

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



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

Mémoire

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

Etude des propriétés vibrationnelles des composés Mg₂Si et Mg₂Ge

Option : Physique de la matière condensée

Présenté par :

M^r CHAUCHE YASSINE

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 de Annaba

DJEROUD Sacia

M.C. Université de Guelma

Invités : **ELLAGOUNE Bariza**

C.C. Université de Guelma

KALLARASSE Fateh

M.A. Université de Guelma

2008

Remerciements

Mes plus sincères remerciements vont à mon directeur de recherche, Monsieur le professeur **B. BENNECER**. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Professeur **Mr A. BOUFELFEL** de l'université de Guelma pour m'avoir accueillie dans le Laboratoire de Physique à Guelma (LPG) et pour m'avoir fait l'honneur de tenir la présidence du jury de thèse.

Je tiens à exprimer tout ma gratitude au Professeur **H. BELKHIR** de l'Université d'Annaba pour sa grande sympathie à mon égard et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

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

Merci également à Monsieur **Mr. F. KALLARASSE** Maître assistant et **B. ELLAGOUNE** Chargé de cours à l'université de Guelma pour avoir accepté d'être présents en tant qu'invités dans le jury de thèse.

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

J'adresse enfin un grand merci à toute ma famille et en particulier mes parents, mes frères et mes sœurs sans oublier mes amis.

Je dédie ce mémoire

À mes très chers parents

À mes frères et à mes sœurs

À mes amis H. Samir, A. Boualem et B. Fathi

À tous les êtres qui me sont chers

À tous ceux qui ont apporté leur contribution pour la

réalisation de ce mémoire.

Abstract

In this work, we present first principals studies of vibrational properties, thermodynamic and elastic properties of the Mg_2Si and Mg_2Ge compounds. All the calculations are carried out using the plane wave pseudopotentials method with in the density of functional theory. The equilibrium lattice parameters are obtained by minimizing the energy with respect to volume. The phonon spectra are calculated along the high symmetry lines in the Brillouin zone. The calculated Born effective charge satisfy the acoustic sum rule. The obtained electronic dielectric constant is higher than the static for both studied materials. The thermodynamic functions; the entropy, the heat capacity, the free energy and the internal energy are calculated in function of the temperature. The obtained values of the heat capacity and the entropy compare well with the mesured values.

Résumé

Dans ce travail nous présentons une étude de premiers principes des propriétés vibrationnelles, thermodynamiques et élastiques des composés Mg_2Si et Mg_2Ge . Les calculs sont effectués en utilisant la méthode des pseudopotentiels avec les ondes planes dans le cadre de la DFT (la théorie de la densité fonctionnelle). La minimisation de l'énergie en fonction de volume a permis l'obtention des paramètres de réseau d'équilibre. Les spectres de phonons sont calculés selon les lignes de symétries de la zone de Brillouin. Les charges effectives de Born satisfont la règle de sommation acoustique. La constante diélectrique électronique est supérieure à celle statique pour les deux matériaux étudiés. Les grandeurs thermodynamiques ; l'entropie, la capacité calorifique, l'énergie libre et l'énergie interne sont calculées en fonction de la température. Les valeurs obtenues de la capacité calorifique et de l'entropie sont en bon accord avec celles mesurées.

Table des matières

1	Notions théoriques	3
1.1	La dynamique des réseaux	3
1.1.1	Les constantes des forces	4
1.1.2	Modes normaux d'un réseau monoatomique unidimensionnel	6
1.1.3	Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à motif	8
1.1.4	Les semi conducteurs polaires	11
2	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	13
2.1	Équation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer	13
2.2	Les fondements de la DFT	14
2.2.1	L'approximation de Hartree-Fock	14
2.2.2	L'approximation de Thomas-Fermi	15
2.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)	16
2.4	Approximation de la Densité Locale (LDA)	18
2.5	Approximation du Gradient Généralisé(GGA)	19
2.6	La réponse linéaire dans la D.F.T	19
2.7	Le tenseur diélectrique	20
2.8	Les charges effectives de Born	23
2.9	Les propriétés thermodynamiques	23
3	Méthode de calcul	25
3.1	Les ondes planes	26
3.2	Les pseudopotentiels	27
3.2.1	Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel ?	27
3.2.2	L'avantage de l'utilisation du pseudopotentiel	28
3.2.3	La construction de Philips-Klienman	29
3.2.4	Les pseudopotentiels à norme conservée	30
3.2.5	Les pseudopotentiels de Klienman Bylander	31
3.2.6	Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme)	31
3.2.7	Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération)	34
3.2.8	Les pseudopotentiels de Trouillier et Martins	35
3.2.9	La transférabilité des pseudopotentiels	36

4 Résultats et discussions	39
4.1 Détail de calcul	39
4.2 Propriétés structurales	40
4.3 Propriétés élastiques	42
4.4 Propriétés vibrationnelles	43
4.4.1 Les spectres des phonons	43
Les branches acoustiques	43
Les branches optiques	44
4.4.2 Les propriétés des phonons au point Γ	46
L'éclatement des branches optiques	46
Les charges effectives de Born et les constantes diélectriques	46
4.4.3 Les fréquences des phonons aux points de haute symétrie	47
4.5 Les propriétés thermodynamiques	48
Bibliographie	55

Liste des tableaux

4.1	Paramètre de réseau a_0 en (Å), module de compression B en (GPa) et sa dérivée B' des composés Mg_2Ge et Mg_2Si	42
4.2	Les constantes élastiques et les modules de compression B en (GPa) pour Mg_2Ge et Mg_2Si	43
4.3	Séparation entre les fréquences des phonons LO et TO au point Γ	46
4.4	Les charges effectives de Born des composés Mg_2Si et Mg_2Ge	47
4.5	Les constantes diélectriques statiques et à haute fréquence des composés Mg_2Si et Mg_2Ge	47
4.6	Les fréquences des phonons dans les points de haute symétrie Γ , X et L. . .	48

Table des figures

1.1	Chaîne linéaire monoatomique.	7
1.2	Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.	8
1.3	Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques reliés par des ressorts alternés.	8
1.4	Lois de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique.	10
3.1	Méthode de génération d'un pseudopotentiel	38
4.1	Energie totale en fonction du volume pour Mg_2Si	41
4.2	Energie totale en fonction du volume pour Mg_2Ge	41
4.3	Structure cristalline des composés antifluorite.	42
4.4	Spectre de phonon pour Mg_2Si	45
4.5	Spectre de phonon pour Mg_2Ge	45
4.6	L'énergie interne en fonction de la température pour Mg_2Si	49
4.7	L'énergie libre en fonction de la température pour Mg_2Si	49
4.8	L'entropie en fonction de la température pour Mg_2Si	50
4.9	La capacité calorifique en fonction de la température pour Mg_2Si	50
4.10	L'énergie interne en fonction de la température pour Mg_2Ge	51
4.11	L'énergie libre en fonction de la température pour Mg_2Ge	51
4.12	L'entropie en fonction de la température pour Mg_2Ge	52
4.13	La capacité calorifique en fonction de la température pour Mg_2Ge	52

Introduction générale

La théorie de la matière condensée et la science des matériaux sont fondamentalement concernées par la compréhension des propriétés de systèmes constitués d'électrons en interaction entre eux mêmes et avec les noyaux atomiques [1].

Le développement de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) et la démonstration de sa facilité de son utilisation ainsi que l'exactitude de l'approximation de la densité locale (LDA) constituent une importante découverte en physique de la matière condensée.

Les composés Mg_2Si et Mg_2Ge sont des semi conducteurs de structure fcc antifluorite [2, 3], et ont été proposé d'être des bons matériaux thermoélectriques de rendement élevé en raison de leurs propriétés uniques telle que leur basse résistivité électrique et leur grand coefficient de Seebeck et conductivité thermique [4].

Plusieurs travaux sur les propriétés des composés Mg_2Si et Mg_2Ge ont été reportés dans la littérature. Whitten et al. [5] et Chung et al. [6] ont déterminé les constantes élastiques en fonction de la température par une technique de résonance et ont calculé les fréquences des vibration de réseau en utilisant les constantes élastiques expérimentales et des données optiques. La structure de bande électronique et les constantes optiques pour les composés Mg_2X ($X = Si, Ge$ et Sn) ont été calculés à l'aide de la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) par Yang et Cohen [7] et Scouler a calculé les propriétés optiques et les constantes diélectriques de ces même composés [2]. En 1972 Anastassakis et Hawranek [8] ont calculé les constantes élastiques des semiconducteurs Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) en utilisant le modèle de force, et Javier, Tejada et Cardona [3]

ont étudié les propriétés électroniques à l'aide de la spectroscopie (XPS). L'approximation du phonon figé (frozen phonon approximation) a été utilisée par Baranek et al [9] pour déterminer les fréquences des phonons au centre de la zone de Brillouin. Arnaud et Alouani [10] ont calculé l'excitation d'électron-trou de Mg_2Si et Mg_2Ge à l'aide de la méthode GW. Une grande variété des propriétés physique des composés Mg_2Si et Mg_2Ge aux températures finies dépendent de leur comportement dynamique de réseau, donc il est important de comprendre les propriétés vibrationnelles de ces composés.

Récemment, durant la finalisation de ce travail, le calcul des propriétés dynamiques et thermodynamiques des composés Mg_2Si et Mg_2Ge ont été reportés par Tani et Kido [11]. Dans ce mémoire en va étudier les propriétés vibrationnelles des composés Mg_2Si et Mg_2Ge , et quelques propriétés thermodynamiques telles que l'énergie interne, l'énergie libre, l'entropie et la capacité calorifique en utilisant la méthode des pseudopotentiels avec les ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité local (LDA) [12].

Ce mémoire contient quatre chapitres ; le premier chapitre traite les notions théoriques de la dynamique de réseau. Le deuxième 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 réponse linéaire dans la DFT. Le troisième chapitre comprend la méthode de calcul qui est celle des pseudopotentiels et dans le dernier chapitre les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations sont exposés et finalement une conclusion est donnée.

Chapitre 1

Notions théoriques

1.1 La dynamique des réseaux

Introduction

La théorie des vibrations de réseau est l'un des meilleurs domaines établis dans la physique du solide moderne. Une grande variété des propriétés physiques des solides dépendent de leur comportement dynamique, la capacité calorifique, la dilatation thermique et la conductivité. La théorie de base des vibrations de réseau remonte aux années 30, lorsqu'elle a été traitée par Born et Huang (1954), elle est considérée comme étant le manuel de référence dans la physique moderne. leurs formulations ont été principalement concernées par établir les propriétés générales des matrices dynamiques comme, par exemple, leur symétrie ou propriétés analytiques sans considérer leurs connections égaux de les considerer avec les propriétés électroniques qui les déterminent réellement. Une étude systématique de ces connections n'a pas été réalisée jusqu'aux années 1970 (De Cicco et Johnson, 1969 ; Pick, Cohen, et Martin, 1970) [13]. Le rapport entre les propriétés dynamiques électroniques et celles de réseau d'un système est important non seulement par principe, mais également parce qu'il est seulement en exploitant ces relations qu'il est possible de calculer les propriétés dynamiques des réseaux des systèmes spécifiques.

