

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 de la variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour les composés PbX (X=Te, S et Se) et SnTe

Option: Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Mr. Khelaifia Abdelkrim

Sous la direction de : **Prof. B. BENNECER**

Devant le jury:

Président :	A. BOUFELFEL	Prof. Université de Guelma
Rapporteur :	B. BENNECER	Prof. Université de Guelma
Examineurs :	H. BELKHIR	Prof. Université de Annaba
	S. DJEROUD	M.C. Université de Guelma
Invité :	F. KALARASSE	M. A. Université de Guelma

2007



Résumé

Dans ce travail nous avons effectué des calculs sur l'effet de la pression sur constantes élastiques des matériaux binaires PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les grandeurs d'équilibre dans la phase NaCl sont obtenues en minimisant l'énergie totale en fonction du volume. La variation des constantes élastiques en fonction de la pression dans la même phase est déterminée. Le coefficient linéaire de pression est aussi obtenu. La pression de transition vers la phase orthorhombique est déduite des critères de stabilité généralisés; à savoir celui du cisaillement. Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. L'effet de pression hydrostatique sur les constantes élastiques des matériaux étudiés dans la phase CsCl est aussi étudié.

Abstract

In this work we carried out calculations on the effect of the hydrostatic pressure on the elastic constants of the binary materials PbX (X=S, Se and Te) and SnTe by using the method FP-LAPW within the framework of the functional density theory. The equilibrium parameters in the NaCl phase are obtained by minimizing total energy according to volume. The variation of the elastic constants in the same phase is given. The linear pressure coefficient is also obtained. The pressure of transition towards the orthorhombic phase is deduced from the generalized criteria of stability; i.e., the shear one. The results obtained are compared with the available experimental and theoretical results. The effect of the hydrostatic pressure on the elastic constants of the studied materials in the CsCl phase is also studied.

ملخص

في هذا العمل قمنا بحسابات حول تأثير الضغط على ثوابت المرونة للمركبات الثنائية PbX ($X=S, Se \text{ et } Te$) و المركب $SnTe$ وذلك باستعمال الطريقة FP-LAPW في اطار نظرية دالية الكثافة. ثوابت التوازن في البنية ضيفت بكتبة لكل د و مهاجي مت $NaCl$ تا ب ك ر م ل ا م ج ح ل ا م ج ا ل ا ق ا ط ل ا . تغي ر ثواب ت المرونة بدلالة الضغط في نفس البنية تم حسابهم. الثوابت الخطية للضغط تم حسابهم كذلك. ضغط الانتقال نحو البنية orthorombique تم ايجاده باستعمال شرط التوازن العام. النتائج المحصل عليها تم مقارنتها مع النتائج التجريبية و الحسابات النظرية المتوفرة. تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على الثوابت المرونية للمركبات تم حسابه كذلك في البنية $CsCl$

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique à Guelma (LPG) sous la direction du professeur **Mr A. BOUFFELFEL** que je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à mon encadreur **Mr B. BENNECER**, professeur à l'université de Guelma, qui m'a apporté, tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience et de sa patience. Ses conseils amicaux m'ont permis, quelle que soient les difficultés rencontrées, de toujours avancer dans le sujet sans perdre pied.

Je tiens également à remercier chaleureusement, **Mr A. BOUFFELFEL** professeur à l'université de Guelma qui a accepté de présider le jury de ce travail.

Je tiens à exprimer également mon profond respect et ma reconnaissance à **Mr H. BELKHIR**, professeur à l'université de Annaba, qui a accepté de juger ce travail.

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

Je tiens aussi à remercier notre invité **Mr F. KALARASSE**, Maître assistant à l'université de Guelma, d'être parmi les membres de ce jury.

Je tiens aussi à remercier **A. Hamidani** qui m'a aidé dans la recherche bibliographique.

Je profite cette occasion pour m'excuser auprès de tous ceux qui ont dû me supporter dans leur bureau. Désolé si j'ai pu être un peu bruyant ou de mauvaise humeur certains jours...

Sommaire

Introduction Générale.....	1
1. Théorie de l'élasticité.....	3
1.1. Présentation des matériaux étudiés.....	3
1.1.1. Structures cristallines.....	3
1.1.1.1 Structure cristalline type NaCl (B1).....	4
1.1.1.2. Structure orthorhombique.....	5
1.1.1.3. Structure cristalline type CsCl(B2).....	5
1.1.2. Configurations électroniques.....	6
1.2. Théorie de l'élasticité.....	7
1.2.1. Déformations.....	7
1.2.2. Contraintes.....	10
1.2.3. Constantes élastiques.....	11
1.2.3.1. Loi de Hooke.....	11
1.2.3.2. Constantes élastiques (coefficients d'élasticité).....	11
1.2.3.3. Propriétés élastiques des cristaux.....	12
1.2.3.4. Symétrie du tenseur des constantes élastiques.....	12
1.2.3.5. Applications en symétries cubiques.....	14
1.3. Effet de la pression et transition de phase.....	16
1.3.1 Effet de la pression.....	16
1.3.2 Transition de phase d'un cristal.....	16
1.4. Propagation des ondes élastiques (dans les cristaux cubiques).....	17
1.4.1. Équations du mouvement pour les composantes (u, v, w) du déplacement d'un élément de volume infinitésimal.....	17
1.4.2. Ondes élastiques dans les cristaux cubiques.....	18
1.4.2.1. Onde élastique se propageant suivant [100].....	18
1.4.2.2. Onde élastique se propageant dans la direction [110].....	19
1.4.2.3. Onde élastique se propageant dans la direction [111].....	19
1.4.2.4. Cas général.....	19
2. Notions théoriques et méthodes de calculs.....	21
2.1. Equation de Schrödinger à un électron.....	21
2.1.1. Introduction.....	21
2.1.2. Hamiltonien complet du cristal.....	21
2.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
2.1.4. Approximation de Hartree-Fock.....	24
2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
2.2.1. Introduction.....	27
2.2.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	27
2.2.3. Les équations de Kohn-Sham.....	28
2.2.3.1. L'approximation de la densité locale LDA.....	29
2.2.3.2. L'approximation du gradient généralisé GGA.....	30
2.2.4. La résolution des équations de Kohn-Sham.....	30
2.3. Méthodes de calculs.....	31
2.3.1. Introduction.....	31
2.3.2. Potentiel <i>muffin-tin</i> et potentiel complet.....	32
2.3.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	33

Liste des figures.

Figures	Titres	Pages
1.1	Structure cristalline des composés PbX(X=S, Se, Te) et SnTe Type NaCl : le réseau est c.f.c. et la base comporte un ion Na ⁺ en 000 et un ion Cl – en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (PbTe montre un exemple).	4
1.2	Structure orthorhombique du composé PbTe : les paramètres de la maille.	5
1.3	Structure cristalline des composés PbX(X=S, Se, Te) et SnTe Type CsCl : le réseau est c.s. et la base comporte un ion Na ⁺ en 000 et un ion Cl – en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. (PbTe montre un exemple).	6
1.4	Axes de coordonnées permettant de décrire l'état de la déformation: les axes orthonormés de l'état initial (a) sont déformés dans l'état (b)	8
1.5	Cube sur lequel s'exerce une force	10
2.1	Diagramme de la fonctionnelle de la densité (DFT).	31
2.2	Le potentiel muffin-tin.	33
2.3	Construction des étoiles.	49
2.4	La construction des harmoniques du réseau.	52
2.5	La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.	53
2.6	le potentiel d'échange et corrélation.	54
2.7	Les programmes du code Wien2K	58
3.1	Variation de l'énergie totale en fonction de: (a) RMT.Kmax, (b) NK _{pt} pour le composé PbS (B1)	59
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction de: (a) RMT.Kmax, (b) NK _{pt} pour le composé SnTe (B1)	62
3.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbS	62
3.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé: PbSe	64
3.5	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbTe	65

