille infinie à celle d'une maille élémentaire de taille finie. En termes mathématique, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (3.32)$$

$$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi(\vec{r}) \quad (3.33)$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (3.34)$$

avec :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.35)$$

où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct.

Leur étude pourra donc se limiter à l'exploration d'une zone réduite de l'espace : la maille élémentaire définie par les vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 .

Le potentiel effectif a la périodicité du cristal et peut être exprimé comme une série de *Fourier*, et donc le passage de l'espace direct (réel) à l'espace réciproque :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) \exp(i\vec{G}_m \cdot \vec{r}) \quad (3.36)$$

où \vec{G}_m représente un vecteur du réseau réciproque.

Les coefficients du développement précédent vérifient :

$$V_{eff}(\vec{G}) = \frac{1}{N_{cell}} \int_{\Omega} V_{eff}(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (3.37)$$

Où Ω_{cell} est le volume de la cellule unité, N_{cell} est le nombre de cellules unité et Ω est le volume du cristal.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation se traduit au niveau des fonctions d'onde par le théorème de *Bloch*. qui stipule que :

" *Toute fonction d'onde monoélectronique d'un réseau cristallin peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ de même p riodicite que le potentiel périodique* ".

Dans ce cas les fonctions propres de *Kohn-Sham* sont régies par le théorème de *Bloch*, et chaque fonction d'onde électronique $\varphi(\vec{r})$ peut se développer sur la base des ondes planes $|\vec{k}\rangle$.

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad (3.38)$$

avec :

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.39)$$

cette condition d'invariance par symétrie de translation amène donc à définir un nouveau nombre quantique propre aux orbitales de *Bloch*, le vecteur d'onde (\vec{k}). Ce vecteur est défini dans l'espace réciproque et plus particulièrement dans la première zone de *Brillouin*, équivalent de la maille unitaire de *Wigner-Seitz* dans l'espace réciproque, et n correspond à l'indice de bande.

La fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ étant périodique, elle peut également être exprimée comme une série de Fourier, et donc le passage de l'espace direct (réel)   l'espace réciproque :

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_m C_{n,m}(\vec{k})exp(i\vec{G}_m\cdot\vec{r}) \quad (3.40)$$

Cette transformation est d'un intérêt majeur du point de vue des calculs car les différents opérateurs (sous forme matricielle) seront traités ou bien dans l'espace direct ou bien dans l'espace réciproque selon qu'ils sont diagonaux dans l'un ou l'autre de ces espaces [36].

En conclusion, on écrit la fonction d'onde sous la forme d'une fonction de *Bloch*

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_m C_{n,m}(\vec{k})exp[i(\vec{k} + \vec{G}_m)\cdot\vec{r}] \quad (3.41)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$.

Le développement des états propres sur les fonctions de base conduit à la résolution du système d'équations :

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\vec{k}) C_{n,m'}(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \sum_{m'} S_{m,m'}(\vec{k}) C_{n,m'}(\vec{k}) \quad (3.42)$$

avec :

$$H_{m,m'}(\vec{k}) = \langle \phi_{m,\vec{k}} | H_{eff} | \phi_{m',\vec{k}} \rangle \quad (3.43)$$

$$S_{m,m'}(\vec{k}) = \langle \phi_{m,\vec{k}} | \phi_{m',\vec{k}} \rangle \quad (3.44)$$

Les éléments $S_{m,m'}$ sont présents dans (3.42) lorsqu'on utilise une base non orthogonale. L'ensemble des éléments $S_{m,m'}$ forment une matrice appelée matrice de recouvrements. La diagonalisation de l'Hamiltonien fournit pour chaque point \vec{k} un ensemble d'états propres qui se distinguent par l'indice n .

Le théorème de *Bloch* permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équation mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations algébriques pour un nombre infini de points \vec{k} . La description du système et son étude se limitent à la région de l'espace définie par la maille unitaire, qui dans l'espace réciproque se retrouve au niveau de la première zone de *Brillouin*.

3.7.2 L'échantillonnage de la zone de *Brillouin*

A priori le nombre de vecteurs \vec{k} appartenant à la zone de *Brillouin* est très grand car il correspond au nombre de cellules du cristal. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* se fera donc pour un échantillonnage de points \vec{k} tenant compte de la symétrie de la première zone de *Brillouin*.

◇ *Passage à une somme discrète*

Le calcul de la densité électronique conditionne en *DFT* toutes les propriétés de l'état fondamental du système, que ce soient les états de *Kohn-Sham* (via le potentiel V_{eff}

dépendant de $\rho(\vec{r})$, ou des propriétés intégrées comme l'énergie totale par exemple. Exprimée dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(\vec{r})$ s'écrit

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_n \int_{ZB} d\vec{k} \rho_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.45)$$

avec

$$\rho_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = |\varphi_{\vec{k},n}(\vec{r})|^2 \quad (3.46)$$

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

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} d\vec{k} \longrightarrow \frac{1}{N_k} \sum_{\vec{k}} \quad (3.47)$$

◇ *Prise en compte des symétries*

Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k} dans une maille primitive de l'espace réciproque périodique. Ainsi la question qui se pose : existe-t-il un choix plus approprié de cette maille? La première zone de *Brillouin*, par définition est la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence [11].

Afin de réduire le nombre de termes à calculer dans la somme (3.47) (et donc le temps de calcul), on prend en compte les symétries du système considéré : ceci permet de diminuer le nombre de points \vec{k} en se limitant à la première zone de *Brillouin* irréductible (*ZBI*). En introduisant le poids $w_{\vec{k}}$ de chaque point \vec{k}

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\vec{k}}^{ZB} \rho_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{N_{irred}} \sum_{\vec{k}}^{ZBI} w_{\vec{k}} \rho_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.48)$$

où N_{irred} est le nombre de point \vec{k} dans la zone de Brillouin irréductible.

◇ *Points spéciaux*

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à intégrer sur la zone de *Brillouin*. Cette somme est déterminée grâce

à un échantillonnage des points \vec{k} qui consiste à diviser la zone de *Brillouin* en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour pratiquer l'intégration dans la zone de *Brillouin* comme les méthodes de *Chadi et Cohen* [37], de *Joannopoulos et Cohen* [38], d'*Evarestov et Smirnov* [39]. La méthode utilisée dans ce mémoire est celle de *Monkhorst et Pack* [40], l'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point \vec{k} , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la zone de *Brillouin* en un point unique, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité.

Cette méthode a l'avantage de conduire à l'utilisation d'une grille uniforme de points \vec{k} , déterminée par une formule valable quel que soit le cristal

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} \vec{G}_i \quad (3.49)$$

où $\delta_i = (0, 1)$, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$, et où \vec{G}_i est un vecteur primitif du réseau réciproque. Pour déterminer la taille de la grille de points \vec{k} à utiliser, on procède comme pour l'énergie de coupure E_{cut} , par des tests successifs et d'effectuer des études de convergence.

3.7.3 Procédure de résolution des équations de *Khon-Sham*

La résolution des équations de *Kohn-Sham* se fait d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (3.1).

la procédure débute par la définition d'une densité de départ ρ^{in} correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité cristalline initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (3.50)$$

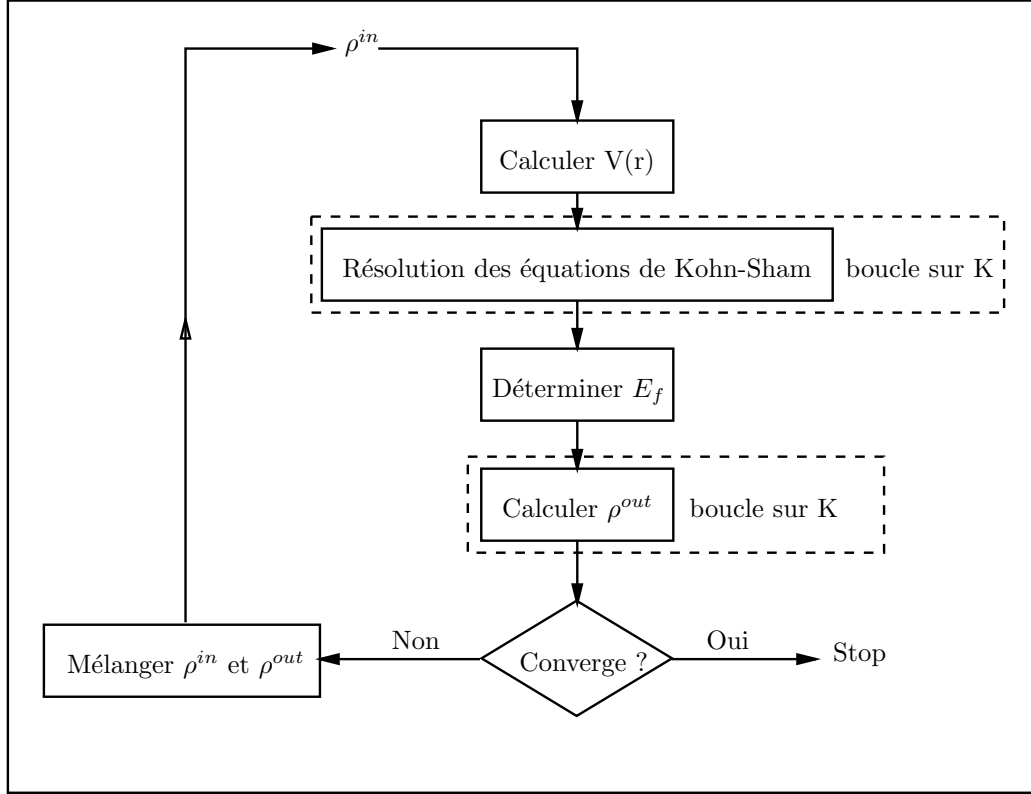


FIG. 3.1: Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de *Kohn-Sham*

cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de *Poisson* afin de générer le potentiel coulombien correspondant (V_c) [36].

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (3.51)$$

Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à $V_{e,e}$) et du potentiel nucléaire ($V_{n,n}$). Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et corrélation (V_{xc}). L'équation de *Schrödinger* mono-particule est alors résolue, lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et les vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice :

$$(H - \varepsilon_m S)C_p^m = 0 \quad (3.52)$$

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

$$\rho^{out}(\vec{r}) = \sum_{occupes} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.53)$$

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

$$\rho_{n+1}^{in} = (1 - \alpha)\rho_n^{in} + \alpha\rho_n^{out} \quad (3.54)$$

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

3.8 Les implémentations de la DFT

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est fournie dans le tableau (3.1)

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de *l'énergie cinétique* et de *l'énergie d'échange-corrélation* ainsi que la nature de *la base* et *du potentiel*. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation :

- ◇ *L'énergie cinétique* peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers une formulation *relativiste* de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.

TAB. 3.1: Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange corrélation et la base dans le cadre de la DFT.

<i>Potentiel</i>	<i>Echange Corrélation</i>	<i>Base</i>
<i>Conditions aux limites</i> ◇ <i>Périodiques</i> ◇ <i>Non-périodiques</i>	<i>Local</i> ◇ <i>LDA</i> ◇ <i>GGA</i>	◇ <i>Ondes planes</i> ◇ <i>Ondes planes augmentées</i> ◇ <i>Orbitales atomiques numériques</i>
<i>Forme</i> ◇ <i>Muffin-tin</i> ◇ <i>Full-potentiel</i>	<i>Semi-Local</i> ◇ <i>Meta-GGA</i>	◇ <i>Orbitales de type Slater</i> ◇ <i>Orbitales de type Slater augmentées</i>
<i>Traitement des électrons de Cœur</i> ◇ <i>Tous électrons</i> ◇ <i>Pseudopotentiels</i>	<i>Non Local</i> ◇ <i>Hybrides</i>	◇ <i>Orbitales Gaussiennes</i> ◇ <i>Orbitales Gaussiennes</i> + <i>Ondes planes</i>

- ◇ Le choix du traitement de *l'échange corrélation* est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisis.
- ◇ **Les bases** de type *orbitales localisées* ou *orbitales atomiques* (numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques et des systèmes périodiques les bases *d'ondes planes* sont également utilisées pour traiter les réseaux cristallins.
- ◇ **Le traitement du potentiel** est très étroitement lié au choix de la base. A titre d'exemple, une base *d'ondes planes* pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un *pseudopotentiel*. De la même façon une base *d'ondes planes augmentées* est typiquement utilisée dans un traitement *tous électrons* en appliquant les conditions aux limites périodiques.

3.9 Méthode de la réponse linéaire

Dans la dernière décennie plusieurs approches entièrement fondées sur les calculs de premiers principes ont vu le jour pour étudier la dynamique des réseaux. Un calcul *ab initio* tient uniquement compte des interactions entre les particules et n'utilise pas de paramètres ajustables. Ces approches peuvent être rangées en deux classes : la méthode directe *des petits déplacements* (*phonons gelés*) [41–44] et la méthode de *la réponse linéaire* [45–47, 54].

Les propriétés vibrationnelles sont obtenues par la résolution de la matrice dynamique classique. Celle-ci est construite par les constantes de force. Dans la méthode des phonons gelés les constantes de force calculées dans l'espace direct, dans laquelle on calcule l'énergie associée au déplacement d'un atome dans une direction donnée pour différentes amplitudes de déplacement, puis sa dérivée seconde par différence finie. L'interpolation par une fonction quadratique donne alors un élément de la matrice dynamique. On procède de même pour chaque atome, puis on diagonalise l'ensemble. Dans la méthode de la réponse linéaire les constantes de force exprimées directement dans l'espace réciproque, elle est basée sur l'extension perturbative de la *DFT* (Density Functional Perturbative Theory, *DFPT*), et consiste à expliciter la matrice dynamique à partir de la densité électronique.

Dans cette Section, on présente la méthode utilisée pour déterminer les propriétés vibrationnelles des systèmes étudié, la méthode de la réponse linéaire.

3.9.1 Calcul des forces

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

$$\vec{F}_{\vec{R}} = -\nabla_{\vec{R}}V(\vec{R}) \quad (3.55)$$

Par analogie dans la mécanique quantique les forces peuvent être déterminés par :

$$\vec{F} = -\nabla_{\vec{R}}\langle E \rangle \quad \text{avec} \quad \langle E \rangle = \min\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (3.56)$$

En 1939, *Hellmann* et *Feynman* [49] ont affirmé que pour n'importe quel paramètre (λ) (dans notre cas c'est les coordonnées nucléaires). La première dérivée des valeurs propres d'un Hamiltonian, (H_λ), est donnée par la moyenne de la dérivée du l'hamiltonian :

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \rangle \\ &= \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi \rangle + E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle\end{aligned}\quad (3.57)$$

Ainsi, le théorème de *Hellmann-Feynman* devient finalement :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi \rangle \quad (3.58)$$

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

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

$$\vec{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = -\langle \varphi(\vec{r}; \vec{R}) | \frac{\partial H_e^{BO}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} | \varphi(\vec{r}; \vec{R}) \rangle \quad (3.59)$$

$\varphi(\vec{r}; \vec{R})$ est la fonction d'onde de l'état fondamental électronique de l'Hamiltonien de *Born-Oppenheimer* (3.8) relative aux valeurs des paramètres $\{\vec{R}_I\}$, et (H_e^{BO}) est l'Hamiltonien électronique de *Born Oppenheimer*.

$$\vec{F}_I = \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \frac{\partial^2 V_{n,n}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \quad (3.60)$$

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

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

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

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

Le terme décrit par l'intégrale correspond à la valeur moyenne dans l'état fondamental de la dérivée du potentiel d'interaction électron-noyau. Ce terme relie la force électrostatique à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ associée à la configuration des ions \vec{R}_I dans l'état fondamental.

3.9.2 Calcul les constantes de force

Le calcul de phonon dans l'approximation harmonique exige de connaître les constantes de force comme point de départ. A partir des constantes de force, on peut construire la matrice dynamique pour un point (\vec{q}) de la zone de *Brillouin*. Les constantes des forces peuvent être calculées à partir de la différenciation de la forces de *Hellmann-Feynman* (3.60) pour des petits déplacements atomiques autour de leurs positions d'équilibre :

$$\begin{aligned} C_{ij}^{IJ} &= -\frac{\partial F_I}{\partial R_J} \\ &= -\int \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \delta_{IJ} \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r} + \frac{\partial^2 V_{n,n}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \end{aligned} \quad (3.61)$$

L'équation (3.61) montre que pour déterminer les propriétés vibrationnelles du système, il faut connaître la densité de charge électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$, et aussi la réponse linéaire à une perturbation due au mouvement des noyaux $\partial \rho(\vec{r}) / \partial \vec{R}_J$. Ce résultat important a été établi en premier, depuis la fin des années soixante, par *De Cicco* et *Johnson* [50], puis par *Pick* et *al* [51]. *Baroni* et *al* [54], ont étendu le résultat à la DFT.

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

seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant en mouvement dans un champ de noyaux fixes.

Les éléments de la matrice des constantes de force, définie par l'équation (3.61), apparaissent comme une somme de deux contributions qui sont définies par la relation

$$C_{ij}^{IJ} = C_{ij}^{IJ,ne} + C_{ij}^{IJ,nn} \quad (3.62)$$

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

$$C_{ij}^{IJ,nn} = \frac{\partial^2 V_{n,n}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \quad (3.63)$$

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

$$C_{ij}^{IJ,ne} = \int \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \delta_{IJ} \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{n,e}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r} \quad (3.64)$$

Chacune de ces contributions peut être évaluée pour une perturbation périodique de nombre d'onde \vec{q} quelconque. C'est l'intérêt majeur de cette approche par rapport à une approche de type phonon gelé : on peut déterminer tout le spectre vibrationnel, en particulier les points non commensurables de l'espace réciproque.

$C_{ij}^{IJ,ne}$ correspond à la contribution électronique due aux potentiels ioniques $v(\vec{r} - \vec{R}^\alpha - \vec{\tau}_l)$ agissant sur les électrons tels que :

$$V_{n,e} = \sum_{\alpha,l} v(\vec{r} - \vec{R}^\alpha - \vec{\tau}_l) \quad (3.65)$$

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

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

$$\vec{R}_I = \vec{R}^\alpha + \vec{\tau}_l + \vec{u}_I^\alpha \quad \text{avec} \quad \vec{u}_I^\alpha = \vec{u}_l(\vec{R}^\alpha) = \sum_{\vec{q}} \vec{u}_l(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^\alpha) \quad (3.66)$$

La méthode de la réponse linéaire calcule directement la transformée de *Fourier* des constantes de force $C_{likj}^{\alpha\beta}$ qui ont été définies au chapitre 2 par la relation (2.35). La correspondance entre la relation est $C_{likj}^{\alpha\beta} \equiv C_{likj}^{IJ}$ avec $I = (\alpha, l)$ et $j = (\beta, k)$. En explicitant les dérivées secondes de l'énergie (relation (2.35)) par rapport aux amplitudes de déplacement $\vec{u}_l(\vec{q})$ pour un vecteur \vec{q} fixe, la transformée de *Fourier* vérifie :

$$\tilde{D}_{likj}(\vec{q}) = \sum_{\beta} C_{likj}^{\alpha\beta} \exp \left[i\vec{q}(\vec{R}^{\beta} - \vec{R}^{\alpha}) \right] = \frac{1}{N_{cell}} \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{li}^*(\vec{q}) \partial \vec{u}_{kj}(\vec{q})} \quad (3.67)$$

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

$$\tilde{D}_{likj}(\vec{q}) = \tilde{D}_{likj}^{elc}(\vec{q}) + \tilde{D}_{likj}^{ion}(\vec{q}) \quad (3.68)$$

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

La contribution électronique a pour expression :

$$\tilde{D}_{likj}^{elc}(\vec{q}) = \frac{1}{N_{cell}} \int \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial u_{li}(\vec{q})} \right)^* \frac{\partial V_{n,e}(\vec{r})}{\partial u_{kj}(\vec{q})} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{n,e}(\vec{r})}{\partial u_{li}(\vec{q}) \partial u_{kj}(\vec{q})} d\vec{r} \quad (3.69)$$

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

$$\det \left| \omega(\vec{q}) \delta_{ij} \delta_{lk} - \frac{\tilde{D}_{likj}(\vec{q})}{\sqrt{M_l M_k}} \right| = 0 \quad (3.70)$$

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

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

3.9.3 Interpolation de Fourier

Pour déterminer l'ensemble des propriétés vibrationnelles du matériau, il nous faut connaître la matrice dynamique en tout point de la zone de *Brillouin*, ou du moins, sur une grille de points suffisamment grande. Comme la matrice dynamique est une grandeur variant lentement à l'échelle de la zone de *Brillouin*, on préfère avoir recours à des techniques d'interpolation, qui permettent, à partir du calcul "exact" de quelques matrices dynamiques, d'obtenir toutes les autres "approximativement". Celle utilisée ici, dite interpolation de *Fourier*, est basée sur un calcul de la matrice des constantes de force à partir des matrices dynamiques calculées sur une grille régulière de la première zone de *Brillouin* [52, 53].