1.1.1 Les constantes des forces

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

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

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

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

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

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

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

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

comme un développement de Taylor du second ordre :

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

Les coefficients $C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'})$ qui apparaissent dans l'équation (1.5) sont nommés les constantes des forces interatomiques et sont données par [14] :

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

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

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

Les constantes des forces définies par l'équation (1.6) ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal. En particulier, à cause de l'invariance de translation du cristal, les constantes des forces dépendent seulement de la différence $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ et satisfont la relation :

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

L'équation (1.8) exprime la conservation de l'énergie potentielle lors d'une translation uniforme du cristal. Cette propriété est reliée à l'annulation des fréquences des modes acoustiques au centre de la zone de Brillouin (la somme acoustique). D'après l'équation (1.7) les équations classiques du mouvement sont :

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

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

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

Les valeurs permises de \mathbf{q} sont données par les conditions aux limites périodiques de Born–Von Kàrmàn. Par la substitution de (1.9) dans (1.8), on obtient l'équation :

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

dont on a introduit la transformation de Fourier discontinue :

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

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

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

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

Le problème aux valeurs propres dans l'équation (1.11) admet $3n$ solutions pour ω^2 dans chaque point \mathbf{q} de la zone de Brillouin ; ces solutions seront notées par $\omega_m^2(\mathbf{q})$, où $m = 1, 2, \dots, n$ et peuvent être interprétées comme des branches d'une fonction $\omega^2(\mathbf{q})$. Les relations exprimées par les équations $\omega(\mathbf{q})$ sont connues comme les relations de dispersion. L'herméticité de $\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q})$ nous permet de choisir les vecteurs propres $\mathbf{u}_{i,\mathbf{q}}^m$ qui satisfont les relations d'orthonormalisation et de fermeture

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

1.1.2 Modes normaux d'un réseau monoatomique unidimensionnel

Soit un ensemble d'ions de masse M distribués le long d'une droite en des points séparés par une distance a , tels que les vecteurs du réseau de bravais unidimensionnel sont $R=na$, n entier. Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre, l'ion oscille autour de na .

L'énergie potentielle harmonique [15] s'écrit :

$$U^{harm} = \frac{1}{2} K \sum [u(na) - u((n-1)a)]^2 \quad (1.16)$$

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

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

Les équations seront satisfaites si chaque ion était lié à ses voisins par des ressorts de masse parfaitement nulle et de raideur K . On peut donc visualiser le mouvement résultant en terme de ce modèle.

Si nous considérons que les ions occupent des sites : $a, 2a, \dots, Na$, alors nous pouvons utiliser (1.16) pour d'écrire chacun des N ions ($n = 1, 2, \dots, N$) à condition d'interpréter les quantités $u((N+1)a)$ et $u(0)$ intervenant dans les équations du mouvement de $u(Na)$ et $u(0)$ comme suit :

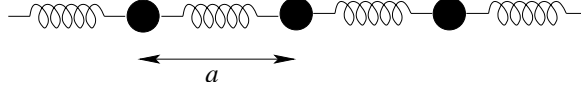


FIG. 1.1: Chaîne linéaire monoatomique.

$$u([N + 1]a) = u(0) \quad ; \quad u(0) = u(Na). \quad (1.18)$$

Nous cherchons des solutions de (1.17) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (1.19)$$

Les conditions aux limites périodiques exige que

$$e^{ikNa} = 1 \quad (1.20)$$

alors k est de la forme :

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} \quad (1.21)$$

avec n entier, remarquons que si k varie de $\frac{2\pi}{a}$, le déplacement $u(na)$ défini par (1.19) reste inchangé. Par conséquent, il y a exactement N valeurs de k compatibles avec (1.21) qui conduisent à des solutions distinctes. Nous choisissons leurs valeurs entre $-\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{a}$, cette intervalle représente la première zone de Brillouin à une dimension.

En remplaçant (1.19) dans (1.16) on trouve que :

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} &= -K[2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(kna - \omega t)} \\ &= -2K(1 - \cos ka)e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Pour chaque k donné on a :

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin |1/2ka| \quad (1.23)$$

Les solutions décrivant les déplacements réels des ions sont données par les parties réelles ou imaginaires :

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{cases} \quad (1.24)$$

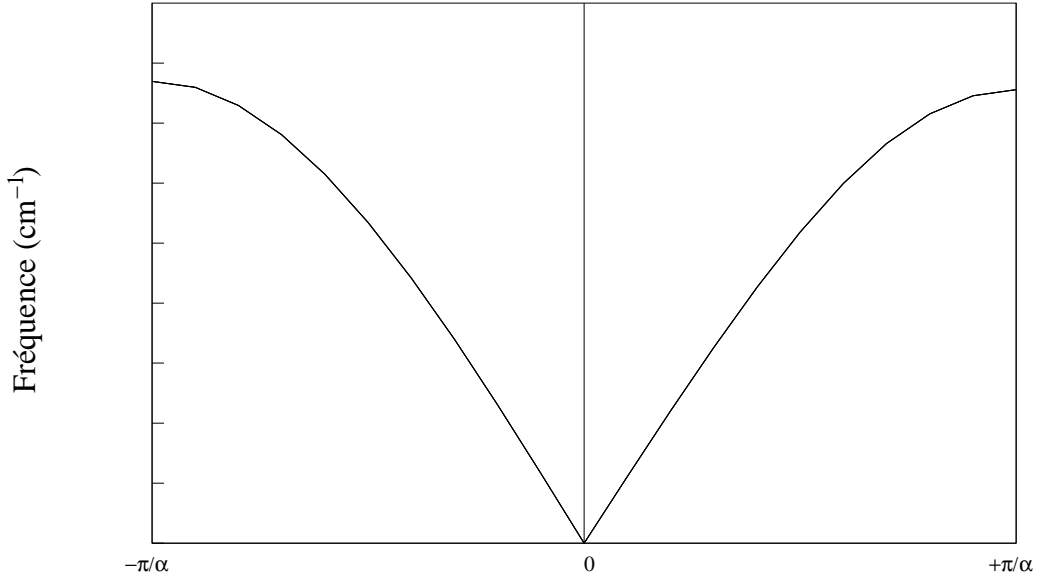


FIG. 1.2: Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.

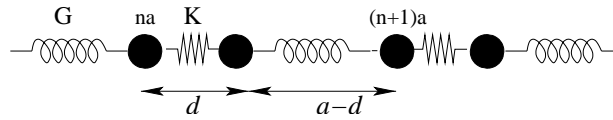


FIG. 1.3: Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques reliés par des ressorts alternés.

Ces solutions décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $v = \frac{\omega}{k}$ et une vitesse de groupe $v_2 = \frac{\partial \omega}{\partial k}$, la fréquence ω est tracée en fonction de vecteur d'onde k dans la figure 1.2. Cette courbe est appelée courbe de dispersion. Lorsque k est petit devant π/a (c'est à dire, lorsque la longueur d'onde est grande par rapport à la distance entre les particules), ω est linéaire en k :

$$\omega = (a\sqrt{K/M}) |k| \quad (1.25)$$

1.1.3 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à motif

Considérons un réseau de bravais unidimensionnel avec deux ions par maille primitive de position à l'équilibre na et $na+d$ [16]. Supposons que les deux ions voisins dépendent de la distance qui les sépare d ou $a-d$. Pour simplifier, nous supposons que seuls les plus proches voisins interagissent et on peut écrire l'énergie potentielle harmonique [15] comme suit :

$$\begin{aligned}
 U^{harm} &= K/2 \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 \\
 &+ G/2 \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2
 \end{aligned}
 \tag{1.26}$$

$u_1(na)$ est le déplacement de l'ion qui oscille autour du site na .

$u_2(na)$ est le déplacement de l'ion qui oscille autour du site $na+d$.

Les équations de mouvement sont :

$$\begin{aligned}
 M\ddot{u}_1(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)} \\
 &= -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\
 M\ddot{u}_2(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)} \\
 &= -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n+1)a)]
 \end{aligned}
 \tag{1.27}$$

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

$$\begin{aligned}
 u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\
 u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}
 \end{aligned}
 \tag{1.28}$$

ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes à déterminer, dont le rapport précise l'amplitude et la phase relative de la vibration des ions dans chaque maille primitive. Comme dans le cas monoatomique, les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman conduisent encore aux N valeurs non équivalentes de k données par (1.21).

Remplaçons u_1 et u_2 dans les équations de mouvement nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + (K + Ge^{-ika})\epsilon_2 &= 0 \\
 (K + Ge^{ika})\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1.29}$$

Les solutions non nulles sont données par la condition de l'annulation du déterminant :

$$[M\omega^2 - (K + G)]^2 = |K + Ge^{-ika}|^2 = K^2 + G^2 + 2KG \cos ka
 \tag{1.30}$$

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm 1/M \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka}
 \tag{1.31}$$

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \pm \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|}
 \tag{1.32}$$

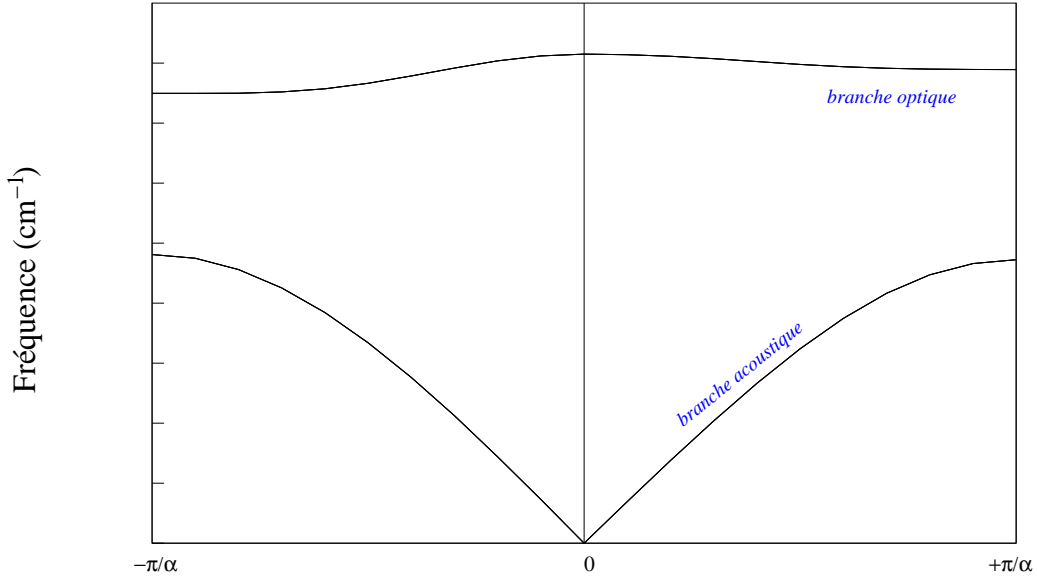


FIG. 1.4: Lois de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique.

Pour chaque valeur de k il y a donc deux solutions conduisant à un total de $2N$ modes normaux, correspondant aux $2N$ degrés de liberté. La branche inférieure est appelée *branche acoustique* et la courbe devient plate aux bords de la zone de Brillouin et sa loi de dispersion est de la forme $\omega = ck$ caractéristique des ondes sonores pour des k petits, où c est une constante.

La branche supérieure commence à $\omega = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}}$ pour $k=0$ et décroît quand k augmente jusqu'à $\sqrt{\frac{2K}{M}}$ au bord de la zone, cette branche est appelée *branche optique* [17].

Dans les deux cas le mouvement de chaque maille primitive est identique, mais dans le mode acoustique les ions à l'intérieur d'une maille se déplacent ensemble, alors que dans le mode optique ils se déplacent avec un déphasage de π .

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

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - o(ka)^2 \quad (1.33)$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{(KG)}{2M(K+G)}} (ka) \quad (1.34)$$

Lorsque k est très petit, (1.32) se réduit à $\epsilon_2 = \mp \epsilon_1$.

Le signe plus correspond au mode acoustique et décrit un mouvement dans lequel les deux ions dans la maille se déplacent en phase. Le signe moins correspond au mode optique de haute fréquence et décrit un mouvement dans lequel les deux atomes dans la maille se déplacent en opposition de phase.