2.3.4. La méthode linéaire des orbitales <i>muffin-tin</i> (LMTO)	37
2.4. La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	39
2.4.1. Introduction	39
2.4.2. Principe de la méthode FP-LAPW	39
2.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	40
2.4.4. Détermination des fonctions radiales	41
2.4.4.1. Les fonctions radiales non relativistes	41
2.4.4.2. Les fonctions radiales relativistes	43
2.4.4.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	47
2.4.5. Représentation de la densité de charge	48
2.4.5.1. Construction des étoiles	48
2.4.5.2. Construction des harmoniques du réseau	50
2.4.6. Détermination des potentiels	51
2.4.6.1. Résolution de l'équation de Poisson	52
2.4.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation	54
2.4.7. Les équations variationnelles	55
2.4.8. Structure du code Wien2k	56
3. Résultats et discussions	59
3.1. Phase NaCl	59
3.1.1 Paramètres de calculs	59
3.1.2. Propriétés structurales des composés PbX ($X=S, Se, Te$) et $SnTe$	61
3.1.2.1. Sulfure de plomb PbS	62
3.1.2.2. Sélénium de plomb $PbSe$	63
3.1.2.3. Tellure de plomb $PbTe$	65
3.1.2.4. Tellure d'étain $SnTe$	66
3.1.3. Propriétés élastiques	68
3.1.4. L'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques	71
3.1.5. Pression de transition structurale	74
3.2. Phase CsCl	78
3.2.1. Les paramètres de calcul	78
3.2.2. Propriétés structurales des composés PbX ($X=S, Se, Te$) et $SnTe$	78
3.2.3. Propriétés élastiques	82
3.2.4. L'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques	83
Conclusion générale	87
Références bibliographiques	88

3.6	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : SnTe	67
3.7	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression. pour le composé PbS	72
3.8	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbSe	72
3.9	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbTe	73
3.10	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé SnTe	73
3.11	Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé PbS.	75
3.12	Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé PbSe	76
3.13	Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé PbTe.	76
3.14	Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé SnTe.	77
3.15	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbS(B2)	79
3.16	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbSe(B2)	79
3.17	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbTe (B2)	80
3.18	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : SnTe (B2)	80
3.19	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbS (B2)	84
3.20	Variation des modules d'élasticité en fonction de la pression pour le composé PbSe (B2)	84
3.21	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbTe (B2)	85
3.22	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé SnTe (B2)	85

Liste des tableaux.

Tableaux	Titres	Pages
1.1	Tableau donnant les « fourchettes » des ions ioniques auxquelles correspondent quatre dispositions particulières des anions constituant l'environnement d'un cation.	3
1.2	Les éléments formant les composés semi-conducteurs étudiés.	6
1.3	La configuration électronique des éléments S, Se, Te, Pb et Sn ainsi que d'autres propriétés	7
1.4	Les constantes élastiques indépendantes pour chaque classe cristalline.	14
3.1	Paramètres constitutifs des composés PbX (X = S, Se et Te) et SnTe pour la structure NaCl utilisés dans nos calculs.	60
3.2	Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé PbS comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	63
3.3	Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé PbSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	64
3.4	Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé PbTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	66
3.5	Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé SnTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	67
3.6	Modules d'élasticité des composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	70
3.7	Coefficients linéaire de pression pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe	74
3.8	Pression de transition des composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe, comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	77
3.9	Paramètres constitutifs des composés PbX (X = S, Se et Te) et SnTe pour la structure CsCl (B2) utilisés dans nos calculs.	78
3.10	Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe dans la phase CsCl comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	81

3.11	Modules d'élasticité des composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe dans la structure CsCl (B2) comparés à d'autres résultats théoriques.	83
3.12	Coefficients linéaire de pression pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe.	86

Introduction générale

Introduction Générale

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques (ou chimiques) spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (énergie, microélectronique, etc.).

Le premier pas vers une description des propriétés physiques de l'état solide fut la découverte au début du XX^{ème} siècle de la diffraction par rayons X. Depuis, des techniques expérimentales de plus en plus sophistiquées ont facilité aujourd'hui la possibilité d'analyser expérimentalement les propriétés structurales des cristaux dans des conditions de haute température et de haute pression, que ce soit en statique (dans les expériences enclume-diamant) ou sous choc (dans les expériences utilisant un canon à gaz). Mais le domaine en pression et en température reste limité par le dispositif expérimental.

Parallèlement à ces avancées expérimentales ont été développées des théories permettant une bonne description des phases solides et de leur structure électronique. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité (il est possible d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience) et la possibilité de pouvoir traiter a priori n'importe quel élément. En effet, ces différentes méthodes théoriques ont permis d'étudier et de classer les structures et les transitions de phases induites sous pression des métaux simples mais également de métaux plus complexes.

Actuellement les effets de la pression sur les matériaux constituent une branche de la physique du solide. La pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides: elle peut provoquer des transitions de phase (avec dans de nombreux cas une augmentation de la coordinance des cations), transformer un isolant en conducteur. Les propriétés physiques du matériau se modifient en fonction des variations de la structure cristalline; en particulier les constantes élastiques. Ainsi, en reproduisant les conditions thermodynamiques auxquelles sont soumis naturellement ou volontairement les matériaux, le facteur pression nous fournit un outil puissant pour la conception et l'optimisation des dispositifs ou ils s'intègrent.

Parmi les matériaux, présentant un intérêt particulier on s'intéresse à ceux du groupe IV-VI. Les semi-conducteurs à bande interdite très étroite tel que PbX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ et Te) (chalcogénures de plomb) et SnTe (tellure d'étain) ainsi que leurs alliages sont des matériaux dont leur intérêt ne

cesse de s'accroître dans les applications technologiques. Leur intérêt est considérable dans le domaine des dispositifs infrarouges (IR), diode laser et convertisseurs thermo photovoltaïques d'énergie. Récemment, le premier laser infrarouge 'quantum dot' basé sur PbSe/PbEuTe a été réalisé [1]. Comparé en contre partie avec ceux des groupes III-V et II-VI; ils possèdent quelques propriétés électroniques et structurales inhabituel, telle qu'un petit gap d'énergie, une haute mobilité des porteurs et une constante diélectrique élevée [2-4].

Dans les conditions normales de température et de pression les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe se cristallisent dans la structure cubique NaCl (B1). Il y a presque un quart de siècle qu'on a connu que les composés PbS, PbSe et PbTe se transforment à une phase intermédiaire à pression 6, 4.5 et 2.2 GPa respectivement, et qu'à pression allant de 13 à 22 GPa ils adoptent la structure cubique type CsCl (B2). Beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux sont effectués dans le but d'identifier la structure de cette phase intermédiaire [5-11]. Les composés PbS et PbSe adoptent la structure orthorhombique type TII [6]. Récemment un nouveau résultat confirme que le PbTe adopte la structure orthorhombique de Pnma [9]. Qu'en au composé SnTe; à 1.8 GPa la structure de sa phase intermédiaire est du type GeS; au-delà de 25 GPa il adopte la structure cubique CsCl [10,11].

Le but de ce travail est d'effectuer des calculs sur l'effet de la pression sur les constantes élastiques des matériaux binaire PbX(X=S, Se et Te) et SnTe dans les deux phases NaCl et CsCl en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ainsi que la déduction de la pression de transition P_t des même composés de la phase NaCl vers la phase orthorhombique.