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

$$C_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l) = \frac{2\pi}{\Omega_{cell}} \int_{ZB} \tilde{D}_{likj}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] d\vec{q} \quad (3.71)$$

pour la calculer exactement il faudrait connaître l'ensemble des matrices dynamiques dans toute la zone de *Brillouin*. En raison du coût d'un calcul de matrice dynamique, on ne peut concrètement les obtenir que pour un nombre réduit de points \vec{q} . On utilise donc une transformée de *Fourier* discrète, en remplaçant l'intégrale dans (3.71) par une somme sur une grille régulière de points de la zone de *Brillouin*. Les matrices dynamiques ont donc seulement calculées sur cette grille. La transformée de *Fourier* discrète donne des constantes de force approximatives dans une supermaille :

$$\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l) = \frac{1}{N_q} \sum_q \tilde{D}_{likj}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] \quad (3.72)$$

l'idée est de se servir de cette matrice des constantes de force approximée $\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ pour obtenir ensuite l'ensemble des matrices dynamiques par transformation de *Fourier* (on remplace $C_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ par $\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ dans (3.67)). C'est cette méthodologie qui porte le nom d'interpolation de *Fourier* : aux points où la matrice dynamique a été déjà calculée,

on retombe sur les mêmes matrices, aux points où elles ne l'ont pas été, on retombe sur des matrices approximatives, très proches des matrices réelles si $\tilde{C}_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ donne $C_{likj}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l)$ avec une bonne précision.

3.9.4 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité

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

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.73)$$

linéarisation de cette équation conduit à :

$$\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial\vec{R}_I} = 4Re \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial\varphi_i(\vec{r})}{\partial\vec{R}_I} \quad (3.74)$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = 4Re \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i^*(\vec{r}) \Delta\varphi_i(\vec{r}) \quad (3.75)$$

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

$$\Delta G_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{R_i} \frac{\partial G}{\partial R_i} \Delta R_i \quad (3.76)$$

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_i \right] \Delta\varphi_i(\vec{r}) = [\Delta V_{eff}(\vec{r}) - \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V_{eff}(\vec{r}) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle] \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.77)$$

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

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V_{ne}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\Delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' + \Delta\rho(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (3.78)$$

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

$$\Delta\varepsilon_i = \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V_{eff}(\vec{r}) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle \quad (3.79)$$

Les équations (3.78) et (3.79) forment un ensemble d'équations linéaires auto-cohérent pour le système perturbé qui est semblable aux équations de *Kohn-Sham* du système non perturbé. La réponse linéaire de la densité de charge calculée à partir de l'équation (3.78), et la réponse linéaire du potentiel est mis à jour par l'équation (3.79) jusqu'à l'auto-cohérence est atteinte. Seul la connaissance des états occupés du système est nécessaire pour évaluer l'équation.

3.9.5 Les semi conducteurs polaires

Dans les semi conducteurs polaires et les isolants, le caractère de longue portée des forces de coulomb donne la naissance du champ électrique macroscopique pour les phonons optique longitudinale à la limite de longue longueur d'onde.

Pour obtenir les propriétés vibrationnelles complètes d'un isolant, on a besoin également de connaître ses propriétés diélectriques, qui correspondent à l'effet d'un champ homogène appliqué au système. En effet, dans un isolant, lorsqu'un champ électrique est appliqué au système, il entraîne un déplacement de charge et la formation de dipôles. Pour un système continu, ces dipôles induits correspondent au champ de polarisation \vec{P} , lui aussi homogène. La polarisation induite entraîne à son tour l'apparition d'un champ induit dans le matériau, qui s'oppose au champ appliqué.

Si \vec{E}_0 est le champ appliqué, le champ "écrané" par le champ induit s'écrira :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - 4\pi\vec{P} \quad (3.80)$$

Le champ \vec{E} est le champ effectivement ressenti par les électrons.

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

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_s eZ_s^* \vec{u}_s + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (3.81)$$

où Z_s^* est appelé la charge effective de *Born*, ε_∞ est la constante diélectrique, Ω le volume d'une maille du cristal.

Concrètement, $eZ_s^*\vec{u}_s$ est le dipôle induit si on déplace, sans champ appliqué au système, l'atome s de sa position d'équilibre du vecteur déplacement \vec{u}_s . Et $\frac{\varepsilon_\infty-1}{4\pi}\vec{E}$ est le dipôle induit par le champ \vec{E} à positions atomiques fixées.

Dans le cadre de la *DFPT*, on peut calculer la polarisation induite, et les charges effectives ainsi que la constante diélectrique s'expriment en fonction des dérivées de cette polarisation. La charge effective de *Born* est la dérivée partielle de la polarisation par rapport le déplacement atomique à champ électrique nul.

$$eZ_s^{*\alpha\beta} = \Omega \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_s^\beta(\vec{q}=0)} \Big|_{\vec{E}=1} \quad (3.82)$$

Tandis que, la constante diélectrique est la dérivée de la polarisation par rapport le champ électrique

$$\varepsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \Big|_{\vec{u}_s(\vec{q}=0)=0} \quad (3.83)$$

Dans la limite de longue longueur d'onde, la matrice du constantes du forces peuvent être divisés en la somme d'une contribution analytique et une contribution non analytique [54, 55].

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j} = \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{an} + \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{ma} \quad (3.84)$$

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

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{ma} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\sum_\gamma Z_{i,\gamma\alpha}^* q_\gamma \sum_\nu Z_{j,\nu\beta}^* q_\nu}{\sum_{\gamma\nu} q_\gamma \epsilon_{\gamma\nu}^\infty q_\nu} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(qZ_i^*)_\alpha (qZ_j^*)_\beta}{q \cdot \epsilon^\infty \cdot q} \quad (3.85)$$

L'équation (3.85) montre que toutes les informations nécessaires pour traiter la partie non analytique de la matrice dynamique réside dans la constante diélectrique macroscopique du système et dans la charge effective de Born Z^* , tandis que, la contribution

analytique peut être calculée par la négligence de toute polarisation macroscopique associée au phonon.

Toutes ces quantités peuvent être obtenues facilement dans la théorie de la *DFPT*.

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega} \sum_k \sum_{\nu} \langle \varphi_{\nu,k}^{\alpha} | \frac{\partial \varphi_{\nu,k}}{\partial E_{\beta}} \rangle \quad (3.86)$$

où $\partial\varphi/\partial E$ la réponse de la fonction d'onde à un champ électrique écrané .

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = Z_i + \frac{4}{N} \sum_k \sum_{\nu} \langle \varphi_{\nu,k}^{\alpha} | \frac{\partial \varphi_{\nu,k}}{\partial u_{\beta iq=0}} \rangle \quad (3.87)$$

où $\partial\varphi/\partial u$ est la variation linéaire de la fonction d'onde électronique à cause de la distorsion de réseau.

4.1 Introduction

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes qui peuvent résoudre les équations de *Kohn-Sham* appliquées pour les solides. Leur point commun est la résolution des trois équations de la *DFT* de façon autocohérente, leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales monoélectroniques de *Kohn-Sham*. Ces méthodes se différencient aussi dans leurs vitesses de calcul, la précision et leurs applications.

Dans ce chapitre, on présente la méthode utilisée dans ce mémoire pour résoudre en pratique les équations de la *DFT*. La méthode principale est basée sur la propriété de symétrie par translation propre aux systèmes périodiques, sa conséquence naturelle étant l'utilisation des *ondes planes* comme base d'expansion pour la fonction d'onde. On explicite l'expression de l'énergie totale dans cette base après avoir résolu la question de l'interaction électron-noyau en utilisant l'approche *pseudopotentiel* [36, 56, 57].

4.2 Base d'ondes planes

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de *Kohn-Sham*, il est nécessaire de concrétiser les fonctions d'onde mono-électroniques pour un développement sur un système de fonction de base. Les ondes planes sont de bonnes candidates car elles forment un système de base asymptotiquement complet et pratique à manipuler.

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, elles sont spécialement appropriées pour les systèmes périodiques et leurs transformées de *Fourier* fournissent une dérivation simple du théorème de *Bloch* [36], telle que :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_m C_{n,m}(\vec{k}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{r}] \quad (4.1)$$

avec :

$$\Omega = N_{cell} \Omega_{cell} \quad (4.2)$$

où N_{cell} et Ω_{cell} sont respectivement le nombre et le volume de la maille primitive dans l'espace réel.

En substituant l'équation (4.1) dans l'équation (3.24), et en intégrant sur tout l'espace, on obtient l'écriture de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de *Fourier* :

$$\sum_{\vec{m}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\vec{G}_m + \vec{G}_{m'}) \right] C_{n,m}(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}) C_{n,m'}(\vec{k}) \quad (4.3)$$

Théoriquement un tel développement nous permet de résoudre les équations de *Kohn-Sham*, mais en pratique deux considérations s'interposent. D'une part ; il y a un nombre infini de \vec{G} vecteurs dans le réseau réciproque, d'autre part les vecteurs \vec{k} appartenant à la zone de *Brillouin* sont également en nombre infini, par conséquent il y a également un nombre infini d'états propres de les équations de *Kohn-Sham*.

Cependant, les coefficients $C_{n,m'}(\vec{k})$ pour les ondes planes ayant de petites énergies cinétiques $(\hbar^2/2m_e)|\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont typiquement plus importantes que celles aux plus grandes énergies. Il est donc nécessaire de tronquer le nombre d'onde plane N_{pw} employé pour la description des fonctions d'ondes électroniques par *l'énergie de coupure* qui

représente l'énergie cinétique maximale, telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (4.4)$$

De ce fait seules les ondes planes vérifiant (4.4) sont incluses dans l'ensemble de base. Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur \vec{G}_{max} en imposant la condition $\vec{G} < \vec{G}_{max}$ à l'ensemble du jeu de vecteur \vec{G} (sphère de rayon \vec{G}_{max} centrée sur l'origine du réseau réciproque ; tous les vecteurs du réseau réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base).

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

Un développement des fonctions d'ondes sur une base des ondes planes possède de nombreux avantages :

- ◇ les erreurs dues au fait que la base soit incomplète peuvent toujours être réduites en augmentant l'énergie de coupure.
- ◇ l'expression des forces est mathématiquement transparente et simple à programmer.
- ◇ il en est de même de l'évaluation des éléments de matrice nécessaire pour calculer les observables physiques.
- ◇ le calcul de certains termes est numériquement efficace grâce à l'usage de la transformée de *Fourier* rapide pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque.

4.3 L'approche pseudopotentiel

4.3.1 Introduction

Si le théorème de *Bloch* montre que l'on peut développer la fonction d'onde sur une base d'ondes planes, un tel développement s'avère peu efficace pour décrire les électrons de cœur.

Un très grand nombre d'ondes planes est en effet nécessaire pour décrire correctement les orbitales fortement localisées dans la région de cœur. L'inconvénient dans ceci résulte de l'augmentation rapide du temps et de la mémoire nécessaires aux calculs, qu'engendre le nombre important des coefficients $C_{n,m}$. Il faut ajouter également qu'aucune différence n'est faite entre les régions où la densité électronique est importante et les régions quasiment vides, d'où l'utilisation non optimale des ressources [56, 57].

De même, il faut être capable de suivre les oscillations rapides des états de valence dans la région de cœur, oscillations permettant d'assurer l'orthogonalité avec les états de cœur requise par le principe d'exclusion de *Pauli*. Une résolution basée directement sur tous les états de la fonction d'onde n'est donc pas envisageable numériquement.

Par conséquent ce problème peut être contourné en remplaçant le potentiel dans la région de cœur par un "*pseudopotentiel*" décrivant les électrons du cœur ainsi que les interactions entre les électrons de valence et les noyaux, de telle sorte à ce que les fonctions d'onde soient très peu oscillantes. Ceci permet d'augmenter l'efficacité des schémas à ondes planes et de traiter les électrons localisés avec beaucoup moins de ressources [58].

4.3.2 L'approximation de cœur gelé

La plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, fortement liés au noyau. Par exemple, la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence. On peut dès lors supposer que les électrons de cœur ne sont que peu affectés par l'en-

vironnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé : c'est l'approximation de cœur gelé. En terme de densité, cela revient à supposer :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{cœur}}^{\text{atomique}}(\vec{r}) + \rho_{\text{valence}}^{\text{solide}}(\vec{r}) \quad (4.5)$$

Il faut souligner que cette séparation entre électrons de cœur et électrons de valence n'est pas toujours très claire : tout dépend de l'atome, de son environnement et du degré d'approximation considéré [36].

4.3.3 Méthode des ondes planes orthogonalisées

Les fonctions d'onde de cœur sont bien localisées autour des sites atomiques et présentent des oscillations rapides. Ces orbitales sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes. En revanche, les électrons de valence peuvent être trouvés, avec une probabilité appréciable dans les régions interstitielles, cela est dû au principe de *Pauli* : la probabilité de trouver un électrons de valence proche du noyau est presque nulle car les électrons de cœur sont là, donc les fonctions d'ondes de valence doivent être *orthogonales* aux états de cœur. Toutefois, les fonctions d'onde de valence ne peuvent être correctement décrites partout dans l'espace par une superposition d'ondes planes, car celles-ci ne peuvent reproduire correctement le comportement oscillatoire rapide dans la région du cœur [36, 58].

En [1940], *Herring* [59] nota que ceci pouvait être réglé en utilisant non pas les ondes planes simples, mais plutôt des ondes planes orthogonalisées avec les orbitales de cœur dès le début. Ainsi, nous définissons l'onde plane orthogonalisée $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ par :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \varphi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (4.6)$$

où la somme s'étend à toutes les fonctions de cœur $\varphi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$. Les fonctions d'onde de cœur sont supposées connues (elles sont généralement prises comme étant des combinaisons de liaison fortes des niveaux atomiques calculés) et les constantes b_c sont déterminées en imposant à $\phi_{\vec{k}}$ d'être orthogonales à toutes fonction de cœur $\varphi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$

$$\langle \varphi_{\vec{k}}^c | \phi_{\vec{k}} \rangle = 0 \quad (4.7)$$

ce qui conduit à :

$$b_c = -\langle \varphi_k^c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rangle \quad (4.8)$$

Le second terme de l'expression (4.6) implique que $\phi_{\vec{k}}$ possède bien une partie oscillatoire dans la région de cœur, car les fonctions d'onde $\varphi_k^c(\vec{r})$ intervenant dans les $\phi_{\vec{k}}$ elles mêmes oscillent dans cette région.

Puisque les niveaux de cœur sont localisés autour de sites atomiques, le deuxième terme dans (4.6) est petit dans la région interstitielle, où $\phi_{\vec{k}}$ est très proche d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$.

4.3.4 Construction de Phillips-Kleinman

Historiquement, l'idée de l'approximation de pseudopotentiel a été d'abord proposé par *Fermi* en 1934 [60]. *Hellmann* en 1935 [61] a suggéré la forme suivante :

$$V(r) = -\frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r} \quad (4.9)$$

pour représenter le potentiel du potassium [57], cette idée s'est développée depuis la fin des années 1950 par les travaux de *Phillips*, *Kleinman* et *Antonick* [62–64].

La théorie du pseudopotentiel a débuté comme une extension de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPO) [58], telle que, en 1959 *Phillips* et *Kleinman* ont écrit la fonction d'onde exacte d'un état de valence $\varphi_{\vec{k}}^v$ sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes orthogonalisées. Soit $\phi_{\vec{k}}^v$ la partie d'onde plane de ce développement, où \vec{G} désigne les vecteurs de translations du réseau réciproque :

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (4.10)$$

en utilisant les résultats précédents de (4.6) et (4.7), on peut écrire :

$$\varphi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \langle \varphi_k^c | \phi_{\vec{k}}^v \rangle \varphi_k^c(\vec{r}) \quad (4.11)$$

comme $\varphi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ est une fonction d'onde de valence exacte, elle vérifie l'équation de *Schrödinger* pour la valeur propre $\varepsilon_{\vec{k}}^v$:

$$H\varphi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\vec{r})\right)\varphi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v\varphi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) \quad (4.12)$$

La substitution de la fonction d'onde (4.11) dans l'équation (4.12) conduit à :

$$H\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \langle \varphi_{\vec{k}}^c | \phi_{\vec{k}}^v \rangle H\varphi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^v(\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \langle \varphi_{\vec{k}}^c | \phi_{\vec{k}}^v \rangle \varphi_{\vec{k}}^c) \quad (4.13)$$

en désignant par $\varepsilon_{\vec{k}}^c$ les valeurs propres des fonctions de cœur solutions exactes de l'équation de *Schrödinger* $H\varphi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^c\varphi_{\vec{k}}^c$. L'équation (4.13) peut alors s'écrire sous la forme d'une équation de *Schrödinger* effective à laquelle doit satisfaire $\phi_{\vec{k}}^v$, la partie de la fonction de *Bloch* qui peut être approximée par une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$(H + V^R)\phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v\phi_{\vec{k}}^v \quad (4.14)$$

l'opérateur V^R contient les termes associés aux fonctions de cœur centrées sur le site atomique \vec{R} . Il est défini par :

$$V^R\varphi_{\vec{k}}^c = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \langle \varphi_{\vec{k}}^c | \varphi_{\vec{k}}^c \rangle \varphi_{\vec{k}}^c \quad (4.15)$$

le pseudopotentiel du *Phillips-Kleinman* [57] est alors défini comme la somme du vrai potentiel cristallin périodique V , et de V^R :

$$H + V^R = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V^{ps} \quad (4.16)$$

$$V^{ps} = V + V^R \quad (4.17)$$

les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur, $(\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c)$ est positive. Ajouter V^R à V conduit donc à supprimer partiellement, la partie très attractive de V dans la région de cœur et à obtenir un pseudopotentiel à variation beaucoup plus douce, c'est tout l'intérêt de la théorie des pseudopotentiels. L'équation à résoudre s'écrit donc :

$$\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V^{ps}\right)\phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v\phi_{\vec{k}}^v \quad (4.18)$$

l'équation (4.15) montre bien que V^R (et donc V^{ps}) est non local, autrement dit son effet ne pas simplement dépendent de la position \vec{r} mais de l'énergie des états considérés. Cette peut être résolue directement par une procédure itérative.

La résolution de l'équation (4.12) est donc remplacée par la résolution de l'équation (4.18), où le potentiel V a été remplacé par le pseudopotentiel non local V^{ps} , telle que à l'extérieur de la région du cœur V^{ps} devient égal à V puisque les fonctions d'onde du cœur disparaissent. Les valeurs propres ε_k^v doivent être identique dans les deux équations. La pseudofonction d'onde ϕ_k^v peut être développée sur une base d'ondes planes, elle doit être identique à φ_k^v les vraies fonctions d'ondes de valence dans la région interstitielle au-delà d'un rayon de coupure r_c ce qui s'exprime par la condition

$$\begin{cases} V^{ps}(\vec{r}) = V(\vec{r}) \\ \phi_k^v(\vec{r}) = \varphi_k^v(\vec{r}) \quad \text{pour } \|\vec{r}\| > r_c \end{cases} \quad (4.19)$$

les pseudofonctions ϕ_k^v varie de façon beaucoup plus douce et ne présente plus les fortes oscillations de φ_k^v . Autrement dit, le pseudopotentiel est construit de façon à reproduire les propriétés de diffusion pour les vraies fonctions d'onde de valence toute en faisant en sorte que la pseudofonction d'onde n'ait pas de nœud dans la région de cœur.

Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'onde du solide.