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

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad (1.35)$$

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

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

1.1.4 Les semi conducteurs polaires

Dans les semiconducteurs polaires, le caractère de la longue portée de la force de Coulomb induit un champ électrique macroscopique pour les phonons longitudinaux optiques dans la limite $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Pour \mathbf{q} fini, les semiconducteurs polaires sont traités comme des semiconducteurs non polaires. Dans la limite des grandes longueurs d'ondes, il faut que le champ électrique macroscopique \mathbf{E} qui accompagne la distorsion de réseau, soit traité avec soin, parce que le potentiel électronique correspondant, $\Phi(\mathbf{r}) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$, est non périodique. Dans la théorie de la réponse linéaire, les champs électriques sont traités durant le processus auto cohérent effectué, pour déterminer la réponse de la densité aux déplacements des ions [18]. La meilleure façon de traiter les vibration de grandes longueurs d'ondes est d'exploiter les propriétés analytiques de la matrice dynamique. Dans cette limite de longueurs d'ondes, la matrice des constantes des forces peut être écrite comme la somme de deux contributions l'une analytique et l'autre non analytique [19, 20] :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j} = \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{an} + \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{na}, \quad (1.37)$$

où la partie analytique, $\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{an}$ est la matrice obtenue de la réponse au phonon du centre de la zone de Brillouin (point Γ), calculée avec les conditions aux limites électriques (*CLE*) qui correspondent à un champ électrique macroscopique nulle. Les *CLE* nulles, sont implicitement utilisées dans n'importe quel calcul de la structure électronique avec les conditions aux limites périodique pour la fonction d'onde électronique. La partie non analytique a la forme générale suivante [21] :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{ma} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\sum_{\gamma} Z_{i, \gamma \alpha}^* q_{\gamma} \sum_{\nu} Z_{j, \nu \beta}^* q_{\nu}}{\sum_{\gamma, \nu} q_{\gamma} \epsilon_{\gamma \nu}^{\infty} q_{\nu}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_i^*)_{\alpha} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_j^*)_{\beta}}{\mathbf{q} \cdot \epsilon^{\infty} \cdot \mathbf{q}}, \quad (1.38)$$

où $\epsilon_{\alpha \beta}^{\infty}$ est le tenseur diélectrique à haute fréquence (c-a-d, la contribution électronique au tenseur électrique) et $Z_{i, \alpha \beta}^*$, est le tenseur de la charge effective de Born de la $i^{\text{ème}}$ atome dans la cellule élémentaire (le tenseur diélectrique va être défini dans le chapitre prochain). L'équation (1.38) 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.

Chapitre 2

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Après la formulation de la mécanique quantique, Thomas (1926) et Fermi (1928) ont introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons [22]. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique dû à Hohenberg et Kohn en 1964 [23] qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle : **la théorie de la fonctionnelle de la densité**.

2.1 Équation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer

On cherche à modéliser un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. On sait que tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde, qui est fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \tag{2.1}$$

Cependant, comme la masse de l'électron est très faible devant celle du noyau $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$, les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux, c'est l'approximation adiabatique, dite de Born Oppenheimer. On écrit alors, la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\psi(r, R) = \chi(R)\phi(r, R) \tag{2.2}$$

$\chi(R)$ est la fonction d'onde pour les noyaux.

$\phi(r, R)$ la fonction d'onde pour les électrons avec les atomes fixés dans les positions R .

2.2 Les fondements de la DFT

2.2.1 L'approximation de Hartree-Fock

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe. L'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. La difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. On se place, en général, dans une hypothèse de champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. On peut donc chercher la fonction d'onde totale comme un produit de fonctions d'onde à une particule. En 1928, Hartree fut le premier à proposer une méthode [24]. Dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée comme le produit de fonctions d'onde à une particule :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N) \quad (2.3)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2 + V_{ext} + U_i\right]\phi_i(r) = \varepsilon_i U_i(r) \quad (2.4)$$

où V_{ext} est le potentiel dû aux noyaux et U le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons. Dans cette théorie de champ moyen, le mouvement des électrons est supposé non corrélé. En 1930, Fock [25] a montré que la fonction d'onde de Hartree (2.3) 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 $V_{exch}\phi_i(r)$ qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors

remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono électroniques, qui est antisymétrique par rapport à l'échange. On obtient ainsi les équations Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + U_i\right]\phi_i(r) + V_{exch}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (2.5)$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais, elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout, un point de repère indispensable.

2.2.2 L'approximation de Thomas-Fermi

Thomas [26] et Fermi [27] ont proposé une méthode alternative pour la résolution de l'équation de Schrödinger basée seulement sur la densité électronique $\rho(r)$. La méthode de Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont corrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à $[\rho(r)]^{5/3}$). Un peu plus tard, Dirac [28] a proposé que les effets d'échange peuvent être pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation de Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)

En 1964, Hohenberg et Kohn [23] ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la D.F.T :

- **1.** L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (2.6)$$

où $\rho(r)$ est la densité électronique et $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universelle dans le sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système . Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte.

- **2.** Principe variationnel : la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum quand la densité $\rho(r)$ atteint sa valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (2.7)$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental, mais la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ reste à déterminer. Formellement :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.8)$$

où T est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons-électrons. Kohn et Sham [29] ont proposé les séparations suivantes :

- *Premièrement*

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (2.9)$$

où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, on sait en revanche la calculée en

réintroduisant une description orbitalaire :

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i(r) \left(\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_i(r) dr \quad (2.10)$$

où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales.

– *Deuxièmement*

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \quad (2.11)$$

où $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique (c'est -à- dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons). elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.12)$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.13)$$

où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (2.14)$$

Dans $E_{xc}[\rho(r)]$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons . Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb peut être réduite encore si les électrons de spins opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée l'énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé, $E_{xc}[\rho(r)]$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non

prises en compte dans T_s et E_H . Finalement, la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(r)]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit.

Jusqu'ici la D.F.T est une méthode exacte, mais pour qu'elle et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

2.4 Approximation de la Densité Locale (LDA)

Pour donner une expression approximative de la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lente à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{harm}(\rho(r)) d^3r \quad (2.15)$$

où ϵ_{xc}^{harm} est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement par des techniques de Ceperley et al. [30], qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation en fonction du rayon de Wigner-Seitz r_s qui est donné par : $r_s = [\frac{3}{4\pi}\rho(r)]^{\frac{1}{3}}$.

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation, comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [31] ou encore de Perdew et Zunger [32]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

2.5 Approximation du Gradient Généralisé(GGA)

Les résultats obtenus à l'aide de la LDA sont souvent satisfaisants. Mais l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) permet dans de nombreux cas (mais cela n'est pas systématique) de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la LDA. L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) d^3r \quad (2.16)$$

où f est une fonction de la densité locale et de gradient de la densité locale. Comme ϵ_{xc}^{harm} en LDA, en GGA f doit être exprimée sous forme analytique afin de faciliter les calculs et de même qu'il existe aussi différentes formes de ϵ_{xc}^{harm} en LDA, il existe différentes paramétrisations de la fonction f en GGA.

2.6 La réponse linéaire dans la D.F.T

Supposons qu'on a résolu les équations de Kohn-Sham pour un cristal caractérisé par un potentiel $V_{ion}(\mathbf{r})$, ajoutons maintenant à $V_{ion}(r)$ une perturbation de périodicité donnée q . Le potentiel auto cohérent sera $V_{scf} \rightarrow V_{scf} + \Delta V_{scf}^q$.

Supposons que ΔV_{scf}^q est connu, la variation linéaire de la densité électronique Δn est obtenue par la théorie de la perturbation au premier ordre :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \langle \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \Delta V_{SCF}^q | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (2.17)$$

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

part, si Δn est connue, $\Delta V_{scf}^{\mathbf{q}}$ peut être obtenu par la linéarisation de l'équation :

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

$$\Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \Delta V_{bare}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \Delta n(\mathbf{r}) \left[\frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\mathbf{r})} \quad (2.19)$$

où n_0 est la densité non perturbée. Les équations (2.17 et 2.18) forment un système qui peut être résolu par une méthode itérative. Il faut remarquer que la réponse linéaire à une perturbation de \mathbf{q} donné contient seulement les composantes de Fourier des vecteurs d'ondes $\mathbf{q} + \mathbf{G}$.

Pour des raisons de simplification des calculs, il est préférable d'éviter la somme sur les bandes de conduction dans l'équation (2.17) cette équation est réécrite sous la forme :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} P_c G(\epsilon_{v,\mathbf{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}} | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.20)$$

où P_c est le projecteur sur les états de conduction, $G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - H_{SCF}}$ est la fonction de Green d'un seul électron du système non perturbé, et l'indice supérieure dans $\Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}}$ est introduit pour montrer que $\Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}}$ transforme la fonction d'onde de vecteur d'onde \mathbf{k} au fonction d'onde de vecteur $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Pour évaluer l'équation (2.20) on la réécrite sous la forme :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} P_c | \Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle, \quad (2.21)$$

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

$$[\epsilon_{v,\mathbf{k}} - H_{SCF}] | \Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}} | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.22)$$

Le système linéaire (2.22) admet un nombre infini des solutions parce que le déterminant de $[\epsilon_{v,\mathbf{k}} - H_{SCF}]$ est nul.

2.7 Le tenseur diélectrique

Le tenseur diélectrique relie le champ électrique écranté \mathbf{E} au champ \mathbf{E}_0 :

$\mathbf{E}_0 = \epsilon^\infty \cdot \mathbf{E}$. Les éléments de la matrice du potentiel électrostatique, $\Phi_0(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}$,

sont mal définis dans un solide infini avec les conditions aux limites périodiques. Pour éviter ce problème, les éléments de la matrice de Φ_0 sont écrits sous une forme insensible aux limites [33] :

$$\langle \psi_{v,\mathbf{k}} | \mathbf{r} | \psi_{c,\mathbf{k}} \rangle = \frac{\langle \psi_{v,\mathbf{k}} | [H_{SCF}, \mathbf{r}] | \psi_{c,\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}}}, \quad (2.23)$$

où

$$[H_{SCF}, \mathbf{r}] = \frac{-i\hbar\mathbf{p}}{m} + [V_{ion}, \mathbf{r}], \quad (2.24)$$

\mathbf{P} est l'impulsion et m est la masse d'électron pour un système fini, l'équation (2.23) est une identité. Dans le cas où les conditions aux limites sont utilisées alors le coté gauche de l'équation (2.24) n'est pas bien défini, tandis que, le côté droit de cette équation reste défini et ne pose pas un problème lorsqu'on passe à la limite thermodynamique. Notons que le commutateur $[V_{ion}, \mathbf{r}]$ ne s'annule pas si l'interaction électron-ion est décrite par un potentiel non local, en effet les éléments de la matrice de la contribution du pseudopotentiel non local à $[H, \mathbf{r}]$ entre les ondes planes sont :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1 | [v_{i,l}, r_\alpha] | \mathbf{k}_2 \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} v_{i,l}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (r'_\alpha - r_\alpha) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= -i \left(\frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} v_{i,l}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.25) \\ &= -i \left(\frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \tilde{v}_{i,l}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} |\phi_{v,k}^\alpha\rangle = P_c r_\alpha |\psi_{v,k}\rangle &= \sum_c |\psi_{c,k}\rangle \frac{\langle \psi_{c,k} | [H, r_\alpha] | \psi_{v,k} \rangle}{\epsilon_{c,\mathbf{k}} - \epsilon_{v,\mathbf{k}}} \\ &= -P_c G_0(\epsilon_{v,\mathbf{k}}) P_c [H, r_\alpha] |\psi_{v,k}\rangle, \end{aligned} \quad (2.26)$$

Lorsqu'on applique un champ électrique externe, le potentiel de perturbation a seulement une composante macroscopique $\mathbf{G} = 0$, alors que le potentiel écranté a deux composantes macroscopique et microscopique $\mathbf{G} \neq 0$. Ces dernières sont usuellement données par les équations :

$$\Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \Delta V_{bare}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \Delta n(\mathbf{r}) \left[\frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

où V_{scf} le potentiel autocohérent d'un système d'électron en mouvement dans le potentiel externe des ions et donné par :

$$V_{scf}(r) = V_{ion}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr + v_{xc} \quad (2.28)$$

Δn la variation linéaire de la densité électronique.