Le travail présenté dans ce mémoire comprend trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la présentation des composés étudiés ainsi que quelques notions théoriques sur l'élasticité linéaire. Le second est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les méthodes de calcul utilisées pour l'étude des différentes propriétés des solides et à la fin de ce chapitre nous rappelons le formalisme de la méthode FP-LAPW utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description du code de calcul wien2k. Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétation. A la fin de ce mémoire nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Chapitre 1

Théorie de l'élasticité

1.1. Présentation des matériaux: PbX(X=S, Se, Te) et SnTe

Le monde qui nous entoure est principalement formé de corps solides: la terre qui nous porte, les matériaux de construction, les métaux, les «matières plastiques», etc. La conception de la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (semi-conducteurs, alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, ...) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie modernes.

Les solides sont beaucoup plus divers, dans leurs structures et dans leurs propriétés. Certains sont très durs, d'autres moins, certains sont légers, d'autres lourds, certains sont conducteurs de l'électricité, d'autres isolants. Comme le suggèrent ses différences les solides peuvent différer par leur structure (solides cristallins ou amorphes), ainsi que par leurs construction: solides atomiques, moléculaires, ioniques, métalliques.

La grande diversité de propriétés physiques ou mécaniques que l'on peut observer parmi les solides cristallins tient, pour une large part, à la nature des entités qui les constituent et à celle des forces de cohésion qui les unissent, parmi ces solides on s'intéresse aux composés ioniques à l'état solide.

Dans les solides ioniques la formation d'un ion à partir d'un atome s'accompagne d'une importante variation de volume. Une conséquence s'écoule; les valeurs des rayons ioniques jouent un rôle important dans la structure géométrique des cristaux ioniques (Tab. 1.2), le rapport entre le rayon des cations et celui des anions détermine la géométrie la plus favorable.

Rapport $\frac{r(\text{cation})}{r(\text{anion})}$	0.732	0.414	0.225	0.155
Indice de coordination	8	6	4	3
Disposition des voisins	cube	octaèdre	tétraèdre	triangle équilatéral

Tableau 1.1 : donnant les « fourchettes » des ions ioniques auxquelles correspondent quatre dispositions particulières des anions constituant l'environnement d'un cation.

1.1.1. Structures cristallines

Les composés ioniques à l'état solide peuvent avec une bonne approximation être décrits comme un assemblage d'ions positifs et négatifs. Ces ions sont alternés, de telle sorte que la neutralité électronique soit réalisée non seulement au niveau global mais au niveau « local »,

dans un volume aussi plus petit que possible; la cohésion du cristal est assurée par les forces électrostatiques.

Les composés binaires: sulfure de plomb (PbS), sélénure de plomb (PbSe), tellure de plomb (PbTe) et tellure d'étain (SnTe) offrent des exemples d'une telle situation. Ils se cristallisent suivant trois types:

1.1.1.1. Structure cristalline type NaCl (B1)

Dans les conditions normales de température et pression ($T \cong 300 K$, $p \cong 10^5 Pa$), les composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ se cristallisent dans la structure cubique type NaCl (B1: groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Le réseau de bravais est cubique à faces centrées; la base est formée d'un atome Pb et d'un atome Te séparés par une demi-diagonale (Figure 1.1).

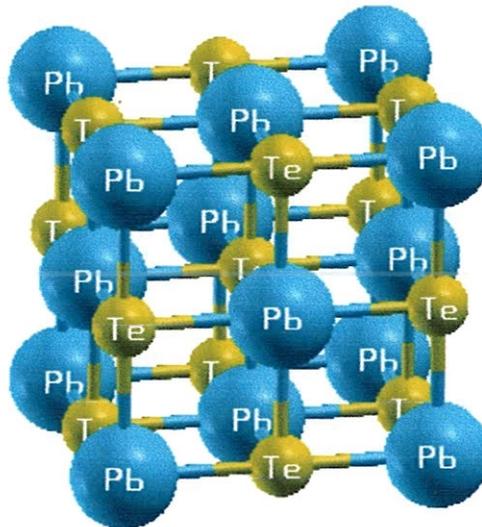


Figure 1.1: Structure cristalline des composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ Type NaCl : le réseau est c.f.c. et la base comporte un ion Na^+ en 000 et un ion Cl^- en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (PbTe montre un exemple).

On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ont les positions :

$$Pb : \quad 000 ; \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 ; \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$Te : \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} ; \quad 00 \frac{1}{2} ; \quad 0 \frac{1}{2} 0 ; \quad \frac{1}{2} 00$$

L'indice de coordination de Pb^+ (égal à celui de Te^- puisqu'il y a autant de cations que d'anions) est égal à 6. La disposition de chaque type d'ions est octaédrique (Tableau 1.1).

1.1.1.2. Structure orthorhombique

A basse pression, les composés PbX ($X=S$, Se et Te) se transforment dans la phase orthorhombique, mais dans des différents groupes d'espace [5]. A la pression de 2.2 et 4.5 GPa le sulfure de plomb et le sélénure de plomb adoptent respectivement la structure orthorhombique type TII (B33, groupe d'espace $Cmcm$) [6]. A la pression de 6 GPa le tellure de plomb se cristallise dans la structure orthorhombique de groupe d'espace différent qui est $Pnma$ (Fig.1.2) [9]. Par contre, à pression 1.8 GPa le tellure d'étain adopte la structure orthorhombique type GeS (B16, groupe d'espace $Pbnm$) [10,11].

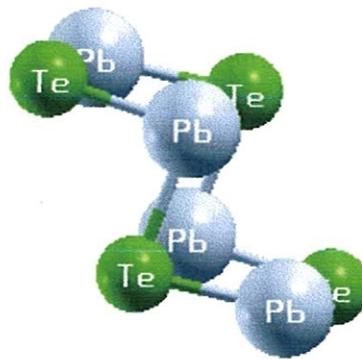


Figure 1.2 : Structure orthorhombique du composé $PbTe$: les paramètres de la maille sont $a=8.157$, $b=4.492$ et $c=6.294$ Å. Les positions des ions sont: $x(Pb) = 0.564$, $y(Pb) = 0.25$, $z(Pb) = -0.189$, $x(Te) = 0.821$, $y(Te) = 0.75$, $z(Te) = 0.868$

1.1.1.3. Structure cristalline type $CsCl$ (B2)

A des pressions suffisamment importantes: 22.5, 16, 13-16 et 25 GPa les composés PbX ($X=S$, Se et Te) et $SnTe$ se cristallisent respectivement dans la structure cubique type chlorure de césium $CsCl$ (B2, groupe d'espace: $Pm3m$) [5]. Le réseau de bravais est cubique simple (Fig.1.3), avec une molécule par maille élémentaire, les atomes étant placés aux positions de la structure cubique à corps centré:

$$Cs : 0 \ 0 \ 0$$

$$Cl : \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

L'indice de coordination de chaque ion est égal à 8.

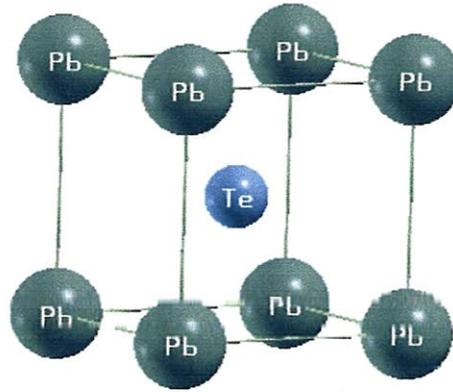


Figure 1.3 : Structure cristalline des composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ Type $CsCl$: le réseau est c.s. et la base comporte un ion Na^+ en 000 et un ion Cl^- en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. ($PbTe$ montre un exemple).

1.1.2. Configuration électronique

Les composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ sont des matériaux constitués de Plomb (Pb: Lead 'Plumbum du Latin') ou d'Etain (Sn: Tin) qui appartient au groupe IVA de la classification périodique et d'un chalcogénure du groupe VIA; soit le Soufre (S : Sulfur), le Sélénium (Se) ou le Tellure (Te: Tellurium) (tableau 1.2). Chaque élément du groupe VIA possède deux électrons non appariés sur la dernière couche, par contre ceux du groupe IVA en possèdent quatre. La configuration électronique de chaque élément ainsi que d'autres propriétés (importantes) figurent sur le tableau 1.3.