L'expression générale d'un pseudo-potentiel non local a été formulée par *Gonze et al.* [66] En coordonnées sphériques $\vec{r}(r, \theta, \varphi)$ et $\vec{r}'(r', \theta', \varphi')$ et dans le cas d'une symétrie sphérique le potentiel non local $V^{ps}(\vec{r}, \vec{r}')$ se développe selon l'expression suivante :

$$V^{ps}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) V_l^{ps}(\vec{r}, \vec{r}') Y_{l,m}(\theta', \varphi') \quad (4.20)$$

Pour chaque moment angulaire l , il n'y a qu'une seule composante V_l qui de plus ne dépend que des variables r et r' . En notation de *Dirac* :

$$V^{ps} = \sum_l \sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}\rangle V_l(r) \langle Y_{l,m}| \quad (4.21)$$

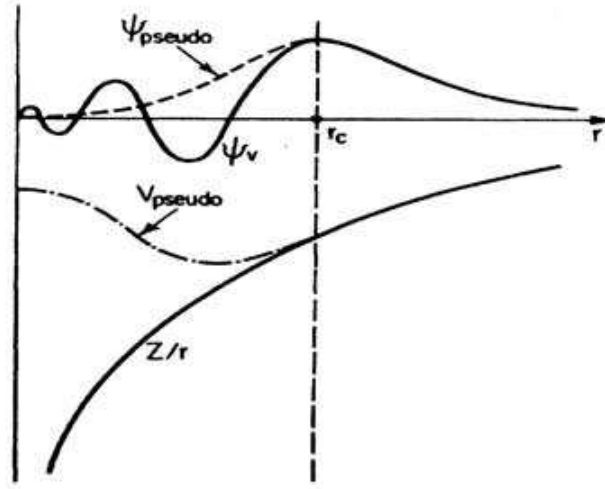


FIG. 4.1: Pseudofonction comparée avec le pseudopotentiel et la fonction d'onde.

est un projecteur qui pour toute fonction extrait ses composantes sur les harmoniques sphériques. Ce terme est dit pseudo-local, il est local pour la variable r mais non local pour les variables angulaires (θ et φ).

Le comportement du pseudo-potentiel ionique se traduit par une relation analogue à la relation (4.17) composée de deux parties, locale et non locale. Pour un moment l donne, le pseudo-potentiel dépendant les variables radiales r et r' est représenté par la relation générale :

$$V_l^{ps}(\vec{r}, \vec{r}') = V_l^{local}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \delta V_l(\vec{r}, \vec{r}'), \quad l \leq l_{max} \quad (4.22)$$

Le pseudo-potentiel $V_l^{local}(r)$ correspond au potentiel " tout électron " à l'extérieur du rayon de coupure. La partie non locale $\delta V_l(r, r')$ valable à l'intérieur du rayon de la coupure traduit une correction à courte portée qui n'existe pas que pour un nombre limite de moments angulaires $l \leq l_{max}$. Lorsque $l \leq l_{max}$. Le pseudo-potentiel non local se réduit à

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = V^{local}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.23)$$

◇ *Potentiel semi-local*

Le pseudo-potentiel $V_{ion,l}^{ps}(r)$ (relation (4.44)) est mis sous la forme (4.22) en le décom-

posant en une partie à longue portée indépendant de l désignée par $V_{ion}(r)$ et en une partie à courte portée dépendante de l désignée par $\delta V_l(r)$ tel que :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion}(r) + \delta V_l(r) \quad (4.24)$$

$V_{ion}(r)$ tend vers $-Z/r$ pour $r \rightarrow \infty$ (le potentiel de *Coulomb* original) quel que soit le moment angulaire. Ce potentiel local peut en outre être choisi arbitrairement en deçà du rayon du cœur où il tend vers une valeur finie pour $r \rightarrow 0$. La partie $\delta V_l(r)$ se déduit de la relation (4.24) une fois que $V_{ion}(r)$ a été défini. Le terme correctif $\delta V_l(r)$ issu de la méthode de génération du pseudopotentiel proposé par Hamann et al [67] s'identifie avec la partie non locale $\delta V_l(r, r')$ de la relation (4.22) qui s'exprime alors sous la forme :

$$\delta V_l(r, r') = \delta V_l \delta(r, r') \quad (4.25)$$

Cette forme est appelée semi-locale car l'expression (4.25) montre que le pseudopotentiel est local en r , mais non local pour les coordonnées angulaires. On représente le pseudopotentiel semi-local (SL) \hat{V}^{pe} d'un atome par :

$$\hat{V}^{pe} = V^{local} + \delta \hat{V}^{SL} \quad (4.26)$$

avec

$$\delta \hat{V}^{SL} = \sum_{lm} |lm\rangle \delta V_l \langle lm| \quad (4.27)$$

La somme est limitée aux moments angulaires pour lesquels on dispose d'un potentiel $\delta V_l(r)$.

Pour déterminer le pseudopotentiel, on peut soit utiliser une approche empirique [68,69] en ajustant le potentiel à des données atomiques expérimentales, soit construire le pseudopotentiel de façon à reproduire les propriétés de valence calculées pour l'atome isolé. C'est l'approche *ab initio* [65], il n'est pas ajusté à l'expérience. Le pseudopotentiel *ab initio* est le potentiel qui nous avons utilisées dans le cadre de notre étude.

4.3.5 Construction du pseudopotentiel à norme conservée

Dans les années 1970, les chercheurs ont travaillé sur le concept de pseudopotentiel, en cherchant à reproduire dans une gamme d'énergie la plus large possible le potentiel réel dans différents environnements. C'est le concept de *transférabilité* : un pseudopotentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide.

L'énergie du système étant une fonctionnelle de la densité, il est nécessaire pour la décrire précisément qu'à l'extérieur de la région de cœur, les pseudofonctions d'onde et les vraies fonctions d'onde doivent être identiques. Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un *bon* pseudopotentiel [36, 57, 65]. Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudopotentiels à norme conservée ont été élaborés. Un pseudopotentiel est créé pour chaque moment angulaire et doit pour une configuration électronique atomique donnée satisfaire quatre propriétés :

1. Pour une configuration atomique donnée, les énergies propres de valence de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.
2. Les fonctions d'onde tout-électron $\varphi^v(\vec{r})$ et les fonctions d'onde obtenues avec le pseudopotentiel $\phi^v(\vec{r})$ doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure r_c
 $\varphi^v(\vec{r}) = \phi^v(\vec{r})$ pour $r > r_c$

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

$$\frac{\partial \ln \varphi^v(r, \varepsilon^v)}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = \frac{\partial \ln \phi^v(r, \varepsilon^v)}{\partial r} \Big|_{r=r_c}$$

Cette condition est une réécriture de la condition (4.19)

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

même quantité de charge dans la sphère de rayon r_c pour les deux fonctions.

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

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

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

Ces quatre conditions permettent d'obtenir des pseudopotentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région de cœur. De nombreuses méthodes pour générer des pseudopotentiels ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont :

La méthode de *Bachelet Hamann et Schlüter (BHS)*, qui était la première à souligner l'importance du concept de conservation de norme. Cette méthode a été établie par *Hamann* en 1979 [67] et affinée par *Bachelet, Hamann et Schlüter* en 1982 [70]. Ces derniers ont calculé les pseudopotentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique.

La méthode de *Kerker* en 1980 [72], qui utilise une fonction analytique simple pour représenter les orbitales de valence dans la région de cœur. Les paramètres de la fonction analytique sont ensuite ajustés pour que les quatre propriétés soient respectées.

La méthode de *Troullier et Martins* [73], qui prolongent la méthode de *Kerker* en imposant à la fonction analytique des conditions de régularité supplémentaires en $r = 0$. On espère ainsi obtenir des potentiels plus doux, c'est à dire décrits avec un nombre d'ondes planes réduit, car leur rayon de coupure est plus grand.

La méthode de *Hartwigsen, Goedecker et Hutter* [74] est une méthode différente pour construire des pseudopotentiels à normes conservées dans le cas relativiste par la méthode Gaussian. Nous avons utilisé ce type de pseudopotentiel dans ce mémoire pour simuler les noyaux et les électrons de cœur.

Il existe aussi d'autres types de méthodes, générant des pseudopotentiels dits *ultra-doux*. Ces pseudopotentiels ne sont pas à conservation de norme. Développée d'abord par *Vanderbilt* en 1990 [75], l'idée principale de cette méthode est d'abandonner la condition de conservation de la norme pour les fonctions d'onde, et de la réintroduire uniquement pour la densité. En s'affranchissant de cette contrainte, on peut créer des pseudopotentiels nécessitant très peu d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes.

4.3.6 Méthode de Bachelet Hamann et Schlüter

La représentation d'un élément de numéro atomique Z par le pseudopotentiel de *BHS*, s'effectue en cinq étapes :

Calcul de l'atome en DFT

Les niveaux électroniques de l'atome sont calculés grâce à la méthode de la *DFT*. On résout l'équation de *Kohn-Sham* pour l'atome isolé en prenant en compte tous les électrons, dans une configuration électronique de référence, grâce à l'approximation qui considère que la densité électronique $\rho(r)$ soit sphériquement symétrique autour du noyau [56,57]. Pour cela on doit résoudre les équations de *Kohn-Sham* pour Z électrons en symétrie sphérique, ce qui nous donne un Hamiltonien monoatomique à résoudre.

L'équation de *Kohn-Sham* est donnée par :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r}) \quad (4.28)$$

$$V_{eff}(r) = -\frac{e^2 Z}{r} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (4.29)$$

$$V_H[\rho(r)] = \int \frac{e^2 \rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (4.30)$$

où $V_H[\rho(r)]$ est le potentiel de *Hartree*, et $V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Après la séparation des variables angulaires et radiales on peut écrire la fonction d'onde monoatomique $\varphi(\vec{r})$ sous la forme :

$$\varphi_{lmn}(r, \phi, \theta) = \chi_{nl}(r)Y_{lm}(\phi, \theta) \quad (4.31)$$

où χ_{nl} est la fonction d'onde radiale, n est l'indice de la couche électronique, Y_{lm} est l'harmonique sphérique de moment angulaire l , et m sa projection sur l'axe z .

On obtient alors l'équation de *Kohn-Sham* pour la fonction d'onde radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_{nl}(r)}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{eff}(r) \right) \phi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \phi_{nl}(r) \quad (4.32)$$

avec $\phi_{nl}(r) = r\chi_{nl}$

où $\phi_{nl}(r)$ la partie radiale de la fonction d'onde mono-électronique.

La densité électronique est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{nlm} \Theta_{nl} \left| \frac{\phi_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(r) \right|^2 = \sum_{nl} \Theta_{nl} \frac{\phi_{nl}^2(r)}{4\pi r^2} \quad (4.33)$$

avec Θ_{nl} le nombre d'occupation de l'orbitale nl , et n l'indice de la couche électronique.

Une fois le problème résolu, on connaît les ϕ_n , les valeurs propres ε_n et le potentiel auto-cohérent V_{eff} . Ce calcul est le calcul de référence pour le pseudopotentiel.

Coupage du potentiel

Ensuite on coupe le potentiel $V_l(r) = V_{eff}(r) + l(l+1)/r^2$ pour construire le pseudopotentiel qui élimine la singularité du noyau, et on introduit un pseudopotentiel intermédiaire $V_{1,l}^{ps}$ qui converge vers le potentiel "tout électron" $V_l(r)$ pour $r > r_c^l$:

$$V_{1,l}^{ps} = [1 - f(\frac{r}{r_c^l})]V_l(r) + c_l f(\frac{r}{r_c^l}) \quad (4.34)$$

avec $f(r/r_c^l)$ est la fonction de coupure lisse, qui a été repérée à l'origine, elle coupe autour de $(r/r_c^l) \sim 1$ et disparaît rapidement lorsque $(r/r_c^l) \rightarrow \infty$

La forme optimale de la fonction de coupure qui a donné des bons résultats est

$$f(\frac{r}{r_c^l}) = \exp[-(\frac{r}{r_c^l})^\lambda] \quad (4.35)$$

avec $\lambda = 4.0$ [70] ou $\lambda = 3.5$ [71].

Le coefficient c_l est calculé numériquement de telle sorte que la plus basse énergie propre de l'Hamiltonien (4.32) et celle du pseudo Hamiltonien contenant

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1,l}^{ps}(r) \right) \phi_{1,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{1,l}^{ps} \phi_{1,l}^{ps}(r) \quad (4.36)$$

soient égales pour une fonction radiale $\phi_{1,l}^{ps}(r)$ qui coïncide avec la fonction de valence "tout électron" $\phi_l(r)$ pour les distances supérieures au rayon de coupure r_c^l car elles vérifient la même équation différentielle.

Les deux fonctions ont le même comportement à un constant multiplicatif pré γ_l telle que : $\gamma_l \phi_{1,l}^{ps}(r) \rightarrow \phi_l(r)$ avec $r > r_c^l$

avec $\varepsilon_{1,l}^{ps}$ l'énergie propre du pseudo Hamiltonien (4.36), vérifie $\varepsilon_{1,l}^{ps} = \varepsilon_{nl}$, où ε_{nl} étant la valeur propre de référence, celle du problème initial avec tous les électrons (4.32).

Pour chaque moment angulaire l , on choisit un rayon de coupure r_c^l . Le plus grand r_c^l est du plus lisse pseudopotentiel, tandis que le plus petit est plus précisément, qu'il se reproduit les fonctions d'onde de valence. Ce paramètre est typiquement choisi après le dernier nud et avant le dernier pic de la fonction d'onde qu'on va modéliser r_{max}^l [56]

Conservation de la norme

pour imposer la conservation de la norme on modifie la pseudofonction intermédiaire $\phi_{1,l}^{ps}(r)$ par une transformation à courte distance et la pseudofonction d'onde final $\phi_{2,l}^{ps}(r)$ est définie comme une correction de la fonction d'onde dans la région de cœur, qu'elle correspond à la fonction "tout électron" pour $r > r_c^l$

$$\phi_{2,l}^{ps}(r) = \gamma_l [\phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l g_l(r)] \quad (4.37)$$

où $g_l(r)$ doit disparaître rapidement pour $r > r_c^l$, parce que $\phi_l^{ps(1)}$ est la solution cherchée dans cette région, Hamann et al choisissant la forme :

$$g_l(r) = r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \quad (4.38)$$

avec γ_l est le rapport

$$\gamma_l = \frac{\phi_{nl}(r)}{\phi_{1,l}^{ps}(r)} \quad (4.39)$$

Les constantes δ_l sont ajustées pour conserver la norme

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty [\phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l g_l(r)]^2 dr = 1 \quad (4.40)$$

où l'on retient la solution la plus petite pour γ_l .

On a maintenant construit une fonction d'onde $\phi_{2,l}^{ps}$ vérifiant les quatre propriétés de la conservation de la norme, sans nœud et générées à partir d'un potentiel fini à l'origine, donc plus doux que le potentiel de départ.

Inversion de l'équation de Schrödinger

Le pseudopotentiel final $V_{2,l}^{ps}$ que nous cherchions, définit comme le potentiel qui produit les fonctions d'onde $\phi_{2,l}^{ps}(r)$ avec les valeurs propres $\varepsilon_{2,l}^{ps} = \varepsilon_{nl}$.

Pour obtenir ce potentiel $V_{2,l}^{ps}$ on inverse l'équation de *Schrödinger* radiale. Le résultat est donné par :

$$\begin{cases} V_{2,l}^{ps}(r) = V_{1,l}^{ps}(r) - [g_l^{-1}(r) D g_l(r) + V_{1,l}^{ps}(r) - \varepsilon_{nl}] / [1 + \phi_l^{ps(1)}(r) / (\delta_l g_l(r))] \\ \text{avec} \\ D \equiv -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} \end{cases} \quad (4.41)$$

nous avons donc obtenu $V_{2,l}^{ps}$ et $\phi_{2,l}^{ps}$ comme solution de notre problème, avec $V_l^{ps} = V_{2,l}^{ps}$ le pseudopotentiel que nous cherchions et $\phi_l^{ps} = \phi_{2,l}^{ps}$ la fonction d'onde associée.

La dernière étape consiste à définir un pseudo-potentiel ionique $V_{ion,l}^{ps}$ en éliminant l'écrantage produit par les électrons de valence. Le pseudo-potentiel ionique est obtenu à partir du pseudo-potentiel atomique de référence $V_{2,l}^{ps}$ auquel on soustrait les potentiels de *Coulomb* et d'échange corrélation dus aux électrons de valence.

En introduisant la densité de valence,

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_{nl \text{ états de valence}} f_{nl} |\phi_{2,l}^{ps}(r)|^2 \quad (4.42)$$

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

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{2,l}^{ps}(r) - V_{Hartree}^{ps}(r) + V_{xc}^{ps}(r) \quad (4.43)$$

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{2,l}^{ps}(r) - \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')_v}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}(\rho_v)}{\delta \rho_v(\vec{r})} \quad (4.44)$$

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

4.3.7 Méthode de Troullier-Martins

Une méthode différente pour construire des pseudopotentiels à normes conservées, qui a été proposée par *Troullier* et *Martins* [73]. Cette méthode est beaucoup plus simple que la méthode *BHS*, même si elle introduit des conditions supplémentaires pour obtenir le pseudopotentiel.

La méthode de *Troullier* et *Martins* basée sur les travaux de *Kerker* en (1980) [72], qui consiste à représenter les orbitales de valence dans la région du cur par une fonction analytique de la forme $\phi_l^{ps}(r) = e^{p(r)}$ pour $r < r_c^l$ où $p(r)$ décrit par un polynôme de 4^{ème} degré.

Troullier et *Martins* ont étendu la méthode de *Kerker* pour rendre la fonction d'onde assez douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

Les pseudofonctions d'onde de *Troullier-Martins* sont définies comme :

$$\begin{cases} \phi_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \text{ pour } r \leq r_c^l \\ \phi_l^{ps}(r) = \phi_{nl}(r) \text{ pour } r \geq r_c^l \end{cases} \quad (4.45)$$

avec

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (4.46)$$

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

$$\int_{r < r_c^l} (\phi_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c^l} (\phi_{nl}(r))^2 dr \quad (4.47)$$

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

$$\frac{d^j \phi_l^{ps}(r_c^l)}{dr^j} = \frac{d^j \phi_{nl}(r_c^l)}{dr^j}, \quad j = 0, \dots, 4 \quad (4.48)$$

• La continuité de la fonction d'onde

$$\phi_l^{ps}(r_c^l) = r_c^{l+1} e^{p(r_c^l)} = \phi_{nl}(r_c^l) \quad (4.49)$$

$$p(r_c^l) = \log \frac{\phi_{nl}(r_c^l)}{r_c^{l+1}} \quad (4.50)$$

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

$$\frac{d\phi_l^{ps}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} \phi_l^{ps}(r) + p'(r) \phi_l^{ps}(r) \quad (4.51)$$

c'est

$$p'(r_c) = \frac{d\phi_{nl}(r_c^l)}{dr} \frac{1}{\phi_l^{ps}(r_c^l)} - \frac{l+1}{(r_c^l)}. \quad (4.52)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \phi_l^{ps}(r)}{dr^2} &= \frac{d}{dr} ((l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r)) \\ &= l(l+1)r^{l-1} e^{p(r)} + 2(l+1)r^l e^{p(r)} p'(r) + r^{l+1} e^{p(r)} [p'(r)]^2 + r^{l+1} e^{p(r)} p''(r) \\ &= \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2(l+1)}{r} p'(r) + [p'(r)]^2 + p''(r) \right) r^{l+1} e^{p(r)}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

à partir de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\frac{d^2 \phi_l^{ps}(r)}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V_{eff}(r) - \varepsilon_{nl}) \right) \phi_l^{ps}(r) \quad (4.54)$$

c'est

$$p''(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2}(V_{eff}(r_c^l) - \varepsilon_{nl}) - 2\frac{l+1}{(r_c^l)}p'(r_c^l) - [p'(r_c^l)]^2 \quad (4.55)$$

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

$$p'''(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2}V'_{eff}(r_c^l) + 2\frac{l+1}{(r_c^l)^2}p'(r_c^l) - 2\frac{l+1}{(r_c^l)}p''(r_c^l) - 2p'(r_c^l)p''(r_c^l) \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} p''''(r_c^l) &= \frac{2m}{\hbar^2}(V''_{eff}(r_c^l) - 4\frac{l+1}{(r_c^l)^3}p'(r_c^l) + 4\frac{l+1}{(r_c^l)^2}p''(r_c^l) \\ &\quad - 2\frac{l+1}{(r_c^l)}p'''(r_c^l) - 2[p''(r_c^l)p'(r_c^l)]^2 - 2p'(r_c^l)p'''(r_c^l) \end{aligned} \quad (4.57)$$

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

$$V_l^{ps}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\phi_l^{ps}(r)} \frac{d^2\phi_l^{ps}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \varepsilon_{nl} \quad (4.58)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\frac{l+1}{r}p'(r) + [p(r)]^2 + p''(r) \right) + \varepsilon_{nl} \quad (4.59)$$

on garde seulement l'ordre inférieur de r :

$$V_l^{ps}(r) \simeq \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\frac{l+1}{r}(2c_2r + 4c_4r^3) + 4c_2^2r^2 + 2c_2 + 12c_4r^2 \right) + \varepsilon_{nl} \quad (4.60)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (2c_2(2l+3) + ((2l+5)c_4 + c_2^2)r^2) + \varepsilon_{nl}. \quad (4.61)$$

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

$$(2l+5)c_4 + c_2^2 = 0. \quad (4.62)$$

Les pseudopotentiel de *Troullier-Martins* sont définies comme :

$$V_l^{ps}(r) = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} (2\frac{l+1}{r}p'(r) + [p(r)]^2 + p''(r)) + \varepsilon_{nl} & \text{pour } r < r_c^l \\ V_l(r) & \text{pour } r > r_c^l \end{cases} \quad (4.63)$$

Troullier-Martins réalise un pseudopotentiel plus doux pour les états de valence $2p$ de la première rangée des éléments de tableau périodique et pour les état de valence d des métaux de transition. Pour les autres éléments les deux méthodes produisent des potentiels équivalents [56, 57].