La première est proportionnelle à la contribution électronique à la polarisation macroscopique par unité de volume \mathbf{P}^{el} :

$$\frac{\partial \mathbf{P}^{el}}{\partial E_\alpha} = -\frac{e}{N\Omega} \int \mathbf{r} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial E_\alpha} d\mathbf{r}, \quad (2.29)$$

qui peut être porté à la forme [21]

$$\frac{\partial \mathbf{P}^{el}}{\partial E_\alpha} = \frac{4e}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,k} | \mathbf{r} | \psi_{c,k} \rangle \langle \psi_{c,k} | (\partial V_{SCF} / \partial E_\alpha) | \psi_{v,k} \rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}}}. \quad (2.30)$$

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

Il est facile de voir que pour des petits \mathbf{q} on a : $C_{\mathbf{G}=0}(\mathbf{q}) \approx -\mathbf{q} \cdot \mathbf{P}^{el}$, et de vérifier que l'équation (2.27) est bien définie et insensible aux limites, pour vue que les éléments de la matrice \mathbf{r} sont traités comme dans l'équation (1.38).

L'équation (2.30) peut être utilisée pour obtenir le champ électrique écranté $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - 4\pi \mathbf{P}^{el}$ dans chaque itération du processus auto cohérente.

Pratiquement la valeur du champ électrique écranté ne varie pas dans le cycle auto cohérent mais seulement la composante microscopique qui varie. alors la polarisation macroscopique sera calculée à partir l'équation (2.27) quand l'auto cohérence est achevée.

Physiquement le calcul de la polarisation revient à calculer la réponse à un champ électrique écranté donnée, \mathbf{E} , au lieu \mathbf{E}_0 .

Introduisant la réponse de la fonction d'onde à un champ électrique écranté appliqué :

$$\left| \frac{\partial \psi_{v,k}}{\partial E_\beta} \right\rangle = P_c G_0(\epsilon_{v,\mathbf{k}}) P_c \frac{\partial V_{SCF}}{\partial E_\beta} | \psi_{v,k} \rangle, \quad (2.31)$$

où $\partial V(\mathbf{r})/\partial E_\beta = er_\beta$. La polarisation induite est obtenue à l'aide de l'équation (2.27) et le tenseur diélectrique ϵ_∞ est finalement donné par :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \left\langle \phi_{v,\mathbf{k}}^\alpha \left| \frac{\partial \psi_{v,\mathbf{k}}}{\partial E_\beta} \right. \right\rangle. \quad (2.32)$$

2.8 Les charges effectives de Born

les charges effectives sont simplement reliées à la polarisation macroscopique totale (ionique + électronique), \mathbf{P}^{tot} induit par le phonon du centre de la zone de Brillouin [34, 35] :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_\alpha^{tot}}{\partial u_{\beta i \mathbf{q}=0}}, \quad (2.33)$$

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

La contribution ionique à la polarisation est triviale. Tandis que la contribution électronique est obtenue de la réponse linéaire au phonon de la même façon que dans l'équation (2.30) on a :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = Z_i + \frac{4}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \left\langle \phi_{v,\mathbf{k}}^\alpha \left| \frac{\partial \psi_{v,\mathbf{k}}}{\partial u_{\beta i \mathbf{q}=0}} \right. \right\rangle, \quad (2.34)$$

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

2.9 Les propriétés thermodynamiques

Les fonctions thermodynamiques d'un solide sont déterminées généralement par les degrés de liberté du réseau, d'une manière générale les degrés électronique joue un rôle apparent seulement pour les métaux à une température très basse. les fonctions thermodynamiques (l'énergie libre de Helmholtz, l'énergie interne, la capacité calorifique et l'entropie) sont calculées en fonction de la température dans l'approximation harmonique.

Pour le vecteur d'onde \mathbf{k} et le mode l de phonon. On peut écrire à une dimension : $3nN \int_0^{\omega_L} f(\omega)g(\omega)d\omega$, où n est le nombre d'atome dans la cellule élémentaire.

N est le nombre des cellules élémentaires.

ω_L est la fréquence maximum de phonon.

La normalisation de densité d'états de phonon $\int_0^{\omega_L} g(\omega) d\omega = 1$, alors on obtient :

$$g(\omega) = \left(\frac{1}{3nN}\right) \sum_{q,l} \delta(\omega - \omega(q,l)) \quad (2.35)$$

Les expressions de l'énergie libre de Helmholtz, l'énergie interne, la capacité calorifique et l'entropie sont [36] :

$$\Delta F = 3nNk_B T \int \ln\left\{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right\} g(\omega) d\omega \quad (2.36)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (2.37)$$

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \cosh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (2.38)$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln\left\{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right\}\right] g(\omega) d\omega \quad (2.39)$$

ou k_B est la constante de Boltzmann.

Chapitre 3

Méthode de calcul

Introduction

En 1939, *W. Herring* [41] remarqua que la fonction d'onde d'un électron de valence devait avoir un nœud (une valeur nulle) près du cœur où la fonction d'onde de l'électron de valence s'annule approximativement, car la probabilité de présence d'un électron de valence s'affaiblit lorsqu'on s'approche du cœur atomique. De même, il observa qu'une oscillation supplémentaire de la fonction d'onde de l'électron de valence se produit, ce qui implique que l'électron possède une énergie cinétique supplémentaire quand il passe à la région de cœur. *Herring* découvrit aussi que l'énergie cinétique est compensée par la forte énergie potentielle acquise par l'électron qui pénètre dans la région du cœur [37].

L'approche du pseudopotentiel est originaire de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [38], dans laquelle les fonctions d'ondes de valence sont développées en utilisant une base d'ondes planes qui sont orthogonalisées aux états du cœur.

La théorie de pseudopotentiel permet de remplacer le fort potentiel électron-ion par un très faible potentiel, qui permet de décrire toutes les caractéristiques des électrons de valence qui se déplacent dans le solide. Ce faible potentiel simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger, en considérant un développement des fonctions d'ondes dans une base relativement petite d'ondes planes.

3.1 Les ondes planes

Les ondes planes dans un cristal sont représentées par les fonctions d'ondes de Bloch qui satisfont aux conditions de périodicité du réseau direct. Elles sont de la forme :

$$\varphi_k(r + R_L) = e^{ikR_L}\varphi_k(r) \quad (3.1)$$

où R_L est un vecteur du réseau direct. La solution la plus générale est :

$$\varphi_k(r) = e^{ik.r} \sum_G C_G(k) e^{iG.r} = e^{ik.r} W(k, r) \quad (3.2)$$

où les G sont les vecteurs du réseau réciproque. Les ondes planes sont utilisées pour la description de l'électron presque libre (NEF). Cependant, les solides sont bâtis avec des électrons et des noyaux en interaction à travers un potentiel coulombien. Malgré cela, en se basant sur la théorie de Fermi des liquides (TFL), les excitations électroniques au voisinage de l'énergie de Fermi se comportent comme des quasi-particules indépendantes, avec des masses et des densités normalisées, sans interaction aux faibles énergie. De cette façon, la TFL joue un rôle important pour le calcul des structures des bandes. Les potentiels de Hartree et celui d'échange et de corrélation représentent l'interaction d'un électron avec les autres électrons de valence et leur contribution est faible devant le potentiel coulombien [39].

Dans la plupart des cas, les électrons du cœur sont très fortement liés, et ne répondent pas effectivement aux mouvement des électrons de valence. Ainsi, ils peuvent être considérés comme étant essentiellement immobiles.

Ceci est essentiel même de l'approximation du potentiel : Le fort potentiel du cœur est remplacé par un pseudopotentiel, à partir du quel la fonction d'onde φ^{PS} de l'état fondamental représente toutes les fonctions d'onde des électrons de valence en dehors du rayon du cœur sélectionné. Pour plusieurs éléments, les pseudofonctions d'onde résultantes φ^{PS} sont tout à fait lisses et peuvent être bien représentées en utilisant uniquement quelques ondes planes G . Ainsi les ondes planes deviennent une base simple et d'efficacité raisonnable pour pseudofonctions d'onde, c'est ce qui est à l'origine de leur popularité.

Bien sur, il y a un prix à payer. C'est le besoin de générer et d'utiliser un pseudopotentiel plutôt que le potentiel cristallin réel. En fait, la complexité de la méthode est transférée à partir du calcul lui-même à la génération du pseudopotentiel. Par ailleurs, les états du cœur sont fixés dans une configuration atomique de référence. L'approximation du cœur figé, comme on la nomme, est généralement faible, mais empêche l'extension de quelques éléments avec les états du cœur.

3.2 Les pseudopotentiels

3.2.1 Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel ?

On cherche à étudier le système noyau+électrons et donc à calculer :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{harm}(\rho(r)) d^3r \quad (3.3)$$

où ϵ_{xc}^{harm} est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus.

On peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi [40] est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions

d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées *pseudofonctions*, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire dans des environnements thermodynamiques différents. Le pseudopotentiel d'un atome est caractérisé par :

- **1.** Le pseudopotentiel est relié seulement avec les électrons de valence.
- **2.** La valeur propre qui correspond à l'électron de valence est identique à celle du potentiel total.
- **3.** Les fonctions d'ondes sont identiques aux celles du potentiel total (tous les électrons).

3.2.2 L'avantage de l'utilisation du pseudopotentiel

- Dans l'utilisation du pseudopotentiel, il est possible d'utiliser les ondes planes de la base posée dans la structure électronique car on a assouplissement du potentiel dans la région du cœur.
- Il est relativement facile de formuler les forces de Hellmann-Feynman et les pressions en utilisant des ondes planes.
- Comme pour l'énergie totale par atome, cinq chiffres effectifs sont suffisants dans la plupart des cas dans l'approche du pseudopotentiel par cause d'absence de la contribution du cœur, quoique du moins huit chiffres effectifs sont exigés dans les calculs tous-électrons, qui correspond à une précision de $10^{-5}Ry$.
- Aucun spectre de bande fantôme n'apparaît dans le calcul d'énergie avec l'utilisation de concept du pseudopotentiel.

Au contraire, dans les calculs de tous-électrons (LMTO, LAPW), il y a une limitation du rang d'énergie possible dans une fenêtre de 1 Ry.

3.2.3 La construction de Philips-Klienman

Les origines du pseudopotentiel reviennent à la méthode des ondes planes orthogonalisés (OPW) [41] ou les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base d'ondes planes orthogonalisés avec les états du cœur φ_c :

$$\phi_{OPW}(k+G) = \phi_{PW}(k+G) - \sum_{\alpha c} \langle \varphi_c | (k+G) \rangle \varphi_c \quad (3.4)$$

ϕ_{PW} est une onde plane, ϕ_{OPW} l'onde plane augmentée correspondante.

La somme est sur tous les états du cœur et des atomes. On peut construire le pseudopotentiel de Philips Kleinman [42] de la manière suivante :

$$\begin{aligned} H\varphi_c &= E_c\varphi_c \\ H\varphi_v &= E_v\varphi_v \end{aligned} \quad (3.5)$$

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

Soit les pseudoétats :

$$\varphi_v^{PS} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc}\varphi_c, \quad \text{avec} \quad a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{PS} \rangle \quad (3.6)$$

Appliquons H nous obtenons :

$$\begin{aligned} H|\varphi_v^{PS}\rangle &= \epsilon_v|\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}|\varphi_c\rangle \\ &= \epsilon|\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}(\epsilon_c - \epsilon_v)|\varphi_c\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

ϵ_c et ϵ_v sont respectivement les valeurs propres de cœur et de valence.

$$[H + \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|] \varphi_v^{PS} = \epsilon_v^{PS} \varphi_v^{PS} \quad (3.8)$$

Les pseudoétats satisfont l'équation de Schrödinger avec la nouvelle forme du potentiel :

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad (3.9)$$

On obtient le pseudopotentiel de Philips Kleinman V^{PK} par l'addition de nouveau potentiel V^R avec le potentiel original V contenu dans l'Hamiltonien comme suite :

$$V^{PK} = V + V^R \quad (3.10)$$

$V^{PK} = V$ à l'extérieur de la région de cœur car les fonctions d'onde du cœur disparaissent. Généralement le pseudopotentiel est plus faible que le potentiel origine donnant une convergence satisfaisante du développement en ondes planes des pseudofonctions d'ondes.