				16 <i>S</i> Soufre	
				34 <i>Se</i> Sélénium	
		50 <i>Sn</i> Etain		52 <i>Te</i> Tellure	
		82 <i>Pb</i> Plomb			

Tableau 1.2: les éléments formant les composés semi-conducteurs étudiés.

Elément	Configuration électronique	Numéro atomique	Rayon ionique (Å)
S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	16	1.84
Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	34	1.91
Te	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	52	2.11
Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	50	0.93 (+2)
Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	82	1.20 (+2)

Tableau 1.3: La configuration électronique des éléments S, Se, Te, Pb et Sn ainsi que d'autres propriétés

1.2. Théorie de l'élasticité

La mécanique des corps solide, assimilés à des milieux continus, fait l'objet de la théorie de l'élasticité [12]. Les équations fondamentales (de l'élasticité) ont été établies par Cauchy et Poisson dans les années 20 du XIX^e siècle; ce sont la loi de Hooke et la deuxième loi de Newton. Soumis à des forces, les corps solides se déforment; ils changent de forme et de volume.

1.2.1. Déformations

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

Pour la description de la déformation d'un corps [13], on procède comme suit: Supposons que trois vecteurs orthogonaux \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} de longueur unité soient liés au solide non déformé (Fig. 1.4). Après une petite déformation uniforme (chaque maille élémentaire du cristal subit la même déformation) du solide les axes ont changé d'orientation et de longueur. Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonction des anciens.

$$\begin{aligned}
 \vec{x}' &= (1 + \varepsilon_{xx})\vec{x} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\
 \vec{y}' &= \varepsilon_{yx}\vec{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\
 \vec{z}' &= \varepsilon_{zx}\vec{x} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{z}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

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

Soit un atome initialement en $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$. Sous la déformation (1.1) cet atome occupera la position $\vec{r}' = x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}'$. Le déplacement \vec{R} de la déformation est défini par:

$$\begin{aligned}\vec{R} &= \vec{r}' - \vec{r} \\ &= x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}).\end{aligned}\quad (1.2)$$

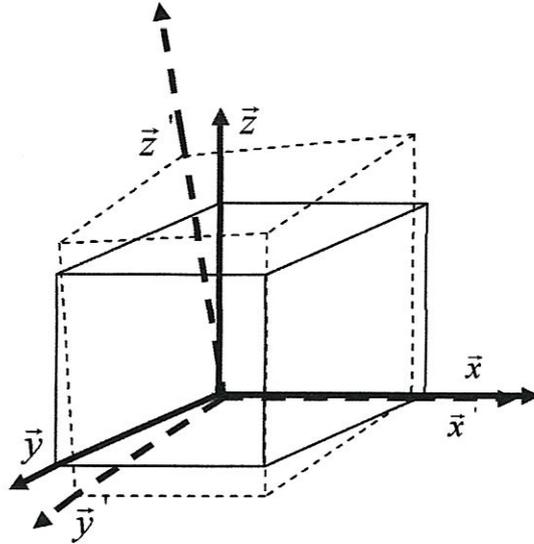


Figure 1.4: Axes de coordonnées permettant de décrire l'état de la déformation: les axes orthonormés de l'état initial (a) sont déformés dans l'état (b)

Soit d'après (1.1) :

$$\vec{R}(\vec{r}) = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\vec{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\vec{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\vec{z} \quad (1.3)$$

En introduisant u , v et w , nous obtenons la forme générale suivante:

$$\vec{R}(\vec{r}) = u(\vec{r})\vec{x} + v(\vec{r})\vec{y} + w(\vec{r})\vec{z} \quad (1.4)$$

Dans la mesure où la déformation n'est pas uniforme, on doit relier u , v , w aux déformations locales. Nous prenons l'origine de \vec{R} dans le voisinage de la zone qui nous intéresse. Un développement de R en série de Taylor avec $R(0) = 0$, et à partir des équations (1.3) et (1.4) on obtient :

$$\begin{aligned}x\varepsilon_{xx} &\cong x \frac{\partial u}{\partial x} & ; & \quad y\varepsilon_{yx} \cong y \frac{\partial u}{\partial y} & \quad ; & \quad z\varepsilon_{zx} \cong \frac{\partial u}{\partial z} \\ x\varepsilon_{xy} &\cong x \frac{\partial v}{\partial x} & ; & \quad y\varepsilon_{yy} \cong y \frac{\partial v}{\partial y} & \quad ; & \quad z\varepsilon_{zy} \cong \frac{\partial v}{\partial z}\end{aligned}\quad (1.5)$$

$$x\varepsilon_{xx} \cong x \frac{\partial w}{\partial x} \quad ; \quad y\varepsilon_{yy} \cong y \frac{\partial w}{\partial y} \quad ; \quad z\varepsilon_{zz} \cong \frac{\partial w}{\partial z}$$

où les dérivées sont indépendantes de l'origine choisie pour R. Au lieu des $\varepsilon_{\alpha\beta}$, on utilise habituellement les coefficients $e_{\alpha\beta}$. Nous définirons donc les trois premières composantes de déformation à partir de (1.5) par les relations:

$$\begin{aligned} e_{xx} &\equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \\ e_{yy} &\equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \\ e_{zz} &\equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \tag{1.6}$$

Les autres composantes e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} sont définies comme étant les variations des angles entre les axes, en utilisant (1.1) nous obtenons :

$$\begin{aligned} e_{xy} &\equiv \vec{x}' \cdot \vec{y}' \\ &= (1 + \varepsilon_{xx})\varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy}(1 + \varepsilon_{yy}) + \varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz} \\ &= \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yx} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz} \end{aligned} \tag{1.7}$$

En négligeant les termes du second ordre du type ε^2 et utilisant (1.5) on obtient :

$$\begin{aligned} e_{xy} &\equiv \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} &\equiv \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ e_{zx} &\equiv \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned} \tag{1.8}$$

Les six coefficients $e_{\alpha\beta}$ ($= e_{\beta\alpha}$) définissent complètement la déformation; ils sont sans dimension (des rapports de longueurs). En conclusion toute les déformations sont caractérisées par leurs composantes e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} . Pour simplifier la notation on définit (en élasticité) le tenseur des déformations d'ordre 2 noté \bar{e} , il est symétrique : $e_{ij} = e_{ji}$.

Notons que la dilatation δ associée à la déformation est négative dans le cas d'une pression hydrostatique. Le volume V avant la déformation vaut 1 par contre sa valeur après la déformation est $V' = \vec{x}' \cdot \vec{y}' \times \vec{z}'$. On utilisant (1.1) la dilatation est donc donnée par

$$\delta = \frac{V' - V}{V} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad (1.9)$$

où les termes du deuxième ordre ont été négligés.