4.3.8 Méthode de Hartwigsen Goedecker et Hutter

La méthode de *Hartwigsen, Goedecker et Hutter* [74] une méthode différente pour construire des pseudopotentiel à normes conservée dans le cas relativiste par la méthode Gaussienne.

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{local}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} erf\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{local}}\right) + exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \quad (4.64)$$

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

$$V_l(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(\vec{r}) p_i^l(r) h_{i,j}^l(r') Y_{l,m}^*(\vec{r}') \quad (4.65)$$

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

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)} exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (4.66)$$

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

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (4.67)$$

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

$$\int_0^{\infty} p_i^l(r) p_i^l(r) r^2 dr = 1 \quad (4.68)$$

Les paramètres du pseudopotentiel sont calculés par minimisation des différences entre les valeurs propres et les charges dans la sphère atomique de la sphère tout-électron et le pseudo-atome.

5.1 Détails de calcul

Dans ce chapitre nous examinons les propriétés structurales, élastiques, vibrationnelles et thermodynamiques des semi-conducteurs anti-pérovskites, en utilisant l'approche abinitio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) sont avérés les plus fiables pour obtenir les fréquences de vibration des modes des phonons dans les solides [77], c'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'employer cette méthode pour étudier les propriétés vibrationnelles des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

Dans cette étude nous avons utilisé les ondes planes comme base pour le développement des orbitales de *Kohn-Sham* et l'interaction entre les électrons et les ions est décrite par le pseudo potentiel à norme conservée, cette méthode (*PP-PW*) est implantée dans le code *ABINIT* [78, 79].

Le terme de l'énergie d'échange et de corrélation est calculé par la paramétrisation effectuée par *Perdew et Zunger* [31], dans le cadre de l'approximation de la densité locale (*LDA*), et pour l'intégration dans la zone de *Brillouin* nous avons utilisé la mé-

thode des points spéciaux de *Monkhorst et Pack* [40].

En général, il est obligatoire de tester le pseudopotentiel dans des environnements bien connus pour vérifier s'il reproduit bien les résultats auxquels on s'attend. Les pseudopotentiels qu'on a utilisés sont les pseudopotentiels à norme conservée de *Hartwigsen, Goedecker, and Hutter (HGH)* [74] qui font intervenir les orbitals s et p pour les atomes de Sb , Bi , N et Ca .

la configuration électronique de valence des atomes qui constituent les composés étudiés sont :

$$Sb : 5s^2p^3$$

$$Bi : 6s^2p^3$$

$$Ca : 3s^2p^64s^2$$

$$N : 2s^2p^3$$

Dans cette méthode (*PP-PW*), il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est l'énergie de coupure ou *cutoff* qui limite le nombre d'ondes planes employées pour la description des fonctions d'ondes électroniques. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux \vec{k} utilisés pour l'intégration dans la zone de *Brillouin*. Donc, il est impératif de tester la convergence de ces paramètres.

Nous avons commencé par fixer la grille de la zone de *Brillouin* avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie pour différentes valeurs croissantes de l'énergie de coupure (*cutoff*). Nous avons observé que l'énergie totale minimale s'est stabilisée à partir de l'énergie de coupure égale à $60Ha$ pour les deux composés. Cette valeur a été retenue pour déterminer l'échantillonnage de la zone de *Brillouin* en recherchant un nouveau minimum de l'énergie électronique en fonction du nombre de points k . Ce minimum a été atteint avec un échantillonnage $(4 \times 4 \times 4)$ pour les deux composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

5.2 Structures cristallographiques

Notre étude est consacrée aux semi-conducteurs $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$, qui se cristallisent dans une structure anti-pérovskite. Les atomes du bismuth Bi et l'antimoine Sb occupent les positions $(0, 0, 0)$, les atomes d'azote N occupent les positions $(0.5, 0.5, 0.5)$, les atomes du calcium occupent les positions $(0, 0.5, 0.5)$. Ces structures sont illustrées dans les figures (5.1) et (5.2)

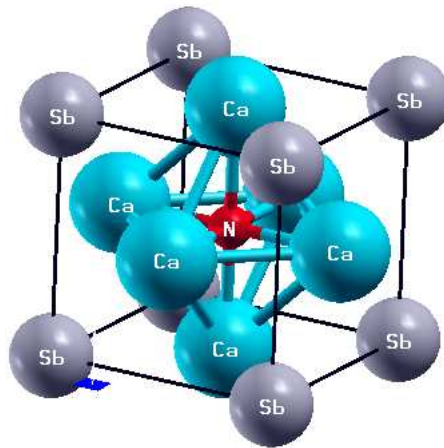


FIG. 5.1: la Structure cristalline du composé $SbNCa_3$

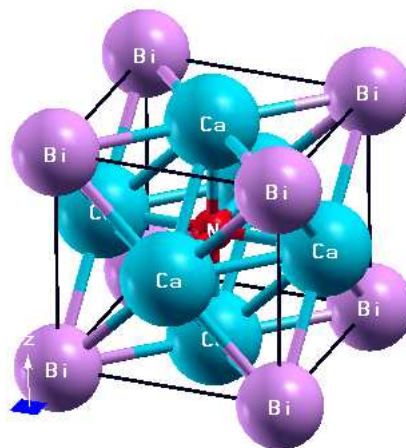


FIG. 5.2: la Structure cristalline du composé $BiNCa_3$

5.3 Les propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul abinitio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier, car la connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (élastique, diélectrique, vibrationnelle, électronique)

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique, le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille (au voisinage du paramètre expérimentale) puis on ajuste les points $E_{tot}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [80] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad (5.1)$$

avec E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B : le module de compressibilité, B' : la dérivée première du module de compressibilité, V : le volume de la maille et V_0 : le volume initial de la maille.

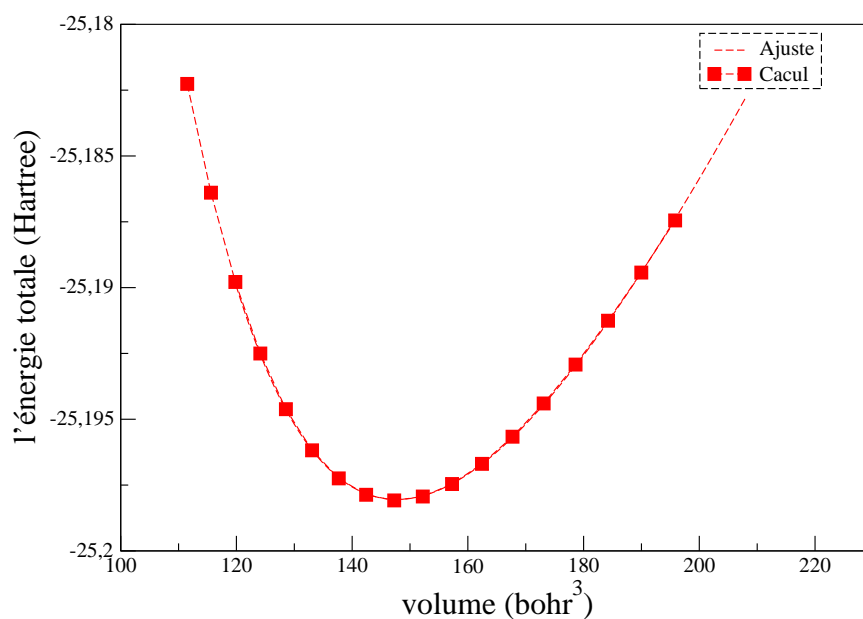
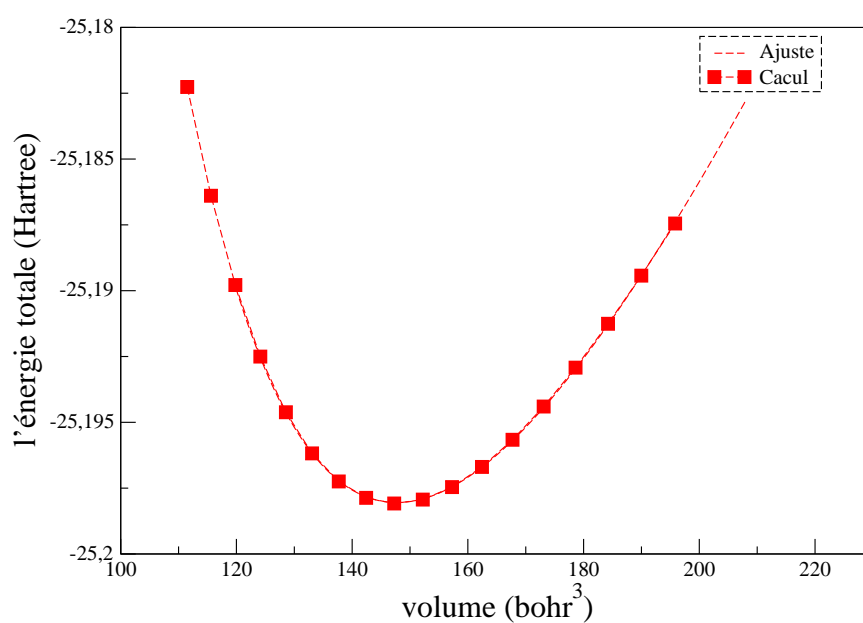
Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, tandis que B est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (5.2)$$

le volume est lié à la pression, P , par la relation suivante :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{1/B'} \quad (5.3)$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ est illustrée sur les figures (5.3) et (5.4), telle que la ligne continue représente le meilleur ajustement des points, $E_{tot}(V)$, à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [80].

FIG. 5.3: La variation de l'énergie totale du composé *BiNCa*₃ en fonction du volumeFIG. 5.4: La variation de l'énergie totale du composé *SbNCa*₃ en fonction du volume

Les résultats d'optimisation structurale des composées étudiées sont récapitulés dans le tableau (5.1) qui contient aussi des données expérimentales et d'autre résultats théoriques.

TAB. 5.1: Les propriétés structurales des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

<i>Composé</i>	<i>Ce travail</i>	<i>Expérimentales</i>	<i>Autres calculs</i>
<i>SbNCa₃</i>			
$a_0(\text{Å})$	4.7457	4.8541 ^a	4.80 ^b , 4.74 ^c , 4.732 ^d
$B(\text{GPa})$	68.6368	-	68.82 ^c , 72.48 ^d
B'	4.1499	-	4.03 ^c , 3.87 ^d
<i>BiNCa₃</i>			
$a_0(\text{Å})$	4.7828	4.888 ^a	4.85 ^b , 4.77 ^c , 4.783 ^d
$B(\text{GPa})$	65.550	-	65.21 ^c , 65.89 ^d
B'	4.1155	-	4.05 ^c , 3.96 ^d

a : Ref [1], b : Ref [4], c : Ref [5], d : Ref [6]

Nous remarquons que la valeur du paramètre du réseau a_0 de notre calcul du composé $SbNCa_3$ est en bon accord avec les valeurs expérimental et théoriques, elle diffère de 0.49% de la valeur expérimentale reportée dans la référence [1]. En ce qui concerne le module de compressibilité B , la différence est de l'ordre 3.96% de la valeur calculée reportée dans la référence [5].

Pour le composé $BiNCa_3$ les résultats obtenus sont en bon accord aussi avec les valeurs expérimentale et théoriques, soit une différence de l'ordre 2.15% du résultat expérimental reportée dans la référence [1] pour le paramètre du réseau a_0 , et pour le module de compressibilité B , la différence est de l'ordre 0.51% de la valeur calculée reportée dans la référence [5].

5.4 Les propriétés élastiques

L'élasticité est un facteur très important dans l'étude de la stabilité, comme elle doit être prise en compte dans l'étude des forces mécaniques, il s'agit de déterminer les constantes élastiques C_{ij} qui relie la contrainte à la déformation et d'extraire les propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux.

TAB. 5.2: Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les modules d'élasticité pour les composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A
<i>SbNCa₃</i>								
<i>Ce travail</i>	157.9583	30.3858	58.4982	72.9072	60.60	142.27	0.174	0.91
<i>Autres calculs</i>	149 ± 1.5^c	28 ± 0.6^c	54 ± 0.6^c	68 ± 0.6^c	68^c	154^c	0.125^c	0.90^c
	113.04^d	26.57^d	43.82^d	55.39^d	43.58^d	103.58^d	0.18^d	1.01^d
<i>BiNCa₃</i>								
<i>Ce travail</i>	154.8151	30.9444	58.9150	72.2329	60.10	141.15	0.176	0.97
<i>Autres calculs</i>	140 ± 1.4^c	26 ± 0.2^c	53 ± 0.1^c	64 ± 0.5^c	66^c	147^c	0.119^c	0.94^c
	117.96^d	22.03^d	45.43^d	54.00^d	46.42^d	108.26^d	0.17^d	0.94^d

c : Ref [5], *d* : Ref [6]

Le tenseur élastique des cristaux cubiques a seulement trois constantes élastiques indépendantes, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} [81].

Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} obtenues sont données dans le tableau (5.3), ainsi que les valeurs du module de compressibilité évaluées à partir des C_{ij} par la relation :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (5.4)$$

A partir de ces résultats, on remarque que les valeurs obtenues des constantes élastiques sont légèrement sur-estimées, par rapport à celles obtenues par les autres calculs. Les valeurs de module de compressibilité B obtenues à partir des constantes élastiques sont en bon accord avec celles déterminées par l'équation d'état de *Murnaghan* [80], ce ci peut être une mesure de fiabilité pour nos calculs.

Un matériau ne peut être stable dans une structure cubique sauf si les constantes C_{ij}

satisfont les critères de stabilité suivante :

$$\begin{cases} (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \\ (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad (5.5)$$

Les constantes élastiques obtenues satisfont ces critères de stabilité mécanique, ce qui est en accord avec la stabilité de la phase $Pm\bar{3}m$ des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

Essentiellement, tous les cristaux connus sont élastiquement anisotropes. Afin de quantifier l'anisotropie élastique des composés étudiés, nous avons calculé le facteur d'anisotropie A à l'aide de l'expression suivante :

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (5.6)$$

et les valeurs obtenues du facteur A sont données dans le tableau (5.3). Pour un cristal isotrope, A est égal à 1, tandis que une valeur inférieure ou supérieure à 1 indique l'anisotropie du cristal. D'après le tableau (5.3), nous pouvons observer que les valeurs des facteurs d'anisotropie des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ ne s'écartent pas beaucoup de l'unité et l'anisotropie diminue selon l'ordre $SbNCa_3 \longrightarrow BiNCa_3$.

5.4.1 Modules d'élasticité pour des agrégats polycristallin

Les constantes élastique C_{ij} sont estimées à partir des calculs de premiers principe pour les monocristaux $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$. Mais ces matériaux sont souvent utilisés comme des composés polycristallins. Les approximations de *Voigt-Reuss-Hill* [83–85] fournissent, en effet, une estimation du comportement élastique d'un matériau pour le cas d'un échantillon polycristallin.

Les modules de *Reuss* et *Voigt*, G_R et G_V respectivement, représentent les limites inférieures et supérieurs du module de cisaillement G , pour les matériaux cubiques elles sont données par :

$$\begin{cases} G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \\ G_V = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/5 \end{cases} \quad (5.7)$$

Pratiquement, on prend la moyenne pour produire une estimation du module de cisaillement G d'un polycristal.

$$G = (C_R + C_V)/2 \quad (5.8)$$

ainsi, le module de *Young* et le coefficient de *Poisson* sont donnés par :

$$\begin{cases} E = 9BG/(3B + G) \\ \nu = (3B - E)/(6B). \end{cases} \quad (5.9)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (5.3)

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient à son état standard de manière réversible. Ce comportement observé pour les matériaux est dit «élastique». Si la déformation dépasse un certain seuil, deux comportements sont observés [86] :

Matériaux fragiles : Le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique. La rupture dite «fragile» est caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique, et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie.

Matériaux ductiles : Au-delà du régime élastique apparaît le régime plastique. Le matériau commence à se déformer de manière irréversible. Ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres. Ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés « dislocations ». De la limite élastique à la contrainte ultime, on observe un régime de durcissement par déformation plastique. Ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations atomiques. Enfin, au-delà de la contrainte ultime, un étranglement se forme puis le matériau rompt.

Une relation simple, a été proposé par *Pugh* [87], qui relie les propriétés plastiques des matériaux avec leurs modules élastiques. Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, tandis que B représente la résistance à la rupture [88]. Une grande valeur du rapport B/G est associée à une ductilité, tandis

que, une faible valeur correspond à la nature fragile. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est d'environ 1.75 ; si $B/G > 1.75$ le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau se comporte d'une manière fragile.

Nous avons trouvé que le rapport B/G est 1.20 pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$, ce qui signifie que ces composés sont des matériaux fragiles.

5.4.2 L'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques

Notre but est d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastique C_{ij} . Ces paramètres déterminent la réponse du cristal aux forces externes appliquées. Dans les figures (5.5) et (5.6) nous représentons la variation des constantes élastique (C_{11}, C_{12}, C_{44}) et le module de compressibilité B des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ en fonction de la pression.

On constate clairement une dépendance linéaire de la pression et les constantes élastiques dans les deux courbes, dans cette gamme considérée de la pression.

Il est facile de remarquer que les constantes élastiques et tous les modules de compressibilité B augmentent lorsque la pression est augmentée et aussi les constantes C_{11} sont plus sensibles à la variation de la pression par rapport aux autres constantes élastiques. C_{44} est le moins sensible au changement de pression.

Pour un cristal cubique sous pression P , les critères généraux de la stabilité élastique [82] sont les suivants :

$$\begin{cases} (C_{11} + 2C_{12} + P) / 3 > 0 \\ (C_{11} - C_{12} - 2P) / 2 > 0 \\ (C_{44} - P) > 0 \end{cases} \quad (5.10)$$

Les valeurs des constantes élastiques obtenues satisfont ces critères de stabilité mécanique dans cette gamme de pression.