3.2.4 Les pseudopotentiels à norme conservée

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

- (1) Obtention d'une bonne convergence par décrire les pseudofonctions d'onde de nombre fini d'ondes planes.
- (2) Le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit être reproduire les autres configurations avec exactitude et ceci est appelé transférabilité.
- (3) Reproduire la densité de charge de valence exacte que possible avec la pseudodensité de charge (densité de charge en utilisant les pseudofonctions d'onde).

Avec les pseudopotentiel à norme conservée, et à l'extérieur d'un certain rayon de cœur r_c les pseudofonctions d'onde (et potentiel) sont construites de manière d'être égale aux fonctions d'onde de valence (et potentiel), mais à l'intérieur de r_c les pseudofonctions d'onde différent des vraies fonctions d'onde et la norme se traduit par [43] :

$$\int_0^{r_c} r r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (3.11)$$

La mesure de transférabilité est conditionnée par l'égalité des dérivées logarithmiques évaluées à r_c des fonctions à tous électrons et les pseudofonctions d'onde φ et φ^{PS} .

$r < r_c$ les dérivés logarithmiques à r_c sont égales pour la configuration atomique d'origine :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (3.12)$$

3.2.5 Les pseudopotentiels de Klienman Bylander

En 1982, Klienman et Bylander [KB] [44] ont surmonté la difficulté introduite par le calcul des ondes planes en développant une transformation qui permet de modifier la fonction locale V^k :

$$\sum_l V_l^{PS}(r) \tilde{P}_l = \sum_{lm} |\langle Y_{lm} \delta V_l(r) \rangle \langle Y_{lm} \delta V_l(r) | \quad (3.13)$$

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

$$V^{NL} = \sum_{lm} \frac{|\delta V_l \varphi_{lm}^{PS}\rangle \langle \varphi_{lm}^{PS} \delta V_l|}{\langle \varphi_{lm}^{PS} | \delta V_l | \varphi_{lm}^{PS} \rangle} \quad (3.14)$$

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

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

$$\langle G | V | G' \rangle = \sum_i \langle G | V_j \rangle \langle V_j | G' \rangle \quad (3.15)$$

$$V = \sum_j |V_j\rangle \langle V_j| \quad (3.16)$$

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

3.2.6 Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme)

En 1990 Vanderbilt [45] (Laasnen et al [46]) a proposé un nouveau concept de la norme conservée. Dans cette nouvelle approche, les pseudofonctions d'onde sont

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

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

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[rho] + E_{ii} \quad (3.17)$$

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

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^{(0)} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (3.18)$$

où, pour la simplicité, seulement un atome est considéré. Le pseudopotentiel est ca-

ractérisé par les fonctions β_m , les coefficient $D_{nm}^{(0)}$ et la composante locale $V^L(r)$. La partie angulaire des β_m est représentée par des harmoniques sphériques. Les fonctions radiales du temps (typiquement 1 ou 2 utilisées pour chaque lm) disparaissent en dehors du cœur r_c .

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

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^* \varphi_j(r) + \sum_{nm} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle] \quad (3.19)$$

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

$$H | \varphi_j \rangle = \epsilon_j S | \varphi_j \rangle \quad (3.20)$$

avec

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{mn} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (3.21)$$

et

$$S = 1 + \sum_{nm} q_{nm} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (3.22)$$

où 1 indique l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3r Q_{nm}(r) \quad (3.23)$$

est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par r_c .

Les D_{nm} sont les $D_{nm}^{(0)}$ avec un terme d'écrantage :

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (3.24)$$

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

3.2.7 Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération)

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

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

Par la suite les orbitales :

$$|\chi_{lmj}\rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)] |\phi_{lmj}\rangle \quad (3.25)$$

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

$$Q_{nm}(r) = \varphi_n^*(r)\varphi_m(r) - \phi_n^*(r)\phi_m(r) \quad (3.26)$$

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

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_{nm}\rangle \quad (3.27)$$

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

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

$$[T + V + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|] |\phi_n\rangle = E_n[1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|] |\phi_n\rangle, \quad (3.28)$$

les D_{nm} sont retenues si

$$D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm} \quad (3.29)$$

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

3.2.8 Les pseudopotentiels de Trouillier et Martins

Trouillier et Martins [47] ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de noeuds :

$$R_l(r) = \begin{cases} R_l^{PS} & \text{si } r \geq r_{cl} \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (3.30)$$

où $p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + \dots + C_{12} r^{12}$.

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

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

$$2C_0 - \ln \int_0^{r_{cl}} r^{2l} \exp[2p(r) - 2C_0] dr = \ln \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.31)$$

(ii)-(vi) la continuité de pseudofonction d'onde et de ses quatre premières dérivées à r_{cl} :

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad (3.32)$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad (3.33)$$

$$p''(r_{cl}) = 2V''_{AE}(r_{cl}) - 2\epsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \quad (3.34)$$

$$p^{(3)}(r_{cl}) = 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} p^{(4)}(r_{cl}) = & 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3}p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p''(r_{cl}) \\ & - \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2}p^{(3)}(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p^{(3)}(r_{cl}) \end{aligned} \quad (3.36)$$

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

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

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (3.37)$$

Ces sept conditions sont utilisées pour obtenir un pseudo potentiel bien lisse.

3.2.9 La transférabilité des pseudopotentiels

Le pseudopotentiel doit reproduire le calcul tous électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré mais on voudrait qu'il reproduise aussi des calculs tous électrons dans différents environnements. On veut donc qu'il ait la meilleure transférabilité possible. La transférabilité d'un pseudopotentiel dépend de :

- **1.** La valeur des rayons de coupure.
- **2.** La linéarisation du terme d'échange-corrélation coeur-valence.
- **3.** L'approximation coeur-valence sous-jacente à la construction du pseudopotentiel.
- **4.** La transformation de la forme semi-locale en une forme totalement sérapable du pseudopotentiel.

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

La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite sur la figure (3.1). A partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. On obtient alors les valeurs propres AE de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie à l'aide de test de convergence :

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

Les deux conditions vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi.

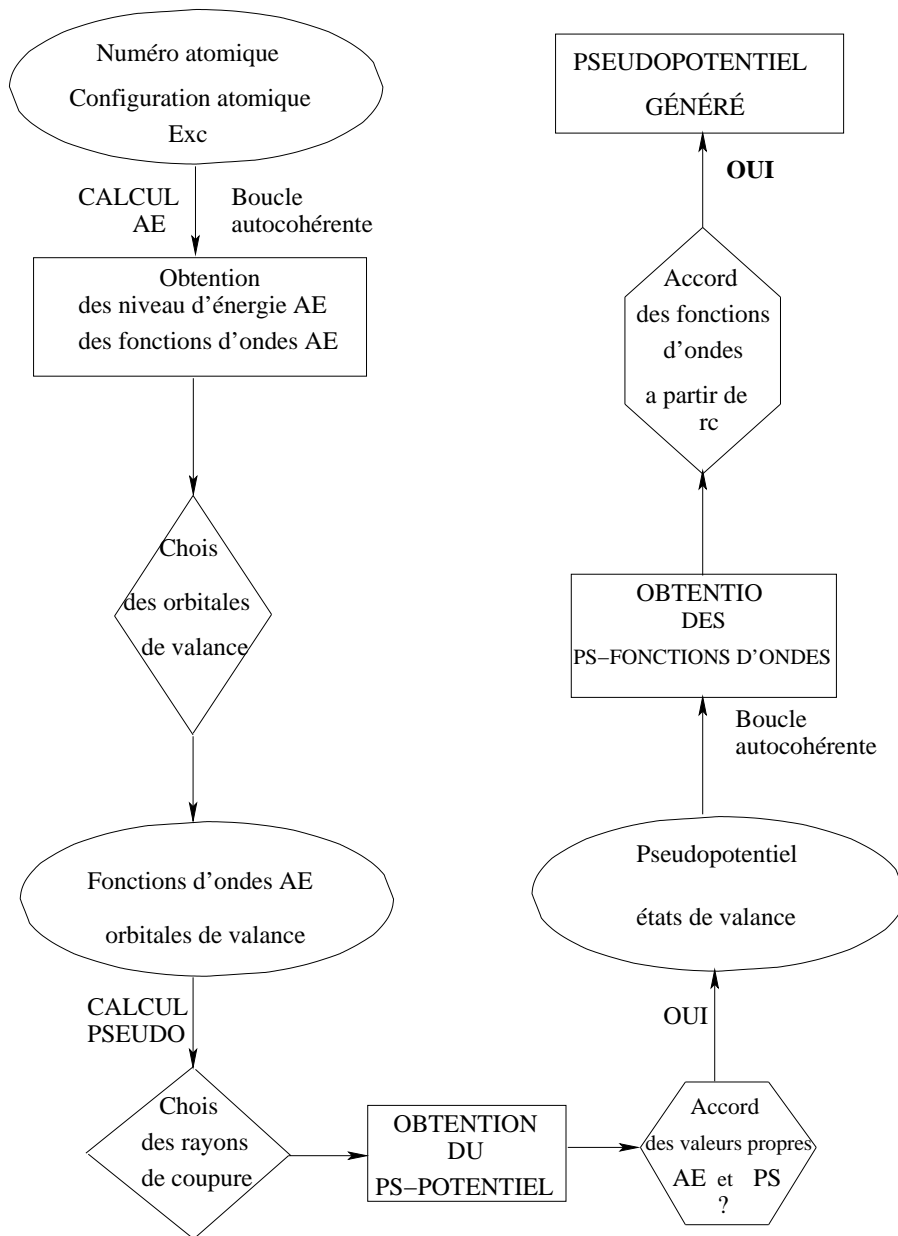


FIG. 3.1: Méthode de génération d'un pseudopotentiel

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 Détail de calcul

Les calculs *ab initio* ont été effectués avec le code **ABINIT** [48, 49] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la méthode des **pseudopotentiels** avec les ondes planes, le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant l'approximation de la densité local (LDA).

On utilise le pseudopotentiel à norme conservée de Troullier et Martins avec une onde plane de rayon de coupure de 20 Ha pour Mg_2Ge et 32 Ha pour Mg_2Si .

L'intégration dans la zone de Brillouin est effectuée avec une maille de 8x8x8 points k.

Configuration électronique et la structure cristallographique

Les composés Mg_2Si et Mg_2Ge sont des matériaux constitués de magnésium Mg qui se trouve dans la colonne IIA, le silicium Si et le germanium Ge qui se trouvent dans la colonne IVB.

La configuration électronique de chaque élément est :

$$[Mg] = 3s^2$$

$$[Si] = 3s^23p^2$$

$$[Ge] = 4s^24p^2$$

Les composés du type $A_2^{IIA}B^{IV}$, comme Mg_2Ge et Mg_2Si sont des semiconducteurs antifuorites, de réseau c.f.c où les atomes du magnésium occupent les deux positions $(1/4,1/4,1/4)$ et $(3/4,3/4,3/4)$ et les atomes de Si ou Ge occupent la position

(0,0,0)(voir la figure 4.3).