1.2.2. Contraintes

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

Pour la description des contraintes, on considère un petit cube de matériau (Figure 1.5) situé à l'intérieur de l'objet soumis à des contraintes. Comme ce cube est lié à son environnement, le reste du corps matériel exerce sur ses faces des forces généralement

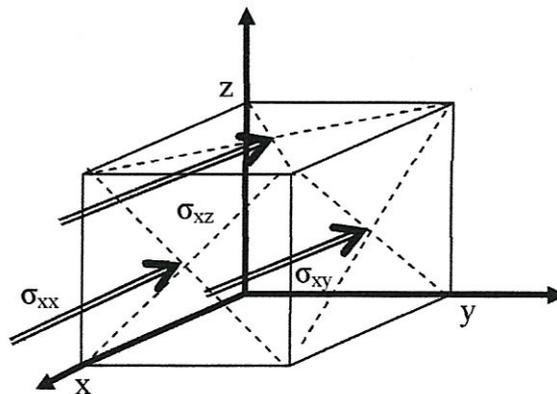


Figure 1.5: Cube sur lequel s'exerce une force

obliques par rapport aux axes de références. Telles que nous l'avons défini, la contrainte comporte 18 composantes (trois composantes sur chacune des six faces du cube). Il est évident que ce nombre se réduit à 9 composantes indépendantes : σ_{xx} , σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yx} , σ_{yy} , σ_{yz} , σ_{zx} , σ_{zy} , σ_{zz} ; où le premier indice indique la direction de la force et le second dénomme la normal au plan sur lequel s'applique la force. En appliquant à un cube élémentaire la condition que l'accélération angulaire soit nulle (cas statique) et donc que le

couple total soit nul; le nombre de composantes indépendantes se réduit encore à 6. On a donc :

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= \sigma_{yx} ; \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} ; \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy} .\end{aligned}\tag{1.10}$$

On conclut que la contrainte peut être caractérisée par les composantes indépendantes suivantes : σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{xz} .

De même qu'au paragraphe précédent on définit le tenseur des contraintes d'ordre 2 noté $\bar{\sigma}$, il est évident qu'il est aussi symétrique: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

1.2.3. Constantes élastiques

1.2.3.1. Loi de Hooke

La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke (1635-1702), par la phrase en latin : *ut tensio sic vis* (en 1678 ; expériences datant de 1675) ce qui signifie « telle extension, telle force ». De sa loi deux aspects sont importants : la linéarité et l'élasticité. Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial. L'élasticité a une limite, qui est indépendante de la notion de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire; donc proportionnelle et réversible. Le fait que l'on est en faible déformation, on peut faire une approximation de la loi réelle (développement au premier ordre). Il s'agit en fait d'approcher le potentiel interatomique par une parabole.

1.2.3.2. Constantes élastiques (coefficients d'élasticité)

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

$$\bar{e} = \tilde{S} \bar{\sigma}\tag{1.11}$$

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

$$\bar{\sigma} = \tilde{C} \bar{e}\tag{1.12}$$

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

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} \quad (1.13).$$

Les coefficients C_{ijkl} (les éléments définissant le tenseur \tilde{C}) sont les constantes élastiques (modules d'élasticités) du système de dimension $F.L^{-2}$. Ils sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes les contraintes aux déformations.

L'équation (1.12) constitutive définit une loi de comportement traduisant la réponse linéaire d'un matériau sous contrainte. Elle définit la loi de Hooke généralisée à trois dimensions.

1.2.3.3. Propriétés élastiques des cristaux

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

$$E = \frac{1}{2} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (1.14)$$

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

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\partial E}{\partial e_{ij}} \\ &= c_{ijkl} e_{kl} \end{aligned} \quad (1.15)$$

On vérifie que:

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \quad (1.16)$$

1.2.3.4. Symétrie du tenseur des constantes élastiques

Le comportement élastique d'un solide peut par conséquent être caractérisé par 81 coefficients élastiques (le nombre de combinaisons possibles de quatre indices i, j, k et l).

La symétrie du tenseur des déformations ($e_{kl} = e_{lk}$) et du tenseur des contraintes ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) permet de réduire le nombre des constantes d'élasticité indépendantes à 36.

Dans le souci de la simplification de l'écriture tensorielle, on utilise la notation abrégée de Voigt pour les indices, définie par la règle suivante:

$$\begin{array}{ll}
 ij & \rightarrow n \\
 xx & \rightarrow 1 \\
 yy & \rightarrow 2 \\
 zz & \rightarrow 3 \\
 yz \ \& \ zy & \rightarrow 4 \\
 xz \ \& \ zx & \rightarrow 5 \\
 xy \ \& \ yx & \rightarrow 6
 \end{array} \tag{1.17}$$

Ces définitions entraînent une nouvelle définition des coefficients élastiques, qui n'ont plus que deux indices et sont rangés dans le tableau 6×6 . On note qu'il faut bien faire attention : on a simplifié la notation, mais on a masqué la nature tensorielle. Par exemple, le tenseur d'ordre quatre est déguisé sous forme de tableau à deux entrées (c_{ij}). La présence de symétries particulières au sein de chaque maille permet de réduire le nombre de constantes élastiques indépendantes et d'ajouter de nouveaux liens entre les diverses composantes du tenseur C_{ijkl} . Ainsi, le nombre des constantes d'élasticité d'un solide dans le cas le plus générale (anisotrope) est réduit à 21.

A cet effet le nombre des constantes d'élasticité indépendantes [12.14] pour les classes des divers systèmes est illustré dans le Tableau 1.4.

Système cristallin.	nbre des c_{ij}	constantes élastiques indépendants
Triclinique	21	$c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}, c_{12}, c_{13}, c_{23}, c_{14}, c_{24}, c_{34}, c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{45}, c_{16}, c_{26}, c_{36}, c_{46}, c_{56}$.
Monoclinique	13	$c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}, c_{12}, c_{13}, c_{23}, c_{45}, c_{26}, c_{36}, c_{56}$.
Orthorhombique	9	$c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}, c_{12}, c_{13}, c_{23}$
Tétraгонаl (C_4, S_4, C_{4h})	7	$c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{66}, c_{12}, c_{13}, c_{16}$.
($C_{4v}, D_{2d}, D_4, D_{4h}$)	6	$c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{66}, c_{12}, c_{13}$.
Rhomboédrique (C_3, S_6)	7	$c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{12}, c_{13}, c_{14}, c_{15}$.
(C_{3v}, D_3, D_{3d})	6	$c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{12}, c_{13}, c_{14}$.
Hexagonal	5	$c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}, c_{16}$.
Cubique	3	c_{11}, c_{12}, c_{44} .

Tableau 1.4: les constantes élastiques indépendantes pour chaque classe cristalline.

1.2.3.5. Applications aux symétries cubiques

(i) Pression hydrostatique :

Dans une enclume diamant, on peut appliquer des pressions de l'ordre de plusieurs dizaines de GPa. Chaque face du solide est soumise à la pression p , qui impose une force normale à la surface : le tenseur des contraintes a toutes ses composantes non-diagonales nulles, et ses composantes diagonales égales $-p$

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} \quad (1.18)$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker

Le tenseur de déformation se calcule à partir des coefficients élastiques : on trouve

$$e_{ij} = \frac{-p \delta_{ij}}{c_{11} + 2c_{12}} \quad (1.19)$$

(ii) Contrainte tétraгонаle:

Considérons le cas où les deux faces opposées (001) et $(00\bar{1})$ sont soumises à une force perpendiculaire aux faces, les autres faces étant libres. L'axe de la contrainte est donc un axe d'ordre 4 (d'où le terme tétraгонаl). L'application d'une telle contrainte uniaxiale (qui n'est pas facile sur le plan expérimental), est un moyen d'étude des propriétés élastiques des

matériaux, et en particulier du couplage entre les propriétés électroniques et élastiques (déplacement des niveaux d'énergie des électrons lorsque le cristal est déformé). La seule composante non-nulle du tenseur de contrainte est $\sigma_{zz} = -p$, où p est la force appliquée par unité de surface. On vérifie que:

$$e_{xy} = e_{yz} = e_{zx} = 0 \quad (1.20)$$

$$e_{xx} = e_{yy} = \frac{c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} p \quad (1.21)$$

$$e_{zz} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} p \quad (1.22)$$

(iii) Contrainte trigonale:

On peut traiter de la même façon le cas d'une contrainte uniaxiale appliquée suivant un axe d'ordre trois, c'est-à-dire sur une face (111).