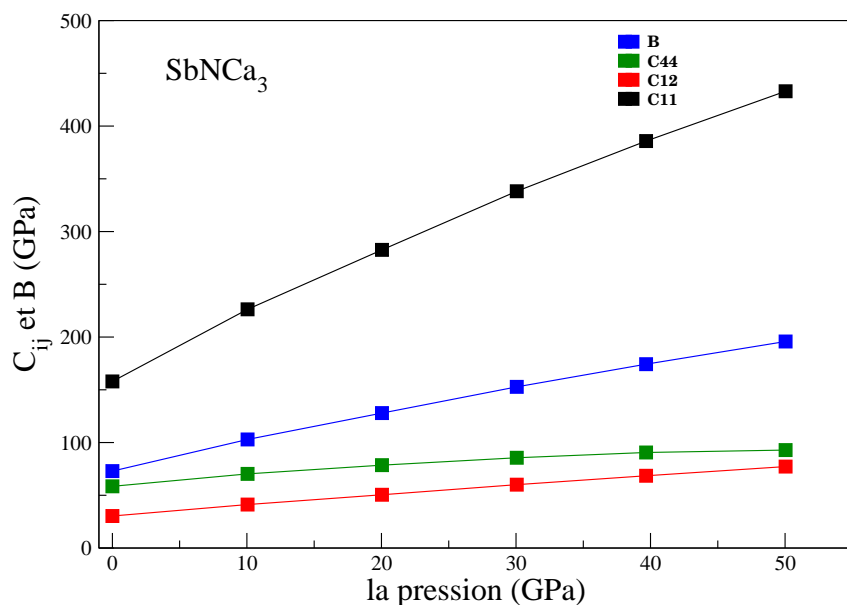


FIG. 5.5: La variation des constantes élastiques du composé $SbNCa_3$ en fonction de la pression.

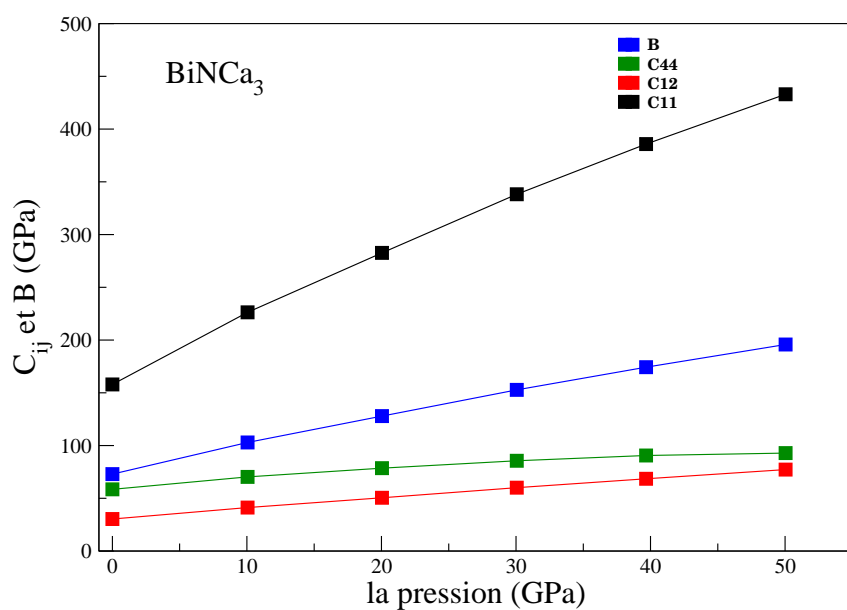


FIG. 5.6: La variation des constantes élastiques du composé $BiNCa_3$ en fonction de la pression.

5.5 Propriétés Vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles des composés $(Sb, Bi)NCa_3$ sont obtenues par la diagonalisation de la matrice dynamique, celle-ci est construite par les constantes des

forces interatomiques dans le cadre de l'approximation harmonique.

Nous avons utilisé la méthode de la réponse linéaire, qui se réalise dans le code *ABINIT*. Dans cette méthode, les dérivées secondes de l'énergie de l'état fondamental du système, par rapport aux déplacements atomiques, ont été calculées pour obtenir la matrice dynamique. L'examen de la réponse du système électronique au déplacement atomique est pris en compte d'une manière auto-cohérente dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (*DFPT*).

Les matrices dynamiques ont été calculées dans une maille de $(4 \times 4 \times 4)$ points \vec{q} . Dans la partie irréductible de la zone de *Brillouin* on obtient 10 points \vec{q} pour chaque composé. Et nous avons utilisé l'interpolation de *Fourier* pour calculer les phonons dans n'importe quel point \vec{q} choisi.

Dans les figures (5.7) et (5.8) les spectres de dispersion des phonons des composés *SbNCa₃* et *BiNCa₃* respectivement, sont présentés le long de lignes de haute symétrie de la zone de *Brillouin*, conjointement avec les densités d'états des phonons correspondants totales et partielles (*DOS*). Les spectres de dispersion montrent 15 branches de dispersion pour chaque composé, trois branches acoustiques, deux sont transversales (*TA*) et un branche longitudinal (*LO*), et 12 branches optiques, 8 sont transversales (*TO*) et 4 sont longitudinales (*LO*). Toutefois, les branches transversales sont dégénérées le long de certaines directions de hautes symétries. Par exemple, au point de symétrie *M* il y a seulement 9 modes de phonon séparés et il y a seulement 6 modes de phonon distincts au point de symétrie *R* dans les deux composés. Les comportements des spectres de dispersion obtenus sont très proches au comportement des autres composés anti-pérovskites comme le *CdCNi₃* [91] et *Sc₃AlN* [92].

Les branches acoustiques, de basses fréquences, correspondent à la vibration du centre de masse de la maille élémentaire, la dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules. Les branches optiques, de hautes fréquences, correspondent au mouvement de vibration à l'intérieur de la maille élémentaire, les ions d'une même cellule

vibrent l'un par rapport à l'autre, et la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.

Les valeurs de fréquences des phonons calculées à pression zéro aux points de haute symétrie Γ, X, M et R sont également rapportées dans les tableaux (5.3) et (5.4), nous n'avons trouvé aucune valeur théorique ou expérimentale pour comparer. Donc nos résultats peuvent être pris comme référence .

On remarque, que toutes les branches ont les valeurs de fréquence positives c-à-dire aucun de ces modes n'a une fréquence imaginaire, ce qui indique la stabilité de la phase $Pm3m$ de ces composés à pression zéro.

Plusieurs caractéristiques peuvent être observées dans ses spectres des phonons. Le spectre de dispersion des phonons du composé $SbNCa3$ se divise en deux parties séparées, l'écart de séparation est d'environ 80 cm^{-1} , qui peut être vu à partir de la courbe de DOS . Dans la gamme de fréquences de 460 cm^{-1} à 540 cm^{-1} , il y a trois branches optiques qui sont bien séparées des autres branches réparties dans la gamme des fréquences entre 0 et 380 cm^{-1} , cette séparation des branches est due à la différence

TAB. 5.3: Les fréquences des phonons calculées à pression zéro du composé $BiNCa_3$ dans les points de haute symétrie Γ, X, M et R (en cm^{-1}) .

<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>
Γ	cm^{-1}	X	cm^{-1}	M	cm^{-1}	R	cm^{-1}
Γ_{TA}	00.00	X_{TA}	70.49059	M_{TA}	75.11860	R_{TA}	80.51266
Γ_{LA}	00.00	X_{LA}	86.16757	M_{LA}	79.89118	R_{LA}	80.51310
Γ_{TO1}	115.3150	X_{TO1}	125.0565	M_{TO1}	84.30021	R_{TO1}	86.93927
Γ_{LO1}	130.1871	X_{LO1}	166.3741	M_{LO1}	175.3058	R_{LO1}	86.94045
Γ_{TO2}	166.6500	X_{TO2}	179.5884	M_{TO2}	175.8375	R_{TO2}	231.9414
Γ_{LO2}	166.6506	X_{LO2}	214.5177	M_{LO2}	251.0974	R_{LO2}	231.9417
Γ_{TO3}	272.3061	X_{TO3}	258.9428	M_{TO3}	267.7075	R_{TO3}	258.3055
Γ_{LO3}	286.2924	X_{LO3}	312.0283	M_{LO3}	366.2527	R_{LO3}	386.5707
Γ_{TO4}	431.2404	X_{TO4}	437.2171	M_{TO4}	437.3626	R_{TO4}	479.3967
Γ_{LO4}	498.8210	X_{LO4}	514.3892	M_{LO4}	467.3861	R_{LO4}	479.3969

de masse importante entre l'atome léger N et les atomes lourds Sb et Ca .

La densité d'états des phonons du composé $SbNCa_3$ se divise en deux parties, dans la partie supérieure, il y a un pic très net à 500 cm^{-1} , dû aux trois branches optiques de hautes fréquence, ces branches sont conséquentes de la vibration de l'atome N en raison de la masse la plus petite de cet atome.

Au-dessous de partie supérieure, une dispersion de phonons située entre 380 cm^{-1} et 150 cm^{-1} , ces branches de vibration sont conséquence de la vibration des atomes N et Ca , le pic centré à 250 cm^{-1} peut être lié à cette dispersion des phonons.

A basse fréquence, il y a un pic très net à 100 cm^{-1} , dû aux branches de moins de 150 cm^{-1} , ces branches sont principalement localisées sur l'atome de Sb en raison de la masse la plus grande de cet atome.

Le spectre de dispersion du composé $BiNCa_3$ se divise en deux parties. Dans la gamme de fréquence de 467 à 514 cm^{-1} , il y a trois branches optiques, qui sont séparées des autres branches réparties dans la gamme de fréquence entre 0 et 380 cm^{-1} . Cette séparation des branches est due à la différence de masse importante entre l'atome léger

TAB. 5.4: Les fréquences des phonons calculées à pression zéro du composé $SbNCa_3$ dans les points de haute symétrie Γ , X , M et R (en cm^{-1}).

<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Point</i>	<i>Fréquence</i>
Γ	cm^{-1}	X	cm^{-1}	M	cm^{-1}	R	cm^{-1}
Γ_{TA}	00.00	X_{TA}	83.16656	M_{TA}	88.32704	R_{TA}	23.55617
Γ_{LA}	00.00	X_{LA}	103.8016	M_{LA}	99.56395	R_{LA}	23.55893
Γ_{TO1}	116.7423	X_{TO1}	107.3524	M_{TO1}	99.56492	R_{TO1}	100.3996
Γ_{LO1}	140.0612	X_{LO1}	136.2231	M_{LO1}	14.66372	R_{LO1}	100.4009
Γ_{TO2}	148.7612	X_{TO2}	149.9620	M_{TO2}	196.5805	R_{TO2}	204.4788
Γ_{LO2}	148.7663	X_{LO2}	199.9726	M_{LO2}	149.6443	R_{LO2}	204.4794
Γ_{TO3}	255.615	X_{TO3}	231.6343	M_{TO3}	384.4089	R_{TO3}	289.2417
Γ_{LO3}	259.4871	X_{LO3}	333.5801	M_{LO3}	288.9159	R_{LO3}	395.6472
Γ_{TO4}	332.704	X_{TO4}	481.3720	M_{TO4}	482.5114	R_{TO4}	496.7845
Γ_{LO4}	409.1084	X_{LO4}	527.0631	M_{LO4}	498.2606	R_{LO4}	496.7847

N et les atomes les plus lourds Bi et Ca .

Deux partie dans la courbe de la densité d'états des phonons du composé $BiNCa_3$, la région de la partie supérieure montre deux pics clairs de fréquences 400 cm^{-1} et 479 cm^{-1} , ces deux pics dûs aux trois branches optiques de haute fréquence, qui sont conséquence de la vibration des atomes N et Ca . Au-dessous, il y a deux pics nets de fréquences 270 cm^{-1} , 180 cm^{-1} , ces pics sont principalement caractérisés par les vibrations des atomes Bi et Ca . A basse fréquence, il y a un pic très net centré à 80 cm^{-1} , dû aux branches de moins de 100 cm^{-1} , ces branches sont principalement localisées sur l'atome de Bi en raison de sa grande masse.

5.5.1 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés Vibrationnelles

Les matériaux en général sont utilisés dans des différentes conditions de températures et de pression. Donc il devient nécessaire d'étudier leurs comportements sous l'effet des perturbations extérieures; tel que, la pression, la température, le champ électrique,.....etc.

Dans ce travail on a la pression comme une perturbation extérieure, où on étudie l'effet de cette dernière sur les fréquences des spectres des phonons des matériaux. Ces paramètres déterminent la réponse du cristal aux forces externes appliquées.

Les fréquences de vibration des composés $Bi, Sb(NCa_3)$ ont été déterminées à plusieurs volumes dans le cadre de la méthode de réponse linéaire. Les figures (5.9) , (5.10), (5.11) et (5.12) montrent les spectres de dispersion des phonons calculés le long de lignes de haute symétrie de la zone de *Brillouin*, conjointement avec les densités d'états des phonons correspondants totales et partielles (*DOS*) pour différentes valeurs de pression.

La variation des fréquences avec la pression aux points de haute symétrie Γ, X, M et R pour les deux composés est rapportées sur les figures (5.13) , (5.14), (5.15) et (5.16) pour le composé $SbNCa_3$, et les figures (5.17) , (5.18), (5.19) et (5.20) pour le

composés $BiNCa_3$.

On constate clairement une dépendance linéaire de la pression et les fréquences de vibration, dans tous les points de hautes symétries, dans cette gamme considérée de pression.

Les branches optiques de hautes fréquences dans tous les points augmentent avec la pression, elles sont plus sensibles à la variation de la pression par rapport à les autres branches. Et toutes les fréquences des branches longitudinales sont supérieures aux branches transversales. Et tous les modes ont des fréquences positives, ce qui indique la stabilité dynamique des composés dans cette structure.

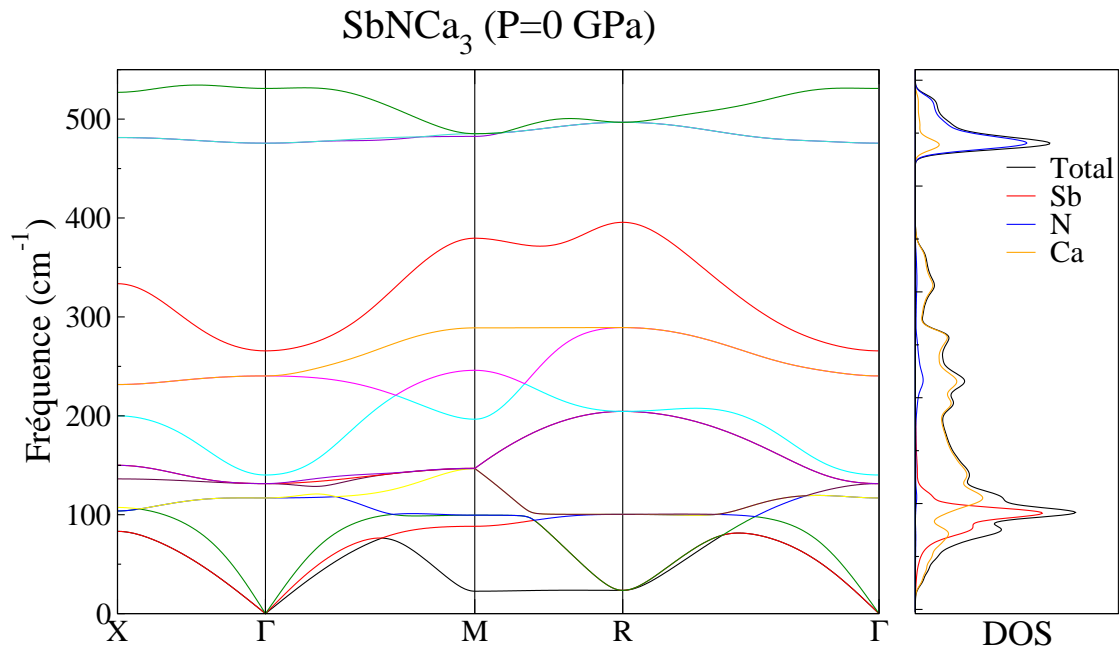


FIG. 5.7: Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour *SbNCa₃* à pression $p = 0(\text{GPa})$

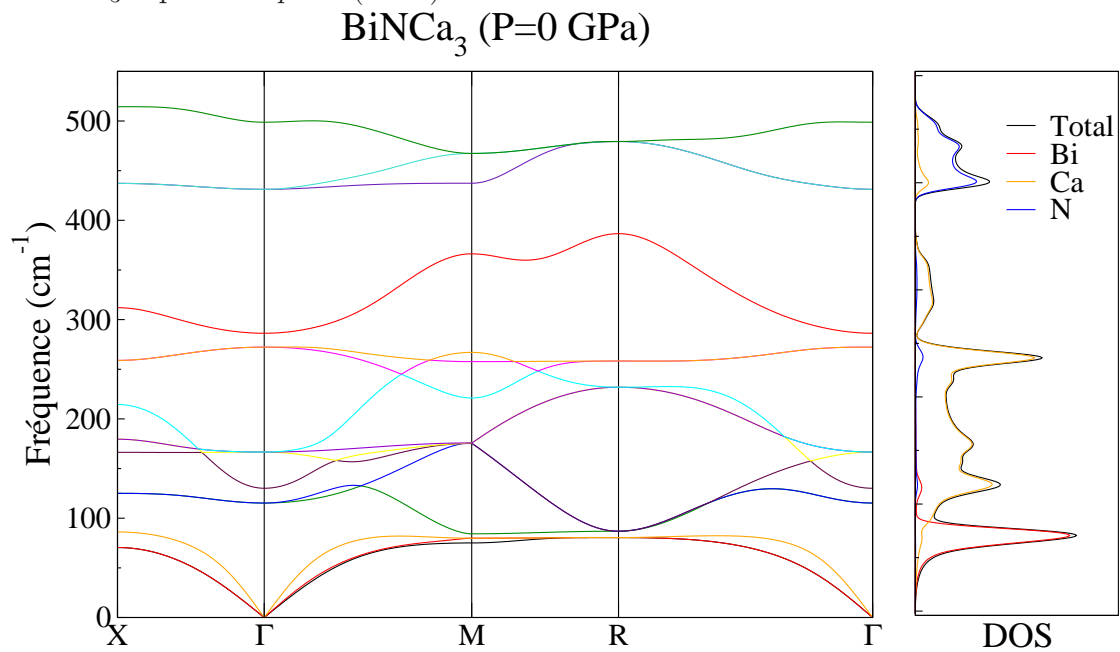


FIG. 5.8: Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour *BiNCa₃* à pression $p = 0(\text{GPa})$

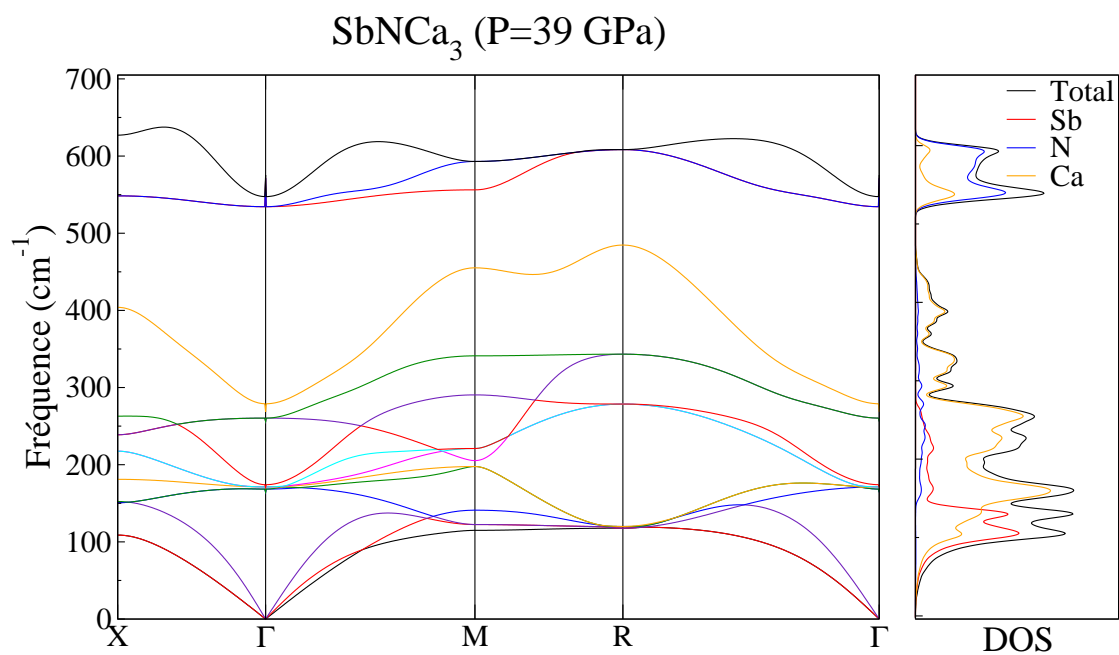


FIG. 5.9: Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour $SbNCa_3$ à pression $p = 39.89(GPa)$