4.2 Propriétés structurales

Les composés Mg_2Ge et Mg_2Si sont caractérisés par le paramètre de maille cubique a et comme dans tout calcul *ab initio*, la première étape est de chercher le paramètre de réseau optimale. Cette recherche se fait en calculant l'énergie totale pour plusieurs valeurs du volume (au voisinage du paramètre expérimentale), puis on fait l'interpolation avec l'équation de Murnaghan [50] :

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

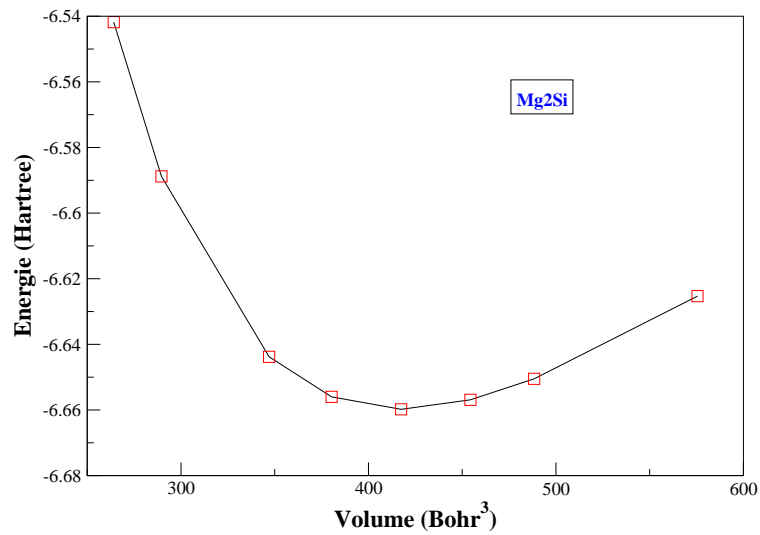
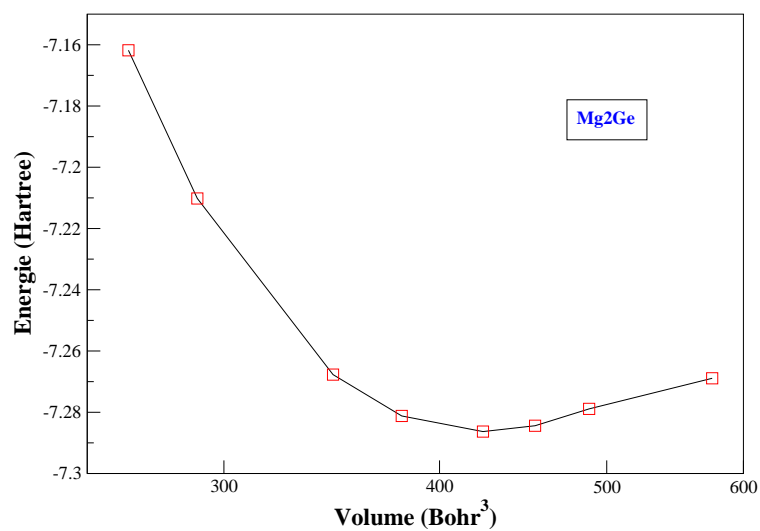
avec

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

et $E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[v \left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} \right] + \frac{B_0}{B'} (v - v_0)$. Les courbes d'énergie calculées en fonction de volume pour les deux composés Mg_2Ge et Mg_2Si sont représentées dans les figures (4.1) et (4.2).

Les résultats d'optimisation structurale des deux composés étudiés sont récapitulés dans le tableau (4.1) qui contient aussi des données expérimentales et d'autres résultats calculés.

Le tableau (4.1) montre les paramètres de réseau calculés pour les deux composés Mg_2Ge et Mg_2Si , les paramètres sont utilisés dans le calcul des différentes propriétés étudiées.

FIG. 4.1: Energie totale en fonction du volume pour Mg_2Si .FIG. 4.2: Energie totale en fonction du volume pour Mg_2Ge .

TAB. 4.1: Paramètre de réseau a_0 en (Å), module de compression B en (GPa) et sa dérivée B' des composés Mg_2Ge et Mg_2Si

	Mg_2Ge			Mg_2Si		
	Ce travail	Expt	Autres calculs	Ce travail	Expt	Autres calculs
a_0	6,2780	6,338 ^a	6,338 ^e 6,262 ^b 6,09 ^c 5,94 ^d	6,3100	6,318 ^a	6,393 ^e 6,286 ^b 6,12 ^c 6,05 ^d
B	59,2832		56,2 ^a 58,31 ^b 59,2 ^c	40,3454	55,1 ^a	54,6 ^e 55,9 ^b 57,6 ^c
B'	4,10039	-	4,0235 ^b	5,6760	-	4,0514 ^b

^a Ref. [11], ^b Ref. [51], ^c Ref. [52], ^d Ref. [53], ^e Ref. [54],

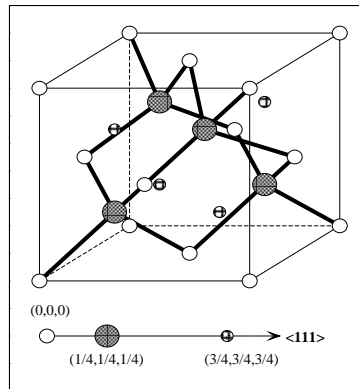


FIG. 4.3: Structure cristalline des composés antifuorite.

4.3 Propriétés élastiques

Le tenseur élastique des cristaux cubique a seulement constantes élastiques indépendantes, à savoir C_{11}, C_{12} et C_{44} [55]. Les valeurs des constantes élastiques calculées en utilisant la méthode reportée par [56] sont données dans le tableau (4.2) ainsi que d'autres valeurs théoriques et aussi le module de compressibilité évalué par l'équation $B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$, les valeurs de ce dernier sont en bon accord avec celles déterminés par l'équation de Murnaghan.

Les valeurs obtenues des constantes élastiques satisfont les critères de stabilité mécanique [57, 58] : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $3B > 0$.

TAB. 4.2: Les constantes élastiques et les modules de compression B en (GPa) pour Mg_2Ge et Mg_2Si

	Mg_2Ge			Mg_2Si		
	Ce travail	Expt	Autres calculs	Ce travail	Expt	Autres calculs
C_{11}	117,569	117,9 ^a	118,1 ^b 119,2 ^c	125,934	126 ^a	121,2 ^b 124,3 ^c
C_{12}	25,533	23 ^a	23,6 ^b 22,4 ^c	27,639	26 ^a	23,7 ^b 20,3 ^c
C_{44}	46,703	46,5 ^a	48,0 ^b 40,5 ^c	50,114	48,5 ^a	49,5 ^b 40,7 ^c
B	56,211			60,40		

^a Ref. [54], ^b Ref. [11], ^c Ref. [8].

4.4 Propriétés vibrationnelles

L'énergie d'une vibration du réseau ou onde élastique est quantifiée, le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé **phonon**, les spectres des phonons sont calculés par la méthode de la réponse linéaire dans le cadre de la DFT. Les vibrations du réseau dans les semiconducteurs sont décrites par la réponse à une distorsion de la cellule élémentaire, cette distorsion est obtenue par les déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre qui correspondent à l'état fondamental.

4.4.1 Les spectres des phonons

S'il y a N atomes dans la maille élémentaire. On a 3N branches correspondant à la relation de dispersion des phonons, trois de ces branches sont acoustiques, et le reste (3N-3) sont des branches optiques. Donc, il y a deux types de phonons : *acoustique* et *optique*.

Les branches acoustiques

Les branches acoustiques correspondent aux ondes sonores dans le réseau, Les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA) et le dernier est longitudinale (LA), leurs dispersions est maximal au point Γ et relativement plate aux limites

de la zone de Brillouin. Les branches acoustiques correspondent à la vibration du centre de masse de la maille.

Les phonons TA ont des petites énergies comparaison les phonons LA, c'est à dire que les phonons TA se propagent avec des petites vitesses par rapport aux phonons LA.

Les branches optiques

Ils sont appelés *optiques* parce que dans les cristaux ioniques, ils sont très facilement excités par des ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge), ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les branches optiques correspondent au mouvement de vibration à l'intérieur de la maille. Les phonons optiques de type longitudinal et transversal sont souvent écrits de manière abrégée LO et TO respectivement.

Pour les matériaux étudiés, chaque composé possède six (06) branches optiques (04) sont transversaux (TO) et (02) sont longitudinaux (LO).

Les énergies des phonons (TO) sont plus petites que celles des phonons (LO), 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 figures (4.4) et (4.5) montrent les spectres de phonon à gauche et les densité d'états de phonon à droite des composés Mg_2Si et Mg_2Ge respectivement.

Pour le composé Mg_2Si , au point Γ seuls les modes optiques et transversaux d'énergie élevée sont découplés, par contre deux d'énergie basse sont dégénérés.

Les fréquences calculées au point Γ sont $264,433cm^{-1}$ et $345,56cm^{-1}$ qui sont bon accord avec celles mesurées $267cm^{-1}$ et $327cm^{-1}$ [60]. La valeur calculée pour le l'éclatement LO-TO est $56,59cm^{-1}$ qui est en bon accord avec celle obtenue expérimentalement [60] $60cm^{-1}$.

Pour le composé Mg_2Ge , les fréquences calculées au point Γ sont $220,96cm^{-1}$ et

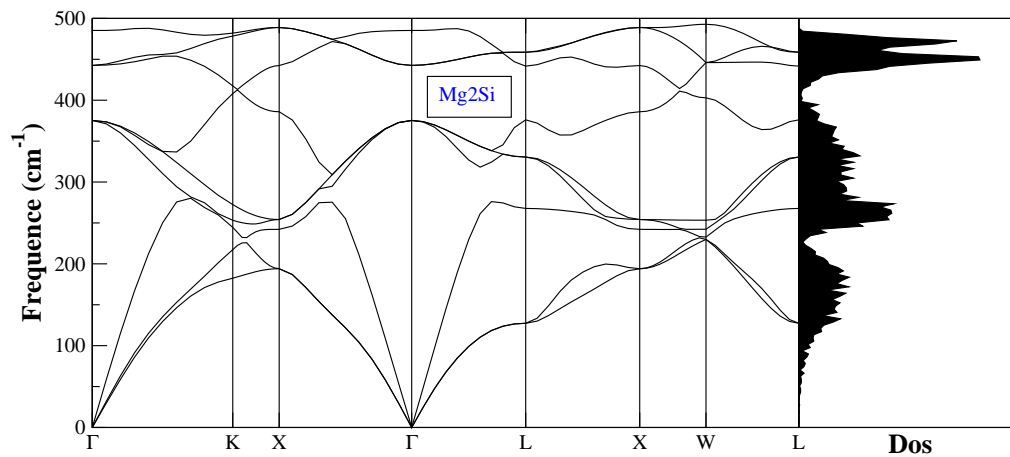


FIG. 4.4: Spectre de phonon pour Mg_2Si .

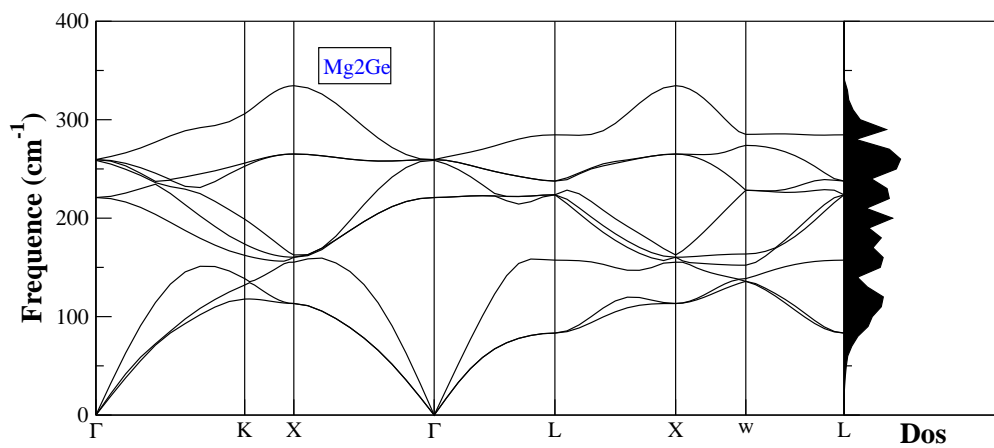


FIG. 4.5: Spectre de phonon pour Mg_2Ge .