Le tenseur de contrainte est obtenu à partir du précédent, en effectuant une rotation qui amène l'axe de la contrainte suivant la direction [111]. La matrice de changement de base est:

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & -2/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Le tenseur de contrainte devient:

$$-\begin{pmatrix} p/3 & p/3 & p/3 \\ p/3 & p/3 & p/3 \\ p/3 & p/3 & p/3 \end{pmatrix}$$

En utilisant les symétries évidentes, on trouve:

$$e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = -\frac{-p}{3(c_{11} + 2c_{12})} \quad (1.23)$$

$$e_{xy} = e_{yz} = e_{zx} = -p/6c_{44} \quad (1.24)$$

Un matériau isotrope, pour lequel les contraintes trigonales et tétragonales sont équivalentes, est caractérisé par la relation : $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$.

On verra plus loin (Chapitre 3) que les semi-conducteurs à structure NaCl ou CsCl, sont loin d'être isotrope; ils vérifient: $C_{11} - C_{12} \gg 2C_{44}$

1.3. Effet de la pression et transition de phase

1.3.1. Effet de la pression

Lorsqu'un matériau, tel que les alliages binaires, est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier son comportement sous l'effet des perturbations extérieures tels que la pression, la température, le champ électrique et le champ magnétique etc. Parmi ces perturbations, le paramètre pression dont on s'y intéresse est d'un grand intérêt

La pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides. Elle peut induire des variations structurales continues sans augmenter l'agitation thermique et présente donc des avantages par rapport aux paramètres température. L'effet de la pression se manifeste par la réduction du volume. Cela se fait par: diminution des distances interatomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres, transitions structurales avec dans de nombreux cas une augmentation de la coordinance des cations et une modification de la nature des liaisons chimiques. Les propriétés physiques du matériau comprimé se modifient en fonction des variations de la structure cristalline.

Il est donc important de connaître l'effet de la pression hydrostatique sur la variation des constantes élastiques. Ces derniers sont caractéristiques du nouveau matériau semi-conducteur. Ainsi plusieurs informations peuvent être déduite.

1.3.2. Transition de phase d'un cristal

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline à été originellement formulé M. Born et K. Huang, qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances de la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (critère de Born).

Au dessous d'une valeur critique de pression, un matériau se comporte d'une manière élastique; on dit qu'il satisfait les critères élastiques généralisés de stabilité. Pour un cristal cubique sous pression P ses critères sont [15,16]: $(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0$; $(C_{44} - P) > 0$; $(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0$; où chaque constante élastique représente une mesure de la rigidité pour un type particulier de déformation de la maille unitaire. Au-delà de cette valeur, le matériau subit une transition de phase qui implique un changement des dispositions spatiales des atomes ou groupes d'atomes dans la maille cristalline. La variation de volume conduit alors à

une relaxation qui n'est pas élastique. Cependant, dans le cas où on approche la transition de phase, on peut « figer » artificiellement une structure cristalline dans son état et imposer le volume [16].

1.4. Propagation des ondes élastiques dans les cristaux cubiques

La propagation d'une onde acoustique dans un milieu matériel est due à un déplacement de matière au sein de ce dernier. Suite à ce déplacement de matière, on distingue deux types d'ondes fondamentales, les ondes longitudinales (ondes de compression) et les ondes transversales (ondes de cisaillement), la description de ces deux types d'ondes est basée sur la 2^{ème} loi de Newton.

1.4.1. Équations du mouvement pour les composantes (u, v, w) du déplacement d'un élément de volume infinitésimal

La contrainte résultante dans la direction x est la somme des deux contraintes $X_x(x + \Delta x)$ et $-X_x$ s'exerçant sur les deux faces opposées (fig.1.5).

On utilisant un développement de Taylor on obtient:

$$X_x(x + \Delta x) = X_x + \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} \right) \Delta x \quad (1.26)$$

La force résultante en x due à X_x est alors:

$$F(X_x) = \left[\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} \right) \Delta x \right] \Delta y \Delta z \quad (1.27)$$

Et en tenant compte aussi des contributions provenant des composantes X_y et X_z ; on obtient des expressions analogues à (1.27), La force résultante en x est donc:

$$F_x = \left[\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial X_y}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \right] \Delta x \Delta y \Delta z \quad (1.28)$$

Soit un déplacement $R(u, v, w)$; selon la 2^e loi de Newton, la première équation de mouvement est:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad (1.29)$$

où $\rho \Delta v$ (le terme Δv est simplifiable) est la masse de l'élément de volume et, $\partial^2 u / \partial t^2$ est l'accélération pour la composante u du déplacement R. Les équations de mouvement pour les composantes v et w sont de même forme.

1.4.2. Ondes élastiques dans les cristaux cubiques

Considérons un élément de volume Δv d'un cristal cubique de masse volumique ρ , soumis à l'action de contraintes. De la relation (1.13), l'équation de la composante u dans la direction x est:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right) \quad (1.30)$$

où les directions x , y et z sont parallèles aux arêtes du cube.

En utilisant les équations (1.6) et (1.8) des composantes de la déformation, on obtient

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 e_{xx}}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 e_{xx}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (1.31.a)$$

où u , v et w sont les composantes du déplacement \mathbf{R} défini par l'équation (1.4).

Les équations correspondantes pour les autres composantes v (selon y) et w (selon z) sont :

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right) \quad (1.31.b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right) \quad (1.31.c)$$

On cherche les solutions particulières de ces équations pour des ondes se propageant dans les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$:

1.4.2.1. Onde élastique se propageant suivant $[100]$

(i) Onde longitudinale (vibration selon x):

$$u = u_0 \exp[i(Kx - \omega t)],$$

où $\omega = 2\pi\nu$; $K = 2\pi/\lambda$.

La relation de dispersion de l'onde est $\omega^2 \rho = c_{11} K^2$,

Sa vitesse $v_s = \nu \lambda = \omega/K = (c_{11}/\rho)^{1/2}$.

(ii) Onde transversale:

vibration selon y :

$$v = v_0 \exp[i(Kx - \omega t)],$$

et vibration selon z :

$$w = w_0 \exp[i(Kx - \omega t)].$$

La relation de dispersion de l'onde $\omega^2 \rho = c_{44} K^2$,

la vitesse de l'onde $v_s = \nu \lambda = \omega/K = (c_{44}/\rho)^{1/2}$

1.4.2.2. Onde élastique se propageant dans la direction [110]

(i) Onde transversale (vibration selon z):

$$w = w_0 \exp \left[i \left(K_x x + K_y y - \omega t \right) \right] \text{ où } K_x^2 + K_y^2 = K^2$$

La relation de dispersion de l'onde $\omega^2 \rho = c_{44} K^2$,

La vitesse de l'onde transversale $v_s = \nu \lambda = \omega / K = (c_{44} / \rho)^{1/2}$.

(ii) Onde se propageant dans le plan xy (vibration dans le plan xy):

$$u = u_0 \exp \left[i \left(K_x x + K_y y - \omega t \right) \right]$$

$$v = v_0 \exp \left[i \left(K_x x + K_y y - \omega t \right) \right]$$

On obtient 2 solutions du système d'équations homogène en u et v.

La première relation de dispersion de l'onde est $\omega^2 \rho = 1/2 (c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) K^2$,

donc $v_s = \omega / K = [(c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) / 2\rho]^{1/2}$

la seconde relation de dispersion de l'onde est $\omega^2 \rho = 1/2 (c_{11} - c_{12}) K^2$,

et $v_s = \omega / K = [(c_{11} - c_{12}) / 2\rho]^{1/2}$.

1.4.2.3. Onde élastique se propageant dans la direction [111]:

Une onde longitudinale et deux ondes transversales dégénérées

Vitesse des ondes:

Onde longitudinale

$$v_L = [1/3 (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}) / \rho]^{1/2}$$

Onde transverse

$$v_T = [1/3 (c_{11} - 2c_{12} + c_{44}) / \rho]^{1/2}$$

1.4.2.4. Cas général

En se limitant à la propagation dans une direction quelconque dans les plans (100), (110) et (111) : Trois ondes élastiques (acoustiques) peuvent se propager dans le diamant (cristal cubique).