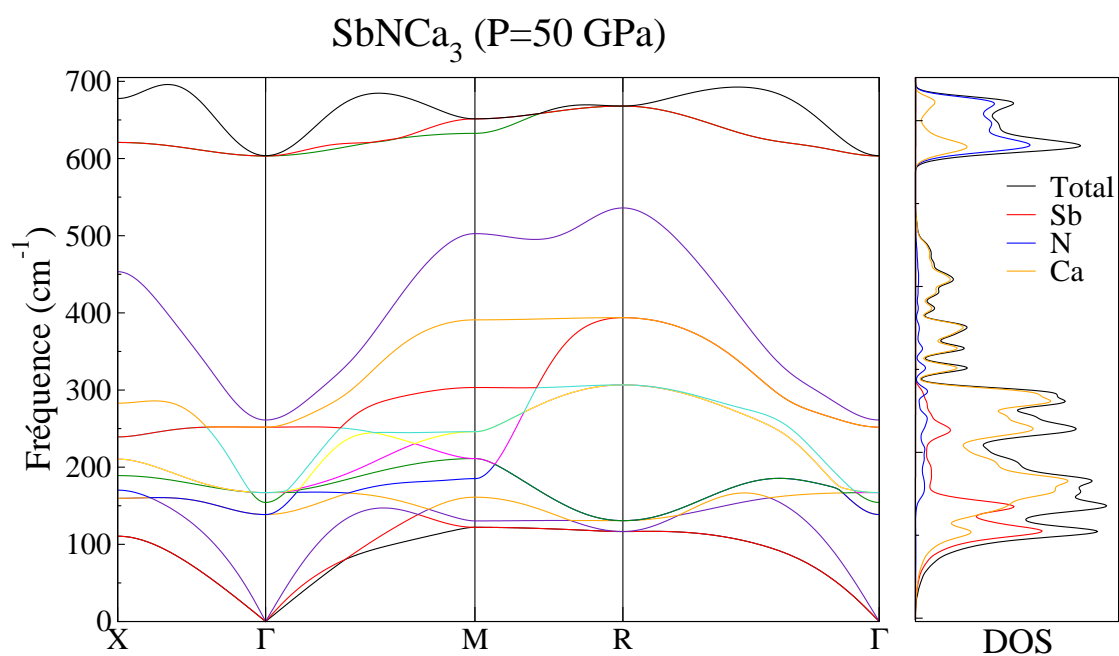


FIG. 5.10: Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour $SbNCa_3$ à pression $p = 50(GPa)$

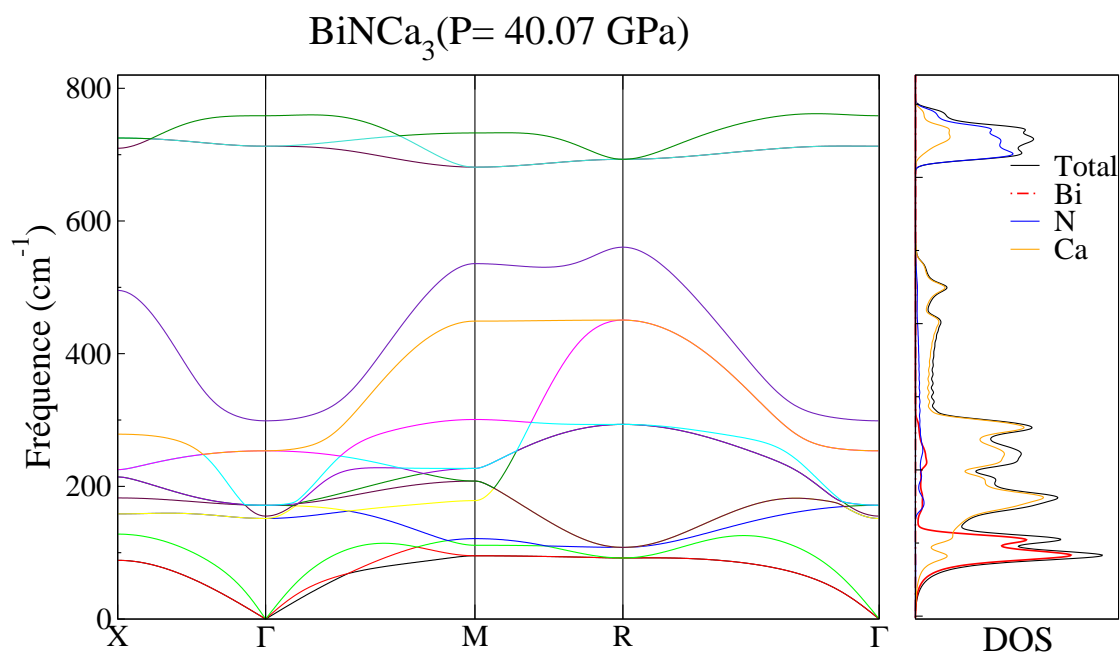


FIG. 5.11: Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour *BiNCa₃* à pression $p = 40(GPa)$

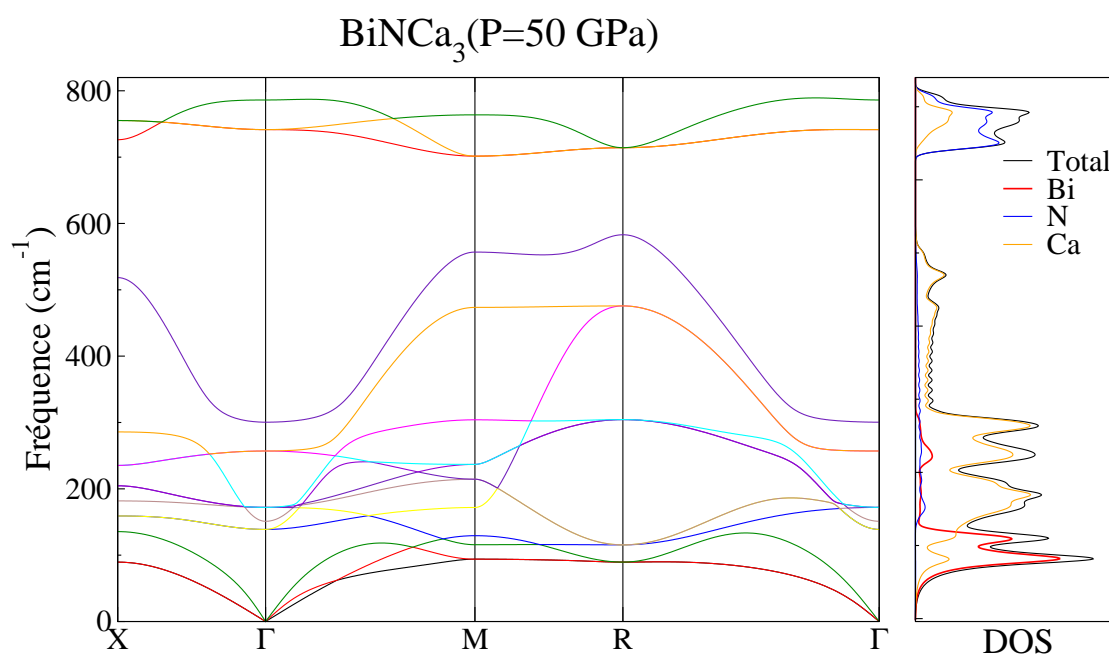


FIG. 5.12: Le spectre des phonons et la densité d'état des phonons (DOS) calculés pour *BiNCa₃* à pression $p = 50(GPa)$

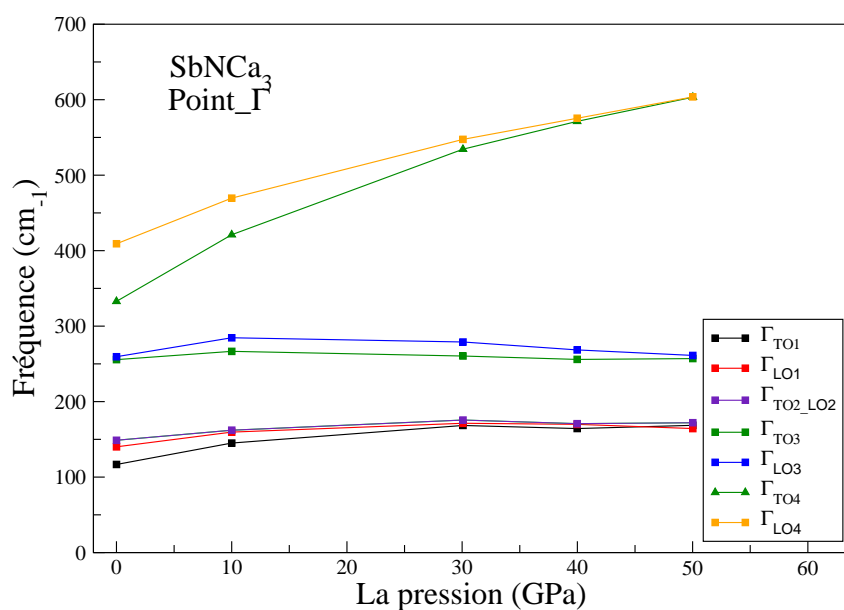


FIG. 5.13: La variation des fréquences des phonons au point Gamma du composé $SbNCa_3$ avec la pression.

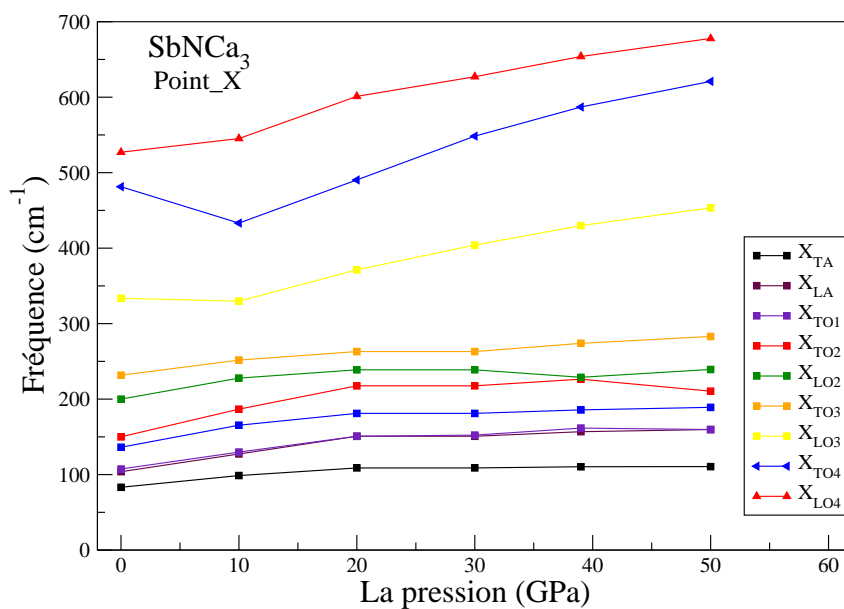


FIG. 5.14: La variation des fréquences des phonons au point X du composé $SbNCa_3$ avec la pression.

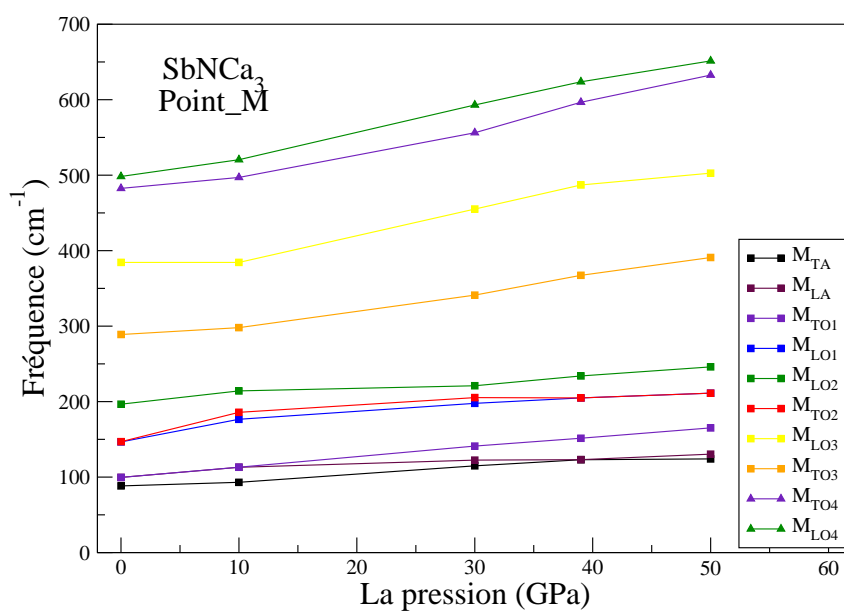


FIG. 5.15: La variation des fréquences des phonons au point M du composé $SbNCa_3$ avec la pression.

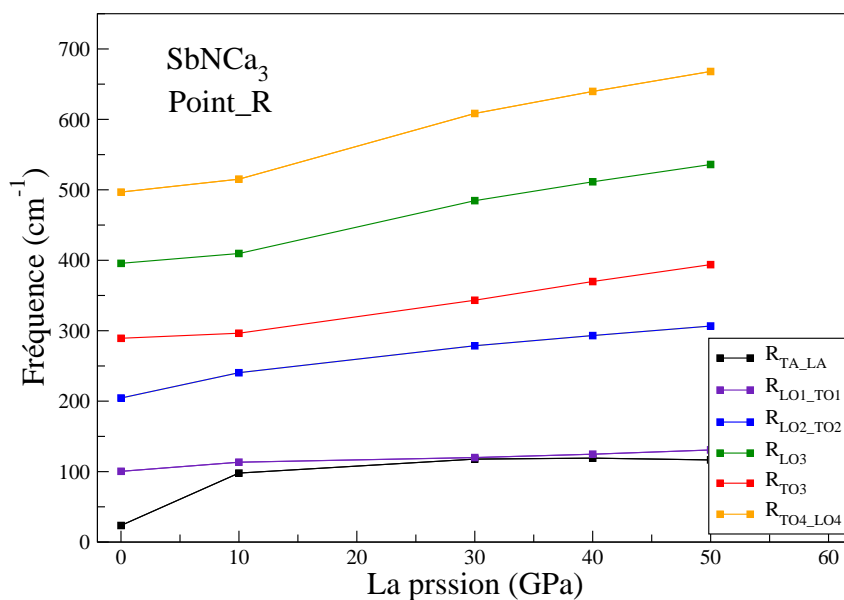


FIG. 5.16: La variation des fréquences des phonons au point R du composé $SbNCa_3$ avec la pression.

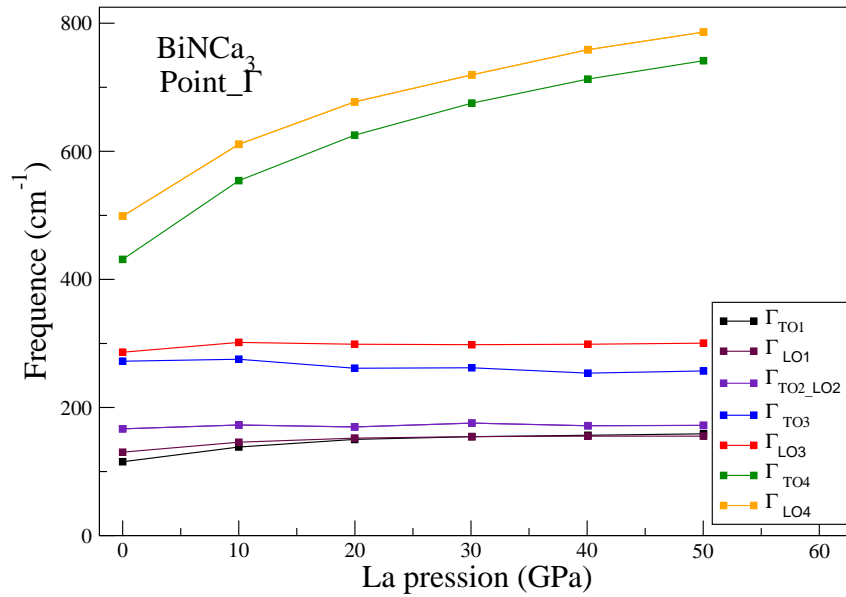


FIG. 5.17: La variation des fréquences des phonons au point Gamma du composé $BiNCa_3$ avec la pression.

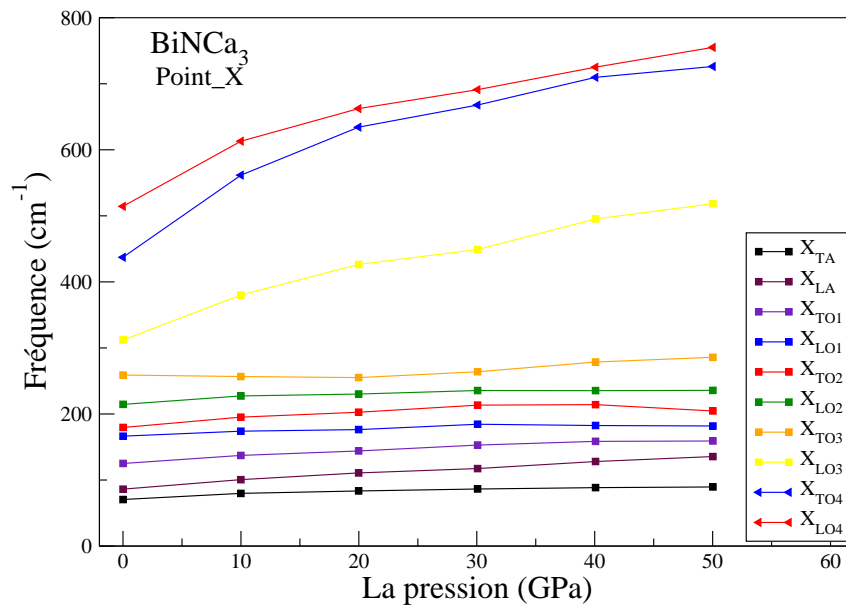


FIG. 5.18: La variation des fréquences des phonons au point X du composé $BiNCa_3$ avec la pression.

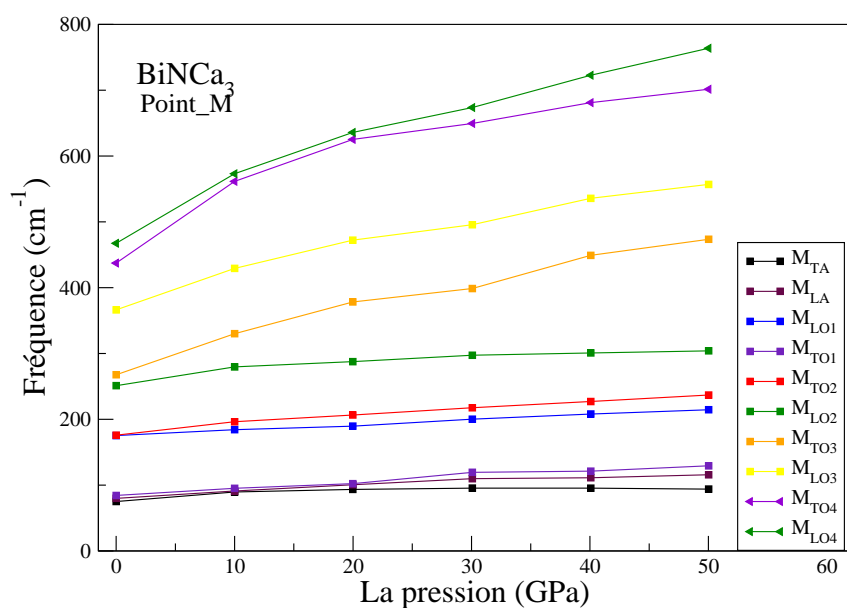


FIG. 5.19: La variation des fréquences des phonons au point M du composé $BiNCa_3$ avec la pression.