$259,72\text{cm}^{-1}$, en outre les valeurs expérimentaux sont 207cm^{-1} et 237cm^{-1} [60], la valeur de l'éclatement de LO-TO est $37,25\text{cm}^{-1}$ et la valeur expérimental est de 30cm^{-1} [60], les valeurs calculées sont plus proches des valeurs expérimentales.

4.4.2 Les propriétés des phonons au point Γ

L'éclatement des branches optiques

Au centre de la zone de Brillouin, les branches optiques sont dégénérés pour les semiconducteurs élémentaires et pour les semiconducteurs polaires, les branches optiques sont séparées par un gap, c'est à dire une levée partielle de dégénérescence (éclatement), les composés étudiés Mg_2Si et Mg_2Ge sont des semiconducteurs polaires donc il ya un éclatement et les valeurs du gap ($\omega_{LO} - \omega_{TO}$) sont récapitulées dans le tableau (4.3).

TAB. 4.3: Séparation entre les fréquences des phonons LO et TO au point Γ .

Semiconducteurs	$\omega_{LO1} - \omega_{TO1}$	$\omega_{LO2} - \omega_{TO2}$
Mg_2Si	0	56,59
Mg_2Ge	37,25	0

Les charges effectives de Born et les constantes diélectriques

Le couplage entre les phonons optiques et les champs électriques est quantifié par la charge effective de Born, le calcul des charges effectives de Born est associé avec les vibrations des modes optiques, ces modes sont caractérisés par l'éclatement au point Γ .

Les charges effectives de Born sont calculés à l'aide de l'équation (2.34) et les résultats obtenus sont résumé dans le tableau (4.4) et qui satisfont la règle de sommation acoustique.

En revanche les constantes diélectriques sont calculées à partir de l'éclatement des branches optiques longitudinaux et transversaux. Le tenseur diélectrique caracterise la réponse des ions qui se déplacent à cause des forces qui sont dûes au champs

électrique et à la polarisation créée par leurs déplacements.

Les valeurs des constantes diélectrique à basse fréquence (statique) $\varepsilon(0)$ et à haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ sont données dans le tableau (4.5). On remarque de ces résultats que l'effet de la polarisation des ions est remarquable dans ces matériaux

TAB. 4.4: Les charges effectives de Born des composés Mg_2Si et Mg_2Ge .

	Atom1	Atom2	Atom3
	Mg	Mg	Si/Ge
Mg_2Si	1,854635	1,854635	-3,709270
	1,88 ^a	1,88 ^a	-3,77 ^a
Mg_2Ge	1,865868	1,865868	-3,731737
	1,84 ^a	1,84 ^a	-3,68 ^a

^aRef. [11]

TAB. 4.5: Les constantes diélectriques statiques et à haute fréquence des composés Mg_2Si et Mg_2Ge .

	$\varepsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$
Mg_2Si	25,6622	18,0166
Mg_2Ge	28,3298	20,6633

4.4.3 Les fréquences des phonons aux points de haute symétrie

les valeurs des fréquences des phonons aux points de haute symétrie Γ , X et L pour les composés Mg_2Si et Mg_2Ge sont données dans les tableaux (4.6).

TAB. 4.6: Les fréquences des phonons dans les points de haute symétrie Γ , X et L.

composés	Mg_2Si	Mg_2Ge
$\omega_{To1}(\Gamma)$	264,4333	220,9690
$\omega_{Lo1}(\Gamma)$	264,4333	258,7339
$\omega_{To2}(\Gamma)$	288,9310	259,5163
$\omega_{Lo2}(\Gamma)$	345,5617	259,5164
$\omega_{TA}(X)$	160,5689	113,3200
$\omega_{LA}(X)$	165,6603	155,3025
$\omega_{TO1}(X)$	170,2395	160,3056
$\omega_{LO1}(X)$	278,7371	162,6351
$\omega_{TO2}(X)$	309,2095	265,1585
$\omega_{LO2}(X)$	338,7182	334,5215
$\omega_{TA}(L)$	116,0127	83,2864
$\omega_{LA}(L)$	207,7110	157,3221
$\omega_{TO1}(L)$	228,8602	223,7614
$\omega_{LO1}(L)$	288,5179	223,7874
$\omega_{TO2}(L)$	294,4867	237,6740
$\omega_{LO2}(L)$	296,6031	284,6629

4.5 Les propriétés thermodynamiques

Le calcul du DOS du phonon est utilisé pour évaluer les propriétés thermodynamiques des composés Mg_2Si et Mg_2Ge dans l'approximation harmonique.

La contribution de phonon à l'énergie

Les figures (4.6), (4.7), (4.10) et (4.11) montrent l'énergie et l'énergie libre en fonction de température pour les composés Mg_2Si et Mg_2Ge respectivement. Quand la temperature augmente l'énergie du composé augmente, mais l'énergie libre diminue.

La contribution de phonon à l'entropie

L'entropie mesure le désordre, c'est à dire l'augmentation de l'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système.

Les figures (4.8) et (4.12) montrent l'entropie des composés Mg_2Si et Mg_2Ge , quand la temperature augmente l'entropie augmente aussi, donc les composés passent d'un état ordonné à un état désordonné (l'agitation moléculaire augmente).

La contribution de phonon à la capacité calorifique

La capacité calorifique d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la pos-

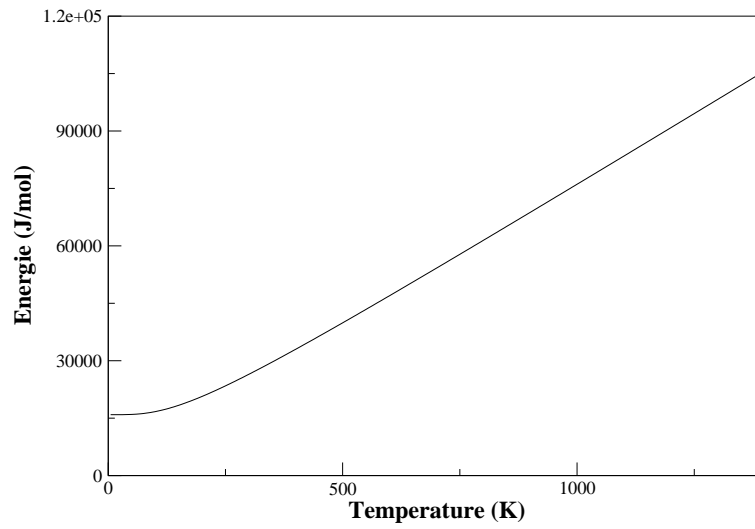


FIG. 4.6: L'énergie interne en fonction de la température pour Mg_2Si .

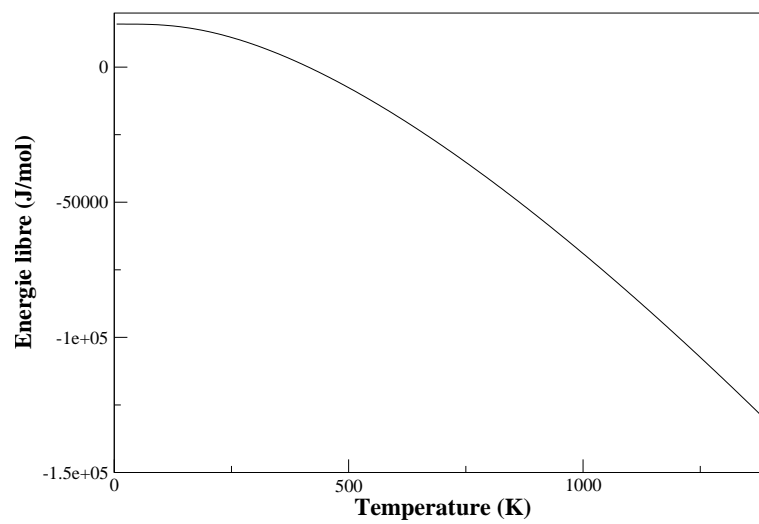


FIG. 4.7: L'énergie libre en fonction de la température pour Mg_2Si .

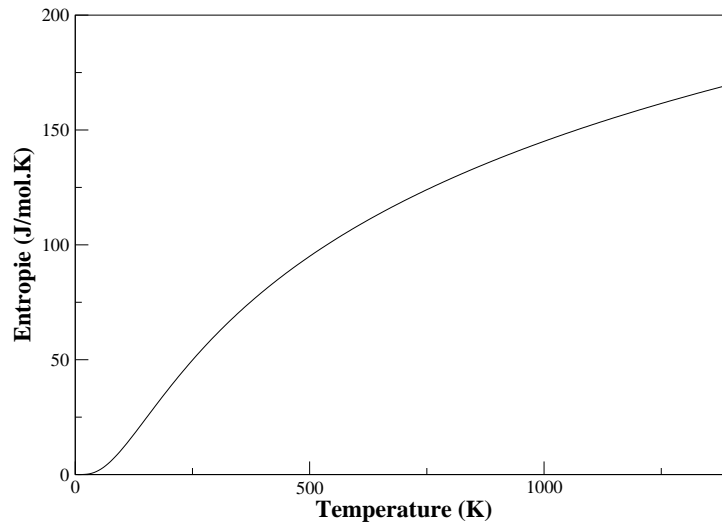


FIG. 4.8: L'entropie en fonction de la température pour Mg_2Si .

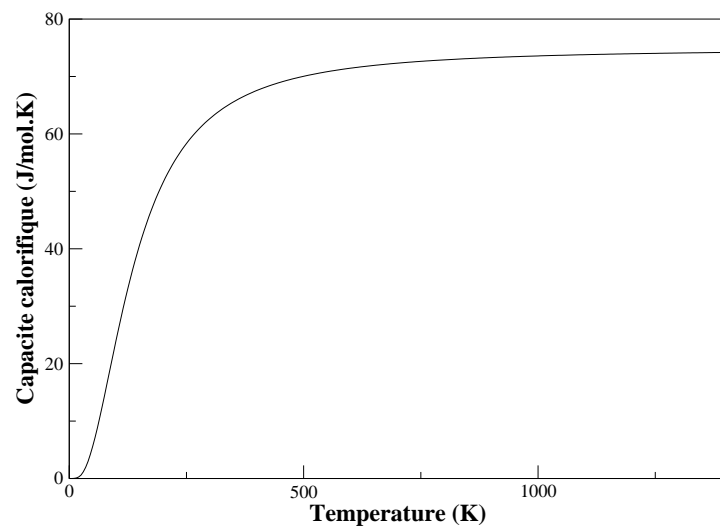


FIG. 4.9: La capacité calorifique en fonction de la température pour Mg_2Si .

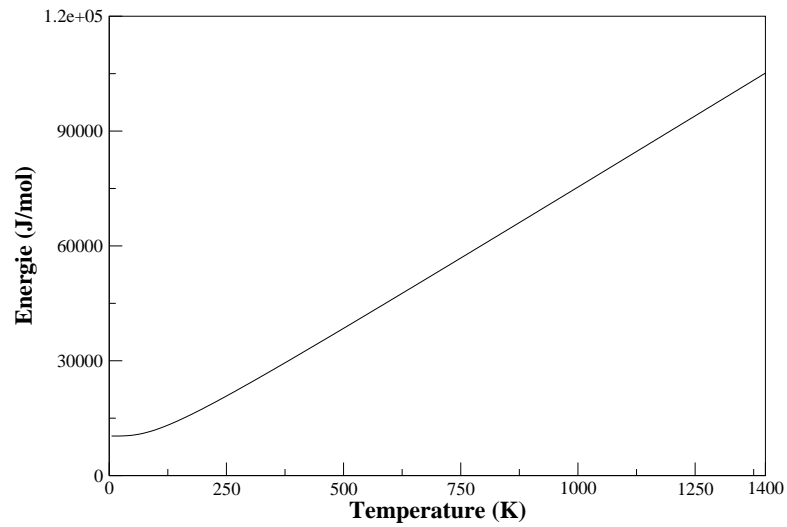


FIG. 4.10: L'énergie interne en fonction de la température pour Mg_2Ge .