(i) Une onde longitudinale vibrant dans la direction de propagation, elle est caractérisée par un déplacement des particules parallèlement à cette direction de propagation, c'est à dire par une polarisation colinéaire au vecteur d'onde. Le passage d'une onde longitudinale plane entraîne une variation de la distance entre les plans parallèles contenant les particules. L'onde apparaît à un instant donné, comme une succession de compressions et de dilatations.

(ii) Deux ondes transverses vibrant transversalement par rapport à la direction de propagation. Le déplacement des particules s'effectue perpendiculairement au vecteur d'onde. Le glissement des plans parallèles ne donne lieu à aucune variation de volume. Les particules

oscillent de part et d'autre de la droite sur laquelle elles sont situées en l'absence d'onde. Les plans perpendiculaires au vecteur d'onde glissent les uns par rapport aux autres en conservant leurs distances.

Ces deux types d'ondes existent uniquement dans les milieux isotropes. On remarque que leurs vitesses varient en fonction de la direction de propagation dans le cristal, dans la direction de certains axes cristallins, les ondes transversales sont dégénérées et ont des vitesses identiques.

Chapitre 2

Notions théoriques et méthodes de calculs

2.1. Equation de Schrödinger à un électron

2.1.1. Introduction

Les solides sont une association de particules élémentaires du point de vue microscopique: les ions et les électrons [17]. Entre ces particules, il existe plusieurs formes d'interactions; répulsion entre électrons-électrons, attraction entre électrons-ions et répulsion entre ions-ions.

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. La mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique.

Un des problèmes soulevés par le traitement quantique (et par là même, mathématique) de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et par son cortège électronique. En effet, cet ensemble, pour être très exactement décrit, impose la résolution d'une équation de Schrodinger écrite avec un hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés - ioniques- et -électroniques-.

2.1.2. Hamiltonien complet du cristal

La description quantique non relativiste (i.e. traitement non relativiste de l'énergie cinétique) d'un système cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute, nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

Le traitement de ce 'problème à plusieurs corps' en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_T \Phi(\{R_I\}, \{r_i\}, t) = i\hbar \frac{\partial \Phi(\{R_I\}, \{r_i\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Dans laquelle:

- H_T représente l'hamiltonien total à plusieurs corps.
- la fonction d'onde $\Phi(\{R_I\}, \{r_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires, électroniques et du temps.
- $\{R_I\}$ et $\{r_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite.

Dans un grand nombre de cas (i.e. cas des processus stationnaire), l'hamiltonien H_T n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions, l'une dépendant des coordonnées \vec{R} des noyaux et des coordonnées \vec{r} des électrons, l'autre dépendant uniquement du temps :

$$\Phi = \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \Theta(t). \quad (2.2)$$

Dans ce cas on est amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H_T \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}), \quad (2.3)$$

où E représente l'énergie totale du système décrit par $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$.

L'évolution temporelle de la fonction d'onde introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = e^{-\frac{1}{2} E t} \quad (2.4)$$

Ce terme ne joue aucun rôle dans les calculs des quantités physiques et n'est en général pas considéré. Autrement dit dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon (2.3).

Dans l'équation (2.3), l'hamiltonien total, H_T , associé à un système isolé possédant $(Z+1)N$ particules en interaction peut s'exprimer selon l'équation :

$$\begin{aligned} H_T &= T_T + V_T \\ H_T &= T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{mm} \end{aligned} \quad (2.5)$$

dans laquelle : $T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$: énergie cinétique des noyaux de masse M_n

$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2$: énergie cinétique des électrons de masse m

$V_{ne} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}$: interaction coulombienne attractive noyau-électron

$V_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$: interaction coulombienne répulsive électron-électron

$V_{mm} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$: interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.

Soit :

$$T_T = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.6)$$

Pour un système possédant N noyaux et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N + M)$ particules en interaction électromagnétique. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. En revanche les trois niveaux de simplification généralement utilisés sont:

- 1- l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation),
- 2- l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation) et
- 3- les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

2.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Il est évident que dès que l'on envisage de calculer les états électroniques d'un système, on se trouve face au problème posé par l'hamiltonien (2.6) qui contient à la fois les composantes nucléaires et électroniques. Donc l'équation (2.3) pose un problème insolvable (du fait du nombre de variables), et impose de ce fait une approche menant à un découplage effectif des problèmes nucléaires et électroniques.

C'est dans ce cadre qu'intervient l'approximation de Born-Oppenheimer [18, 19], dite aussi approximation adiabatique. Elle est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. C'est-à-dire ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux.

Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\varphi(\vec{R})$ et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\vec{r})$

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \varphi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixes : les noyaux sont « privés de leur statut dynamiques » et sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à $(N+M)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement

adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. En conséquence de cette double simplification, le nouveau hamiltonnien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer est :

$$H_T = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (+V_m = V_{ext} = C^{ste}), \quad (2.8)$$

Soit :

$$T_T = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \left(+ \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} = C^{ste} \right). \quad (2.9)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($T_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. L'hamiltonnien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (monoélectronique : T_e, V_{ne} et biélectronique : V_{ee}).

2.1.4. 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 générale dans une hypothèse de champ moyen (hypothèse d'électrons libres) 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 [20]. 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, orthogonales entre elles :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_N) \quad (2.10)$$

Chaque fonction d'onde (à une particule) est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron (on met encore $\psi = \phi$) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (2.11)$$

Dans (2.11) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(r)$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (2.11) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. Donc $V(r)$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau : V_{ne} (que l'on note $V_{ext}(r)$ ou $V_{nuc}(r)$) et de l'action des autres électrons. Dans l'approximation de Hartree on a considéré que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ (ou $V_c(r)$) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (2.12)$$

En fin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) \quad (2.13)$$

Cependant l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.14)$$

Dans cette théorie de champ moyen, le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Plus tard Hartree-Fock [21] ont montré que la fonction d'onde (2.14) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater [22] des fonctions mono électronique, qui est antisymétrique par rapport à l'échange :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi(x_1) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

où $\psi_j(x) = \phi_j(r_j) \chi(\xi_j)$ avec ξ_j la variable de spin, et les fonctions de spin sont orthonormées;

$$\sum_{\xi_i, \xi_j} \chi^*(\xi_i) \chi(\xi_j) = \delta(\xi_i, \xi_j).$$

Cette approximation, est une généralisation de celle de Hartree. Elle tient compte du principe de Pauli qui apparaît naturellement par l'introduction des fonctions de spin dans la fonction d'onde qui devrait être antisymétrique. Dans l'approximation de Hartree-Fock la fonction d'onde multiélectronique est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions monoélectroniques ψ_i .

Les équations de Hartree-Fock (2.15) diffèrent de celles de Hartree (2.14) par le terme $V_{exch}(r)\psi_i(r)$ dit d'échange. On impose à la fonction d'onde d'être normalisée. L'expression d'énergie est donnée comme la moyenne de l'hamiltonien dans l'état Ψ

$$E_e = \sum_j \varphi_j(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V_C(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_H + E_X \quad (2.16)$$

où
$$E_H = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (2.17)$$

et
$$E_X = -\frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (2.18)$$

Le principe variationnel permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock qui s'écrivent comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_j(r) + (V_C(r) + V_H(r) + V_X^j(r)) \varphi_j(r) = \varepsilon_j \varphi_j(r) ; \quad (2.19)$$

où V_C est l'énergie potentielle d'interaction entre l'électron j et les ions du système,

V_H est l'énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel créé par tous les autres électrons:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\varphi_i^*(r') \varphi_i(r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (2.20)$$

et V_X^j le potentiel d'échange:

$$V_X^j(r) = e^2 \int \frac{n_j^*(r, r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (2.21)$$

avec la densité d'échange définie par

$$n_j^*(r, r') = -\frac{\sum_i \delta(\zeta_i, \zeta_j) \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \varphi_j^*(r') \varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r')} \quad (2.22)$$

L'énergie totale peut être écrite en fonction des valeurs propres des équations de Hartree-Fock comme suit:

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (2.23)$$

Dans la méthode de Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Elle tient compte de l'énergie d'échange, mais ignore la corrélation existante entre les électrons. L'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.2.1. Introduction

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory), les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ (ou de la densité de spin $\rho_\sigma(\vec{r})$).