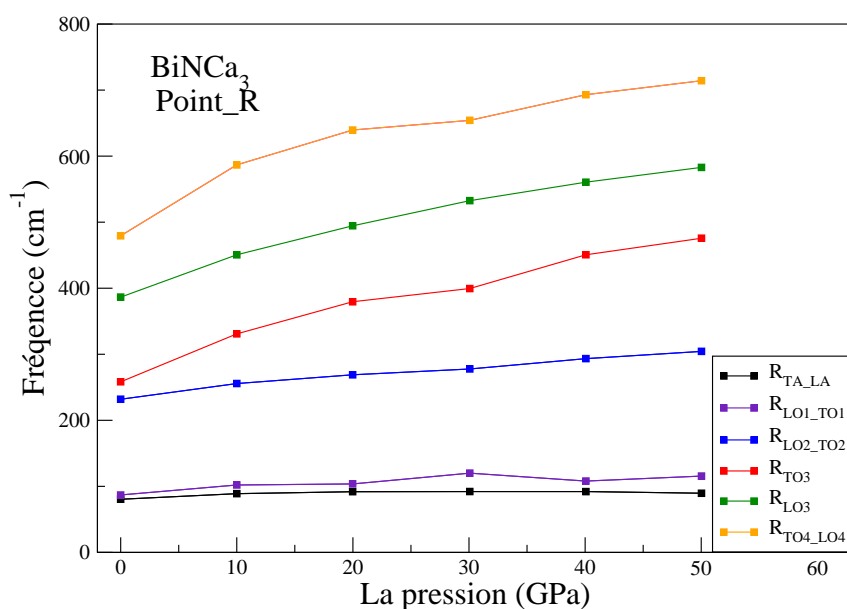


FIG. 5.20: La variation des fréquences des phonons au point R du composé $BiNCa_3$ avec la pression.

5.6 Les charges effectives et les constantes diélectriques

Pour obtenir les propriétés dynamiques complètes d'un semi-conducteur, on a besoin également de connaître ses propriétés diélectriques, qui correspondent à l'effet d'un champ électrique appliqué au système. Concrètement, si on déplace l'atome s de sa position d'équilibre par le vecteur de déplacement \vec{u}_s , le dipôle induit est $eZ_s^*\vec{u}_s$ où Z_s^* est la charge effective de *Born* de l'atome s . Et $(\varepsilon_\infty - 1/4\pi)\vec{E}$ est le dipôle induit par le champ \vec{E} pour des positions atomiques fixées, où ε_∞ est la constante diélectrique électronique. Ces dipôles induits correspondent au champ de polarisation \vec{P} .

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_s eZ_s^*\vec{u}_s + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (5.11)$$

dans le cadre de la *DFPT*, on peut calculer la polarisation induite, et les charges effectives de *Born* ainsi que la constante diélectrique qui s'expriment en fonction des dérivées de cette polarisation. La charge effective de *Born* est la dérivée partielle de la polarisation par rapport le déplacement atomique à champ électrique nul.

$$eZ_s^{*\alpha\beta} = \Omega \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_s^\beta(\vec{q}=0)} \Big|_{\vec{E}=0} \quad (5.12)$$

Tandis que, la constante diélectrique est la dérivée de la polarisation par rapport le champ électrique

$$\varepsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \Big|_{\vec{u}_s(\vec{q}=0)=0} \quad (5.13)$$

Nous avons calculé les charges effectives de *Born* et les constantes diélectrique, statique ε_0 et électronique ε_∞ pour différentes valeurs de pression. Les résultats obtenus pour les deux composé *SbNCa₃* et *BiNCa₃* sont également donnés dans le tableau (5.5), il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour comparer.

On remarque que les valeurs obtenues des charges effectives satisfont la règle de sommation acoustique.

$$\sum_s Z_s^{*\alpha\beta} = 0 \quad (5.14)$$

La variation des constantes diélectriques et les charges effectives de *Born* en fonction de pression pour chaque composé est illustrée dans les figures (5.21), (5.22), (5.23)

et (5.24) .

TAB. 5.5: les charges effectives de *Born* et les constantes diélectriques statiques ε_0 et électronique ε_∞ calculées des composé *SbNCa₃* et *BiNCa₃*.

	<i>Pression</i> (GPa)	$Z^*(N)$	$Z^*(Ca)$	ε_0	ε_∞	
<i>SbNCa₃</i>		$Z^*(Sb)$				
	00.00	-3.2002	-3.9010	2.1782	29.1276	12.9936
	10.05	-3.7149	-4.2540	2.6016	29.8132	17.3837
	20.06	-4.3380	-4.2862	3.0475	39.0960	26.6491
	30.07	-5.9418	-4.2144	3.2516	71.0527	55.2176
	39.98	-10.337	-3.7948	4.4297	202.776	169.988
<i>BiNCa₃</i>		$Z^*(Bi)$				
	00.00	-2.9075	-4.0919	2.2151	30.9026	15.3075
	10.00	-2.6510	-4.1475	2.3219	31.1690	18.9525
	19.98	-2.5155	-4.2966	2.3734	37.6152	25.9422
	30.07	-2.1547	-4.6393	2.5045	52.8686	40.0025
	40.07	-1.9947	-4.6921	2.3349	87.4846	70.9950
	50.02	-1.8302	-4.7951	2.3274	178.754	151.917

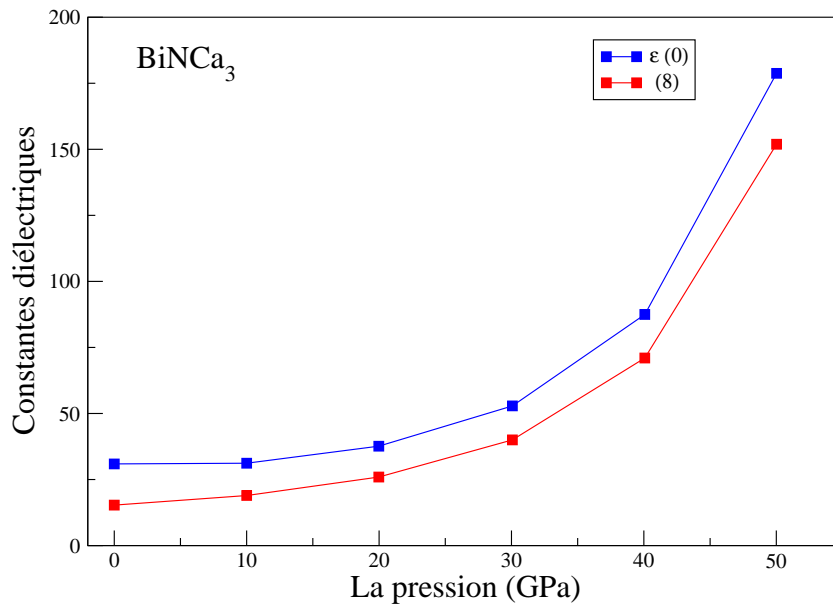


FIG. 5.21: La variation des constantes diélectriques statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ du composé $BiNCa_3$ en fonction de pression.

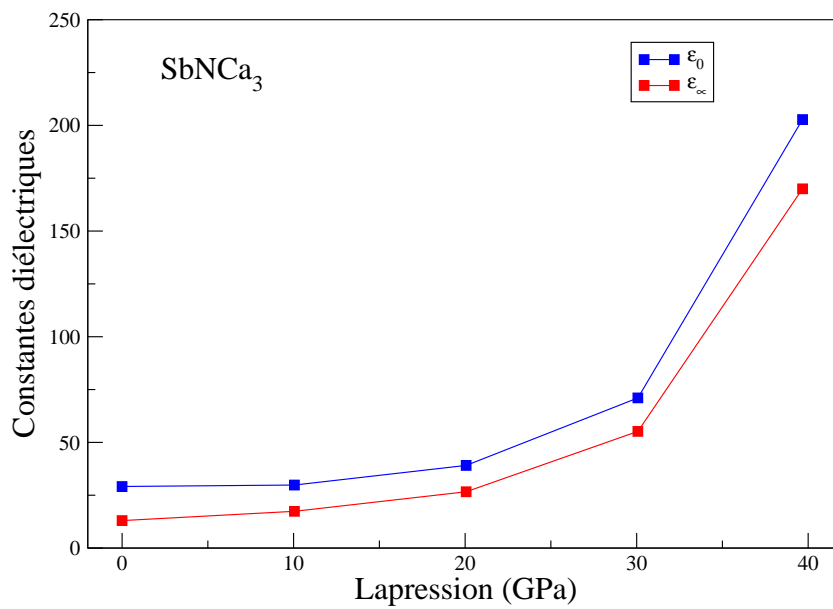


FIG. 5.22: La variation des constantes diélectriques statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ du composé $SbNCa_3$ en fonction de pression.

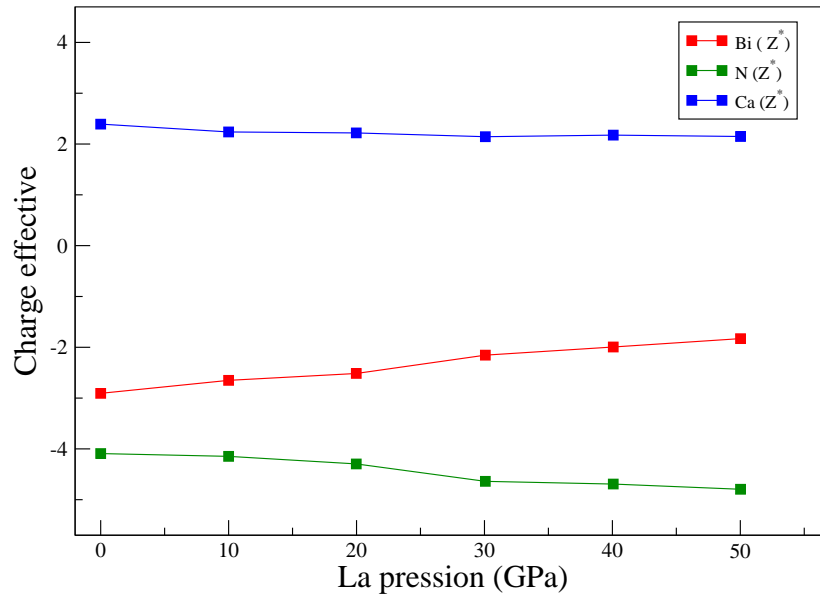


FIG. 5.23: La variation des charges effectives de Born Z^* du composé $BiNCa_3$ en fonction de la pression.

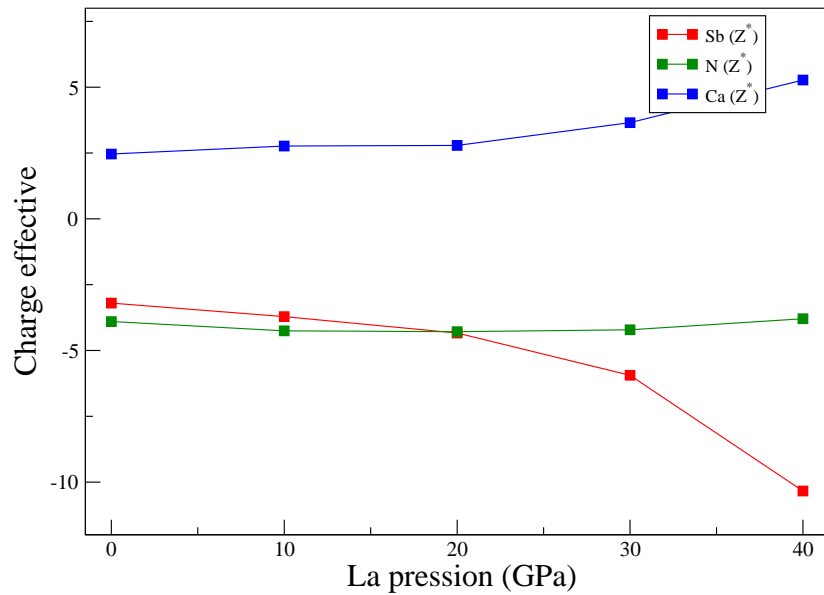


FIG. 5.24: La variation des charges effectives de Born Z^* du composé $SbNCa_3$ en fonction de la pression.

5.7 Les propriétés thermodynamiques

La densité d'état vibrationnel correspond à une intégration de la relation de dispersion. Elle contient moins d'information que cette dernière. Cependant, toutes les propriétés thermodynamiques d'origine vibrationnelle peuvent être vues comme une intégrale sur la densité d'états vibrationnels dans le cadre de l'approximation quasi harmonique [89].

Nous avons obtenu les spectres de dispersion et la densité d'états des phonons des composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$. Par conséquent, nous avons calculé les fonctions thermodynamiques d'origine vibrationnelle. La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre sont calculées dans le cadre de l'approximation quasiharmonique, en fonction de la pression et la température dans l'intervalle de 0 à 1200 K , et l'effet de pression est étudié dans la gamme 0 à 50 GPa .

La capacité d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'un corps peut absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{dT} \quad (5.15)$$

autrement dit C_v est la quantité de chaleur nécessaire pour élever T , la température du système, de 1 degré à volume constant.

Les figures (5.25) et (5.26) montrent la variation de la capacité calorifique à volume constant des composés $BiNCa_3$ et $SbNCa_3$ en fonction de la pression et la température.

D'après les figures, on remarque qu'à basse température la contribution des phonons à la capacité calorifique est augmentée avec la température et diminue avec une pression croissante. Tandis que, à haute température, pour les deux composés C_V revient indépendante de la valeur de la pression et de la température, elle se rapproche de

le asymptotique classique [93] , la valeur limitée de *Dulong et Petit* est $15R$, où $R = 8.3145j/mol.K$ est le constante de gaz parfait, pour les deux composée .

La capacité calorifique à pression zéro et à température ambiante est $109.8894 j/mol.K$ et $110.1247 j/mol.K$ pour les composées $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$, respectivement. Malheureusement, il n'y a pas des données expérimentales ou théoriques de la capacité calorifique ou d'autres grandeurs thermodynamiques pour comparer, notre travail est une première tentative dans ce sens, mais les résultats obtenus sont très proches au comportement des autres composés anti-pérovskites comme le $MgCNi_3$ $C_V = 111.3j/mol.K$ [94] et $SbNMg_3$ $C_V = 113.79j/mol.K$ [95].

En mécanique statistique, l'entropie S est liée au désordre, une tendance à augmenter l'entropie en augmentant le désordre du système.

D'après les figures (5.27) et (5.28) , on voit que l'entropie s'approche d'une valeur très petite quand la température tend vers zéro, pour les deux composés, et elle augmente avec l'augmentation de température $S_{final} \gg S_{init}$ c'est la loi d'accroissement de l'entropie qui correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système (second principe de la thermodynamique). On note que l'entropie diminue avec l'augmentation de la pression, pour les deux composés.

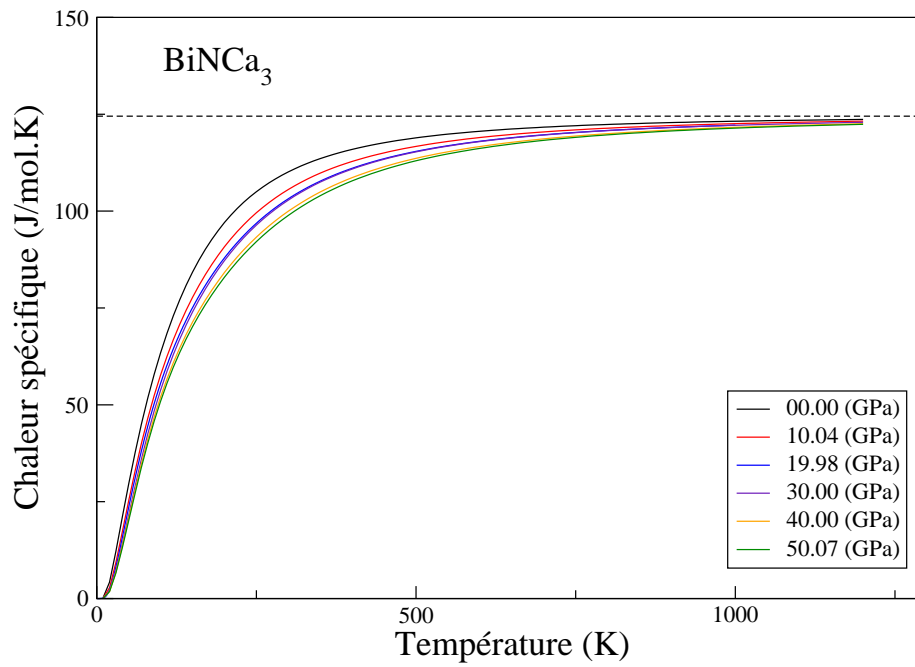


FIG. 5.25: La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température et de la pression pour $BiNCa_3$.

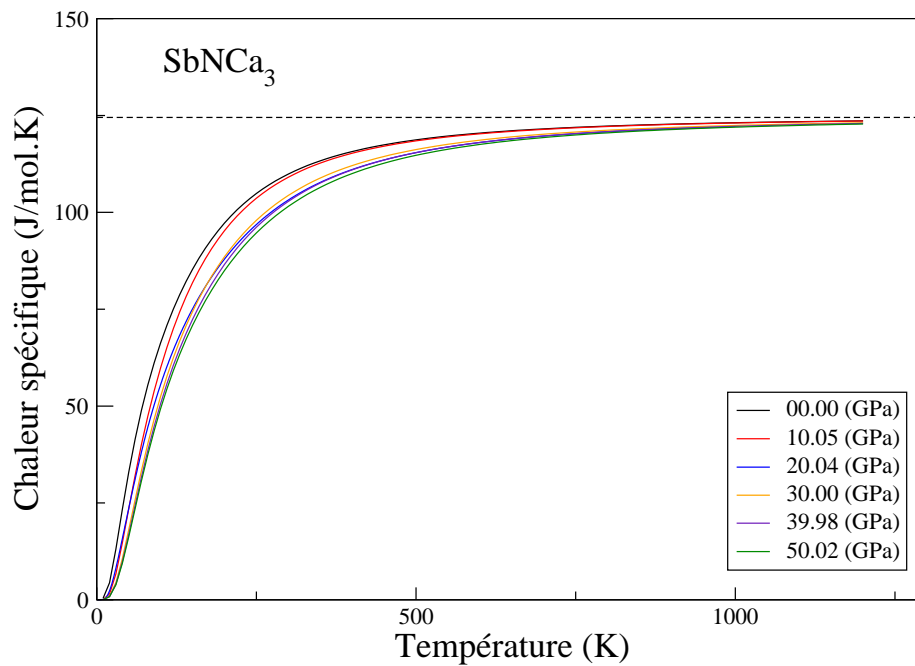


FIG. 5.26: La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température et de la pression pour $SbNCa_3$.

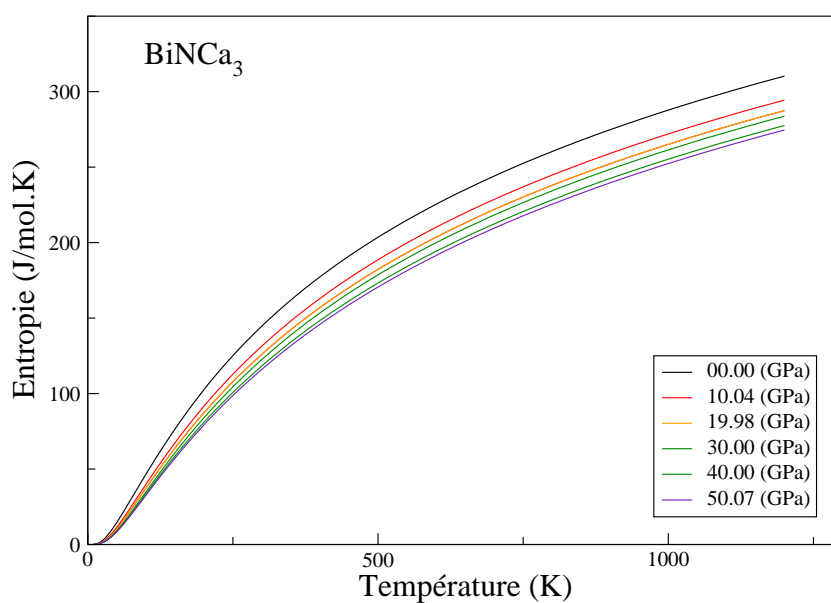


FIG. 5.27: La variation de l'entropie en fonction de la température et de la pression pour $BiNCa_3$.