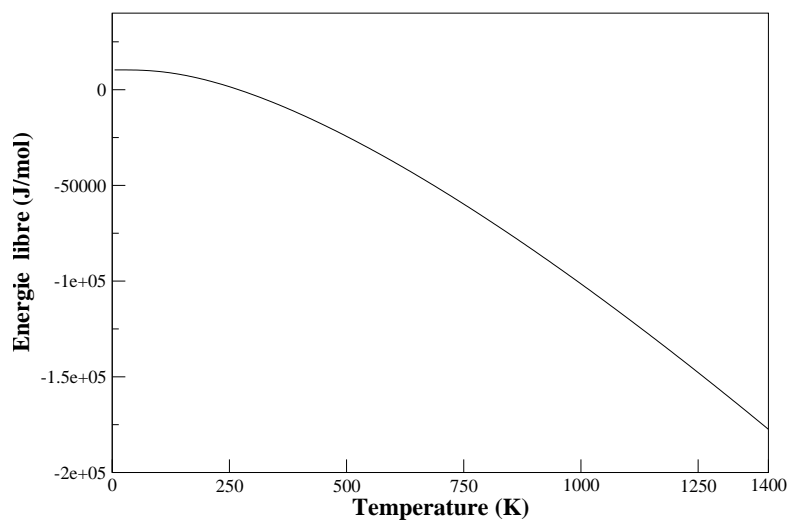


FIG. 4.11: L'énergie libre en fonction de la température pour Mg_2Ge .

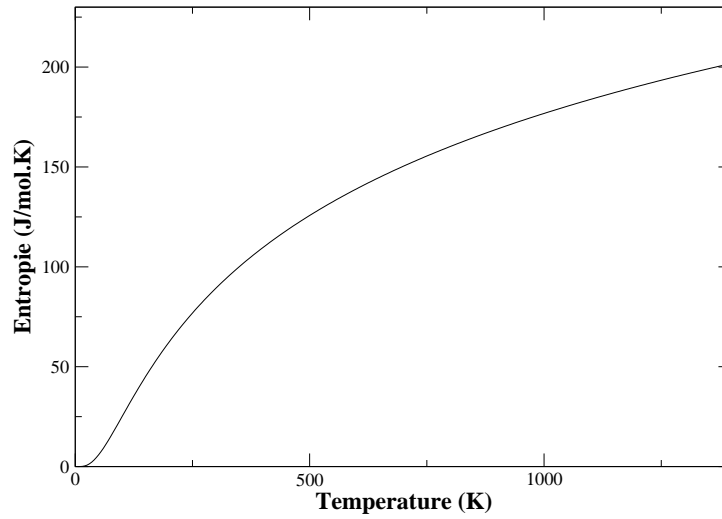


FIG. 4.12: L'entropie en fonction de la température pour Mg_2Ge .

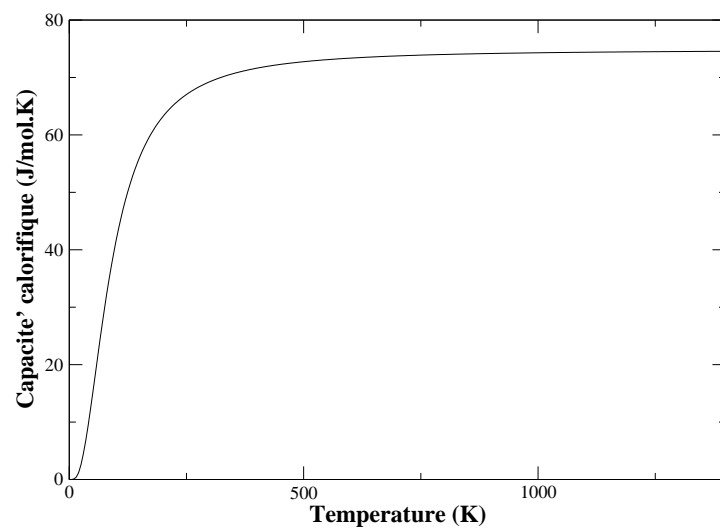


FIG. 4.13: La capacité calorifique en fonction de la température pour Mg_2Ge .

sibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

Les figures (4.9) et (4.13) montrent la capacité calorifique des composés Mg_2Si et Mg_2Ge , on remarque qu'à basse température la contribution des phonons à la capacité calorifique est proportionnelle à T , en outre à haute température la contribution des phonons à la capacité calorifique tend vers une valeur constante.

Gerstein et al. [61], ont rapportés leurs résultats expérimentaux de l'entropie et la capacité calorifique à $300K^\circ$ pour les deux composés, pour Mg_2Si les valeurs calculées de S et C_v à $300K^\circ$ sont $70,870J/mol.K$ et $62,678J/mol.K$, tandis que les valeurs expérimentales sont $76,2J/mol.K$ et $67,9J/mol.K$ respectivement. Pour Mg_2Ge les valeurs calculées de S et C_v à $300K^\circ$ sont $89,2962J/mol.K$ et $69,2717J/mol.K$, tandis que les valeurs expérimentales sont $86,9J/mol.K$ et $69,6J/mol.K$ respectivement. A haute température la capacité calorifique s'approche d'une valeur finie (Loi de Dulong-Petit).

Conclusion

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés Mg_2Si et Mg_2Ge en utilisant la méthode du pseudo-potentiel avec les ondes planes dans le cadre de la DFT. Les paramètres structuraux d'équilibre sont obtenus en minimisant l'énergie en fonction de volume. Les constantes élastiques calculées satisfont les critères de la stabilité mécanique. Les spectres des phonons calculés comprend trois branches acoustiques et six branches optiques pour chaque composés, Les charges effectives de Born et les constantes diélectriques statique et à haute fréquence sont calculées. Les fonctions thermodynamiques ; l'énergie interne, l'énergie libre, entropie et la capacité calorifique en fonction de la température sont calculées. Les valeurs obtenus de la capacité calorifique et de l'entropie sont proches de celles obtenues expérimentalement et avec d'autres calculs.

Bibliographie

- [1] D. J. Singh, plane waves, pseudopotentials and the lapw method, Klumer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London (1994).
- [2] W. J. Scouler. Phys. Rev. **178**, 1353-1357 (1969).
- [3] J. Tejada and Manuel. Cardona. Phys. Rev **14**, 2559-2568 (1976).
- [4] R. LaBotz, D. R. Mason, D. F. O’Kane, J. Electro. Chem. Soc **110**, 127 (1963).
- [5] W. B. Witten, P. L. Chung, G. C. Danielson, J. Phys. Chem. Solids. **26** 49 (1965).
- [6] P. L. Chung, W. B. Witten, G. C. Danielson, J. Phys. Chem. Solids. **26** 1753 (1965).
- [7] M. Y. AuYang, Marvin. L. Cohen, Phys. Rev. **178**1358 1969.
- [8] E. Anastassakis and J. P. Hawranek, Phys. Rev. B **5**, 4003-4007 (1972).
- [9] P. Baranek, J. Schamps, I. Noiret, J. Phys. Chem. B. **101** 9147 (1997).
- [10] B. Arnaud, M. Alouani, Phys. Rev. B. **64** 033202 (2001).
- [11] Jum-ichi Tami, Hiroyasn Kido, computational materials science, doi :10.1016/j.commatsci.2007.08.018(article in press).
- [12] J. P. Perdew, Y.Wang, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.
- [13] S. Baroni, S. Gianozzi, J. Phys. Mod **73** 515 (2001).
- [14] P. Giannozzi, S. de Geroncoli, P. Pavone et S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Ed. Holt-Saunders (1981).

- [16] Charles Kittel. Physique de l'état solide, Ed Dunod (1983).
- [17] P. Y. Yu and M. Cardona. Fundamentals of Semiconductors, Physics and Material, 3rd edition, Springer Verlag Berlin Heidelberg, New york (1996).
- [18] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987).
- [19] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*(Oxford University Press,Oxford), (1954).
- [20] W. Cochran and R. Cowley, J. Chem. Phys. Solids **23**, 447 (1962).
- [21] P. Pavone, Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-Fynctional Perturbation Theory, Ph. D. thesis, SISSA, Trieste, Italy (1991).
- [22] T. Amriou, thèse de Magister : étude de premiers principe de la structure électronique dans la serie des matériaux de transition :Nbc, NbN et Nbo, université de Sidi-Bel Abbes (2000).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [24] D. R. Hartree. Proc ; Cambridge philos. Soc, **24 :89** (1928).
- [25] V. Fock. Z. phys, **61 :126** (1930).
- [26] L. H. thomas, Proc. Cambridge philos. soc, **23 :542** (1928).
- [27] E. Fermi. Z. phys, **48 :73** (1928).
- [28] PA. M. Dirac. Proc. Cambridge philos. Soc, **26 :376** (1930).
- [29] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [30] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** 566 (1980).
- [31] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Can. J. Phys **58** 1200, (1980)
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B, **235048**, (1981).
- [33] (a)S. Baroni, R. A. Cowley, J. Chem. Phys. Rev. B **33** (1986)7017, (b)M. S. Hybersten and S. G. Louie, Phys. Rev. B **35**, 5585 (1987).
- [34] P. B. Littlewood, J. Phys. C **13**, 5048 (1980).
- [35] P. Vogl, J. Phys. C **11**, 251 (1978).

- [36] Changyol. Lee, Xavier. Gonze. Phys. Rev. B. **51**, 8610 (1995).
- [37] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett **27**811(1970).
- [38] W. Shaw and W. A. Harrison. Phys. Rev. **163**(1967).
- [39] Ali. Zaoui, These de Doctorat :étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs de type $A^N B^{8-N}$ et leurs alliages. Université de Metz(1999).
- [40] E. Fermi, Nuovo cimento**11**, 157 (1934).
- [41] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169(1940).
- [42] J. C. Philips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [43] D. R. Hamman, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [44] L.Klienman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425(1982).
- [45] D. Vanderbilt, Phys. Rev. **41**, 7892 (1990).
- [46] K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. **43**, 6796 (1991) ;
K. Laasonen, A. pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [47] N. Trouillier and J. L. Martins. Phys. Rev. B **43**1993,1991.
- [48] The ABINIT code is a common project of the University Catholique de Louvin, coming incorporated, and other contributors, URL : www.abinit.org.
- [49] W. E. Pickett, Comput. Phys. Rev. **9**, 115 (1989).
- [50] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA **30**, 244(1944).
- [51] O. Benhalel, A. Chahel, S. Lakasari, B. Bouhafs and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b)**242**,2022-2032(2005).
- [52] J. L. Corkill and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **48**. 17138 (1993).
- [53] L. Pauling. The nature of the chimical bond.3rd édition(comell university press-ithaca NY, 1960).
- [54] O. Madelung, Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relation ships in science and thechnology ; New Series,GroupIII, Springer-Verlag, Berlin, 1983 Vol 17e, P163.432.

- [55] L. Landau, E. Lifchitz, Theorie de l'élasticité, tome VII, Mir (Moscou)1967.
- [56] O. H. Nielsen, Nordisk, Richard, M. Martin, Phys. Rev. **B32**(1985).
- [57] P. Baranek, J. Shamps, J. Phys. Chem. B **103** (1999) 2601.
- [58] K. M. Rabe and J. D . Joannopolos , Phys, Rev. Vol 32 N 4, (1985).
- [59] A. W. Joshi, Elements of Group theory for physicists, 3rd édition Wiley Eastern Limited, New Delhi 1982.
- [60] D. McWilliams, D. W. Lynch, Phys. Rev. **130** (1963) 2248. (2005)193201.
- [61] B. C. Gerstein, F. J. Jelinek, M. Habenschuss, W. D. Shickell, J. R. Mullaly, P. L. Chung, J. Chem. Phys. **47** (1967)2109.