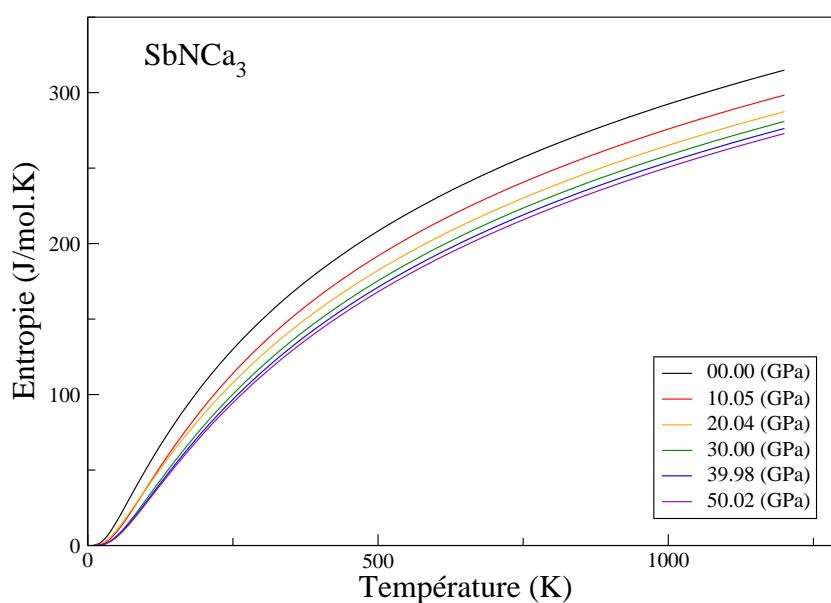


FIG. 5.28: La variation de l'entropie en fonction de la température et de la pression pour $SbNCa_3$.

L'énergie libre F est une grandeur d'état puisqu'elle est définie en fonction de l'énergie interne et l'entropie :

$$F = E - TS \quad (5.16)$$

La variation de l'énergie interne ΔE et l'énergie libre ΔF en fonction de pression et la température est illustrée sur les figures (5.29),(5.30),(5.31) et (5.32), respectivement.

D'après les figures, la valeur de ΔE_0 et ΔF_0 n'est pas nul à $T = 0 K$, en raison du mouvement des molécules, elle égale au niveau de plus basse énergie de système, et peut être calculé à partir de l'expression asymptotique

$$\Delta F_0 = \Delta E_0 = 3nN \int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega}{2} g(\omega) d\omega \quad (5.17)$$

où, n est le nombre des atomes dans la maille élémentaire, N est le nombre des cellules unitaires, ω_{max} la fréquence la plus élevée des phonons et ω la fréquence des phonons.

Les valeurs de ΔF_0 et ΔE_0 à pression zéro et à température zéro pour les composées $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ sont $20460 J/mol$ et $20637 J/mol$, respectivement.

À haute température, la contribution de l'entropie à l'énergie libre est importante les systèmes évoluent vers un état d'entropie maximale, et l'énergie libre devient négative.

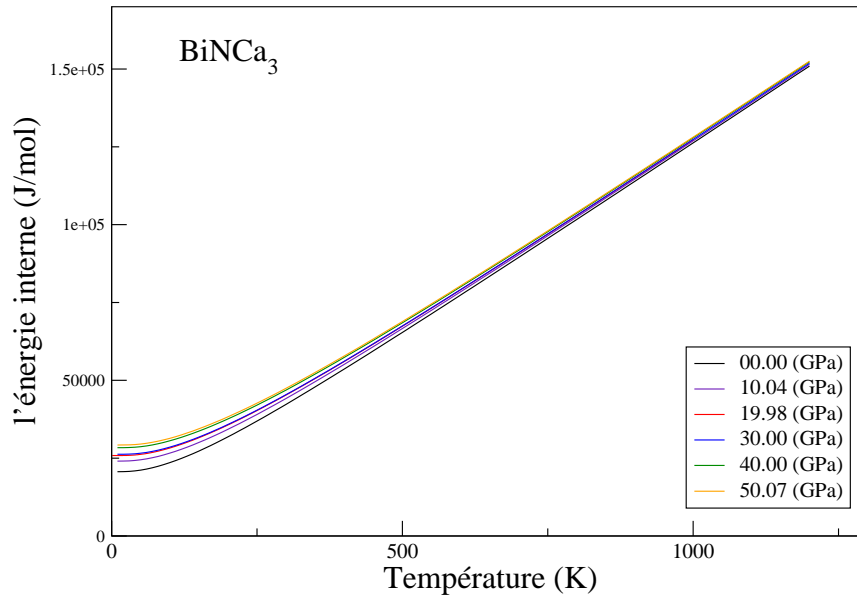


FIG. 5.29: La variation de l'énergie interne en fonction de la température et de la pression pour BiNCa_3 .

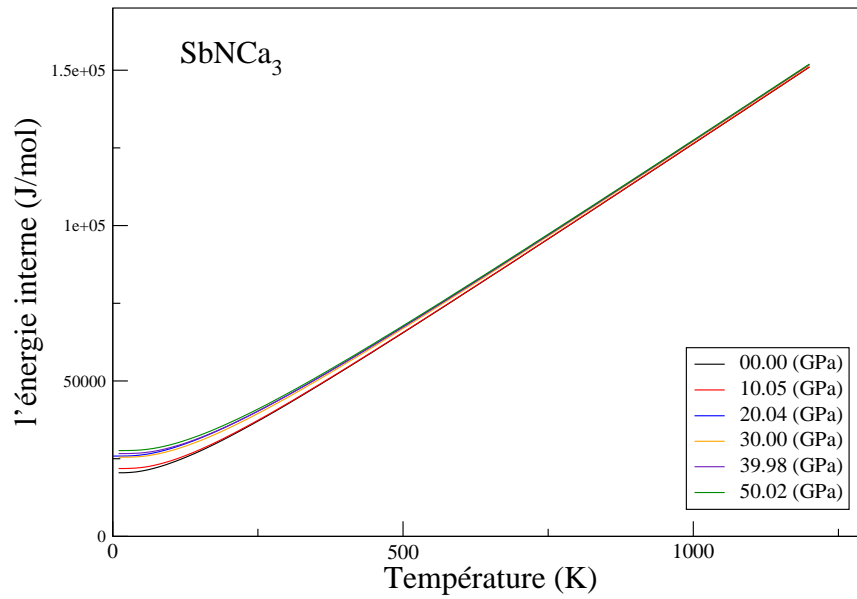


FIG. 5.30: La variation de l'énergie interne en fonction de la température et de la pression pour SbNCa_3 .

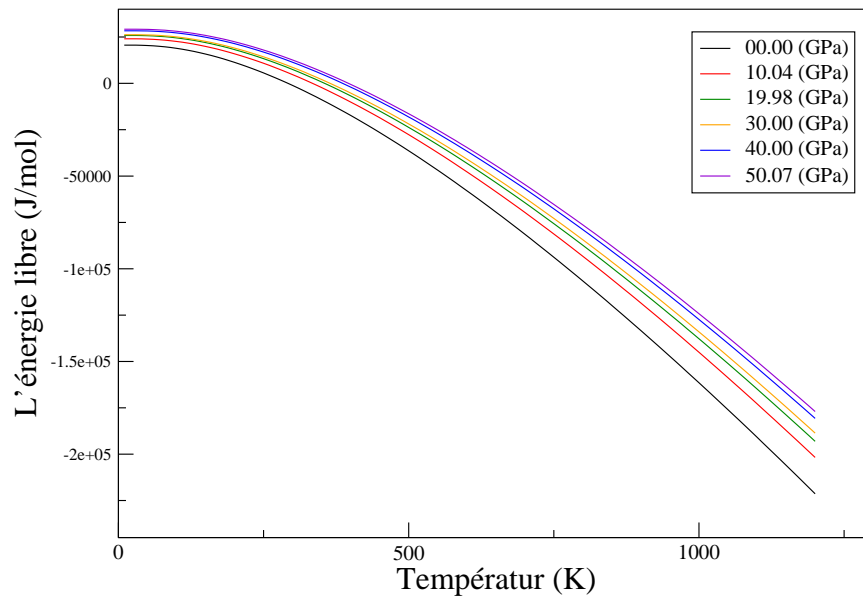


FIG. 5.31: La variation de l'énergie libre en fonction de la température et de la pression pour $BiNCa_3$.

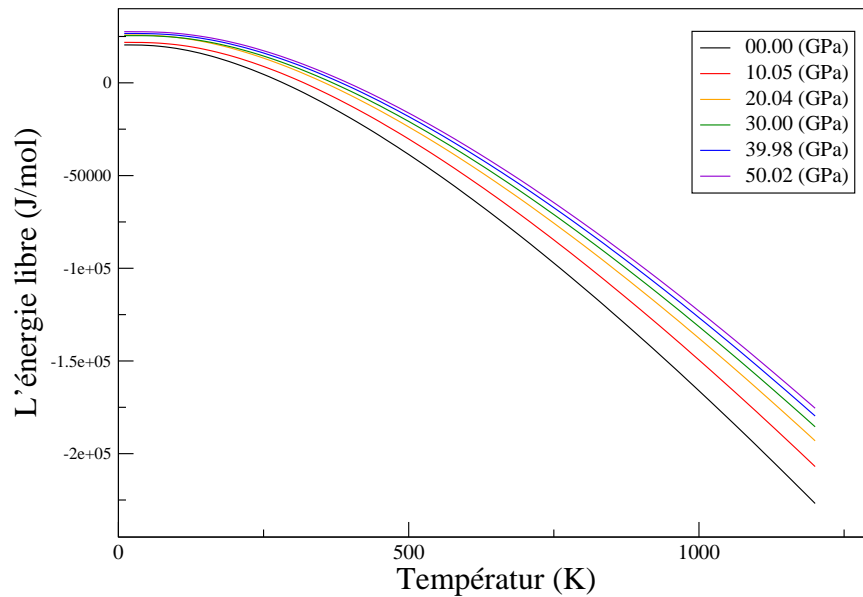


FIG. 5.32: La variation de l'énergie libre en fonction de la température et de la pression pour $SbNCa_3$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales, élastiques, vibrationnelles et thermodynamiques des composés Anti-pérovskites à base de nitrure $(Sb, Bi)NCa_3$, ainsi que l'effet de la pression sur les différentes propriétés. A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes et pseudopotentiel ($PP - PW$), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), et la méthode de la réponse linéaire dans le cadre de théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité ($DFPT$). Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité B sont en bon accord avec les valeurs expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Nous avons calculé les constants élastiques C_{ij} des composés étudiés. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de poisson pour les poly-cristaux. Les valeurs du rapport B/G des composés $(Sb, Bi)NCa_3$ sont inférieure à la valeur critique qui sépare un comportement fragile et ductile, par conséquent, ces composés sont fragiles. Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} obtenues montrent une dépendance linéaire avec la pression et les critères de stabilité sont satisfaites pour les deux composés étudiés dans la gamme de pression de 0 à 50 GPa. Les spectres des phonons sont calculés selon les lignes de haute symétrie ainsi que les densités d'états des phonons correspondantes, totales et partielles, dans la gamme de pression de 0 à 50 GPa. Nous n'avons trouvé

aucune valeur expérimentale ou théorique pour faire la comparaison. On considère que nos valeurs serviront comme une base de données pour la prévision dans l'étude dynamique de ces matériaux. Chaque spectre de dispersion montre 15 branches, 3 sont acoustiques et 12 optiques, toutes ces branches ont des valeurs de fréquence positives, ce qui indique la stabilité dynamique de la phase $Pm3m$ de ces composés. Les fréquences de vibration obtenues montrent une dépendance linéaire avec la pression, elles diminuent selon cet ordre $BiNCa_3 \rightarrow SbNCa_3$. Les charges effectives de Born et les constantes diélectriques sont aussi calculées. Les calculs des grandeurs thermodynamiques d'origine vibrationnelle sont évalués à l'aide des densités d'états des phonons (DOS). La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre sont calculées en fonction de la pression et la température dans l'intervalle de 0 à 1200 K et 0 à 50 GPa , la chaleur spécifique tend vers la valeur de *Dulong* et *Petit* à haute température. Malheureusement, il n'y a pas des données expérimentales ou théoriques de la capacité calorifique ou d'autres grandeurs thermodynamiques pour comparer, notre travail est une première tentative dans ce sens, mais les résultats obtenus sont très proches au comportement des autres composés anti-pérovskites comme le $MgCNi_3$ et le $SbNMg_3$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *Solid State Chem.* 96 (1992) 415.
- [2] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 4008.
- [3] P. R. Vansant, P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7615.
- [4] B. V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* 44 (2003) 885.
- [5] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed, D. Maouche, *Phys. Lett. A* 373 (2009) 1777.
- [6] M. Moakafi, R. Khenata , A. Bouhemadou, F. Semari, Ali H. Reshak, M. Rabah, *Computational Materials Science* 46 (2009) 1051-1057.
- [7] Hung T. Diep, "*Physique de la Matière Condensée*", Dunod, Juin (2003).
- [8] P. Y. Yu et M. Cardona, "*Fundamentals of semiconducors, Physics and Materials Properties*". Springer-Verlag Berlin Heidelberg edition, (1996).
- [9] M. Born and K. Hung , "*Dynamical Theory of Crystal Lattices*" (Oxford University Press Oxford, (1954).
- [10] G. K. Horton, A. A. Maradudin "*Dynamical Proprties of Solids*" ,Elsevier Science B. V. (1995).
- [11] N-W Ashcroft et N. D. Mermin : "*Physique des Solides*". EDP Sciences, (2003).

-
- [12] A. Otero-de-la-Roza, David Abbasi-Pérez, Vctor Luaña " *Gibbs2 : A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation* ", Computer Physics Communications 182 (2011) 2232-2248
- [13] Charles Kittel, " *Introduction To Solid State Physics* ", Dunod, seventh Edition.
- [14] M. J. Mehl, B. M. Klein and D. A. Papaconstantopoulos, " *Intermetallic Compounds : Principles and Practice* ", Volume I : *Principles*, Ch. 9 (pp. 195–210), J. H. Westbrook and R. L. Fleisher, eds. John Wiley and Sons, London (1995).
- [15] O. H. Nielson and R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, 32 (1985) 3792.
- [16] Richard M. Martin , " *Electronic structure : basic theory and practical methods* ", Cambridge University Press(2004).
- [17] James D. Patterson, Bernard C. Bailey, " *Solid-State Physics* ", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [18] PHilip L. Taylor and Olle heinonen, " *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics* ", Cambridge University Press(2003).
- [19] L. H. Thomas, *Proc. Com. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [20] E. Fermi, *Z, Phys.* 48, 73(1928).
- [21] P. Hohenberg and W. kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 ,(1964).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* 140, 1133, (1965).
- [23] Efthimios Kaxiras, " *Atomic and Electronic Structure of Solids* ", Cambridge University Press(2003).
- [24] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457(1927).
- [25] D. R. Hartree. " *The Wave Mechanics of an Atom With a non-coulomb central field* ". Proc ; Combridege Philos. Soc, 24 :89 (1928).
- [26] V. Fock. *Z. Phys*, 61 :126 (1930).
- [27] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* 140, 1133, (1965).

-
- [29] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [30] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [31] J. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [32] J. P. Perdew et K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* 57, 309 (1996).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [34] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [36] David J. Singh, "*planewaves, pseudopotentials and the LAPW Method*", Kluwer Academic Publishers 1994.
- [37] D. J. Chadi et M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, 5747 (1973).
- [38] J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, *J. Phys. C* 6, 1572 (1973).
- [39] R. A. Evarestov et V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi* 119, 9 (1983).
- [40] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [41] K. Parlinski, Y. Kawazoe et Y. Waseda, *J. Chem. Phys.* 114, 2395 (2001).
- [42] Z. Lodziana, K. Parlinski et J. Hafner, *Phys. Rev. B* 63, 134106 (2001).
- [43] K. Parlinski, Z. Q. Li et Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 61, 272 (2000).
- [44] K. Z. Parlinski, Q. Li et Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4063 (1997).
- [45] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone et S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43, 7231 (1991).
- [46] X. Gonze et C. Lee, *Phys. Rev. B* 55, 10355 (1997).
- [47] P. Pavone, K. Karch, O. Shütt, W. Windl, D. Strauch, P. Giannozzi et S. Baroni, *Phys. Rev. B* 48, 3156 (1993).
- [48] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso et P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73, 515 (2001).
- [49] R. Feynman, "*Forces in Molecules*", *Phys. Rev.* 56, 340 (1937).
- [50] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 310, 111 (1969).

-
- [51] R. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* 1, 910 (1970).
- [52] S. Goedecker, *SIAM Journal on Scientific Computing* 18, 1605 (1997).
- [53] S. Goedecker, *Comp. Phys. Commun.* 76, 294 (1993).
- [54] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73, 515 (2001).
- [55] XJ Wang and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 75, 115116 (2007).
- [56] W. E. Pickett, "Pseudopotential methods in condensed matter applications," Computer Physics Reports 9 :115, 1989.
- [57] Michael P. Marder, "Condensed Matter Physics", Library of Congress Cataloging in Publication Data : 1960-
- [58] N-W Ashcroft et N.D Mermin : "Physique des Solides." EDP Sciences, 2003.
- [59] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940)
- [60] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* 11, 157 (1934)
- [61] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3, 61(1 935).
- [62] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [63] L. Kleinman and J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 118, 1153 (1960).
- [64] E. Antonick. k, *J. Phys. Chem. Solids* 10, 314 (1959).
- [65] C. Fiolhais F. Nogueira M. Marques; "A Primer in Density Functional Theory", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003).
- [66] X. Gonze, R. Stumpf et M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 44, 8503 (1991).
- [67] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [68] N. W. Ashcroft, *Phys. Lett.* 23, 48 (1966).
- [69] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth, *Phys. Rev.* 155, 682 (1967).
- [70] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, *Phys. Rev. B*
- [71] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 40, 2980 (1989)**26**, 4199 (1982).
- [72] G. P. Kerker, *J Phys. C*13, L189 (1980).

-
- [73] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [74] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, **58** :3641-3662, 1998.
- [75] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 10142 (1993).
- [76] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [77] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, "*fundamental of semiconductors*", Springer-Verlage, Berlin (1999).
- [78] Le code ABINIT est un projet commun de l'université Catholique de Louvain, Corning Incorporated et autre collaborateurs, URL <http://www.abinit.org>.
- [79] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genoverse, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, J. W. Zwanziger, *Comput. Phys. Commun.* **180** (2009) 2582.
- [80] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30** (1994) 244.
- [81] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, "*fundamental of semiconductors*", Springer-Verlage, Berlin (1999).
- [82] D.A. Papaconstantopoulos, in : J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), "*Intermetallic Compounds : Principle and Practice*", vol. I : Principles, John Wiley and Sons, London, 1995, pp. 195-210
- [83] W. Voigt, *Lehrbuch der Kridtallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [84] A. Reuss, *Z. Angeww, Math, Mech.* **9** (1929) 55.
- [85] R.Hill, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **65** (1952) 350.
- [86] J. LUBLINER : "*Plasticity Theory*". University of California, Berkeley, 2008.
- [87] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45** (1954) 823.
- [88] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Savane, A. Delin, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 014107.

-
- [89] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [90] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, *Phys. Rev. Lett* 58 1861 (1987).
- [91] S. Bac, S. Duman, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava, *Physical Review B* 78, 174504 (2008)
- [92] S. Bac, Battal G. Yalçın, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava, *Physical Review B* 81, 054523 (2010)
- [93] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 95.
- [94] B. Zhou, R.J. Wang, Y.L. Zhang, F.Y. Li, R.C. Yu, C.Q. Jin, *Chin. J. High Pressure Phys.* 17 (2003) 157.
- [95] Nupinderjeet Kaur, Rajneesh Mohan, N.K. Gaur, R.K. Singh *Journal of Alloys and Compounds* 491 (2010) 284-290