Thomas [23], et Fermi [24] sont les premiers à avoir proposé une théorie qui va dans ce sens, mais s'est avérée défailante sur de nombreux points. Plus tard Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et ont proposé une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité.

2.2.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degré de liberté de $3M$ (ou M représente le nombre d'électrons du système -ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin-), au degré de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions (i.e. 3).

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [25]:

(i) En partant du constat que l'énergie totale E du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit

$$E = E(\rho), \quad (2.24)$$

Hohenberg-Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie

$$E[\rho_0] = \min E[\rho]. \quad (2.25)$$

Pour les systèmes magnétiques, la notion de spin polarisé est introduite au niveau de la forme totale de l'énergie. Donc, elle devient une fonctionnelle des deux densités du spin de l'électron, haut et bas ($\rho \uparrow, \rho \downarrow$):

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow). \quad (2.26)$$

(ii) Ils ont montrés aussi que l'énergie totale pour un solide est donnée par:

$$E(\rho) = T(\rho) + \int V_{ext} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r') dr dr'}{|r-r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (2.27)$$

avec :

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.28)$$

où V_{ext} est le potentiel crée par les noyaux,

$E_{Ne}(\rho)$ l'énergie d'attraction électrons-noyaux,

$T(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons

$E_{ee}(\rho)$ est l'énergie de répulsion des électrons et

$E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation dont l'expression exacte n'est pas connue.

2.2.3. Les équations de Kohn-Sham

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $\rho(\vec{r})$, suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriété à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximation qui correspondent aux équation de Kohn-Sham [26] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [25]. Kohn-Sham [26] ont écrit la densité électronique comme une somme des densités à une particule, et ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la résolution auto compatible (self-consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn-Sham, qui sont données par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.29)$$

où le potentiel de Hartree-Fock et le potentiel d'échange et de corrélation sont respectivement écrits :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (2.30)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.31)$$

et V_{ion} est le potentiel ionique qui est une fonction locale réelle de r .

L'énergie totale peut être déduite directement de la solution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'expression algébrique suivante :

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc} - \int V_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (2.32)$$

où la densité électronique s'écrit comme étant la somme des densités des particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{ioccup} |\psi_i|^2 \quad (2.33)$$

Les équations de Kohn-Sham ne sont pas directement utilisables car la dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, E_{xc} , sur la densité électronique n'est pas connue. Pour cette raison, il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} .

2.2.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) [25,26], il est supposé que la densité électronique peut être traité localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes:

- (i) les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r}
- (ii) la densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.34)$$

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

Il existe différentes paramétrisations de la LDA ; les plus utilisées sont celles de Kohn-Sham [26], Hedin et al. [27] et Perdew et al. [28], de plus cette énergie peut être décomposée en deux termes; le terme d'échange et le terme de corrélation.

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation). Cette approximation consiste à introduire les deux types de populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$; cela conduit à la reformulation de l'équation (2.34) de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r. \quad (2.35)$$

2.2.3.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r. C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé [29] (Generalized Gradient Approximation: GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f_{xc} qui dépend de la densité en r, et du gradient de la densité en r:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d^3r \quad (2.36)$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA. [28,29].

Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

2.2.4. La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (self consistent) illustré par l'organigramme de la figure 2.1. La simplicité des calculs est due à la résolution de ses équations pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ^{int} pour diagonaliser l'équation séculaire: $(H - \varepsilon_i S) = 0$. H représente la matrice hamiltonienne, et S est la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ^{out} est construite avec les vecteurs propre de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.33). Si les calculs ne coïncident pas, on mélange les deux densités ρ^{int} et ρ^{out} de la manière suivante :

$$\rho_{i+1}^{in} = (1-\alpha)\rho_i^{in} + \alpha\rho_i^{out} \quad (2.37)$$

ou i est la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage.

La procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

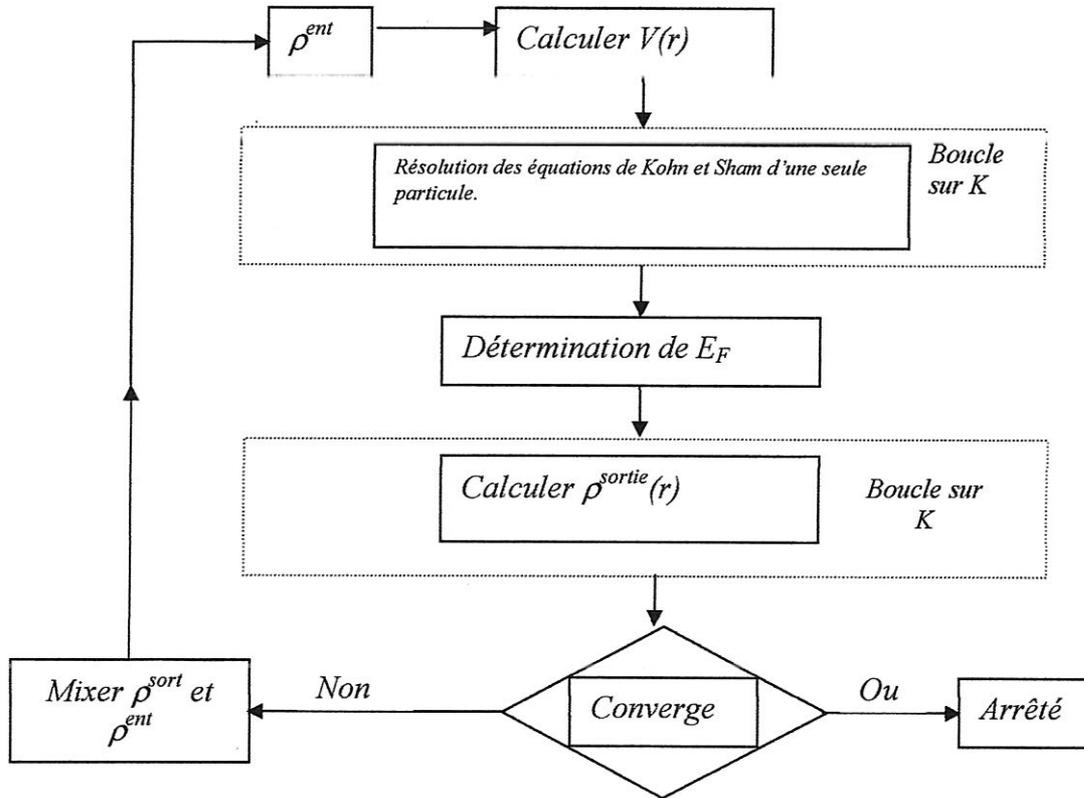


Figure 2.1: Diagramme de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.3. Les méthodes de calculs

2.3.1. Introduction

Plusieurs méthodes de calcul de structures électronique existent (FP-LAPW, LMTO, PW/PP, ...). Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn-Sham de façon auto cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham. Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être prise en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considéré. La forme du potentiel peut être plus au moins précise, allant de la considération des pseudopotentiels, à des potentiels de type *Muffin-tin* entre autres. Des différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et de corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base

utilisée pour représenter les orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham, avec laquelle une méthode est définie de manière générale.

Les critères qualifiant une base sont son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans:

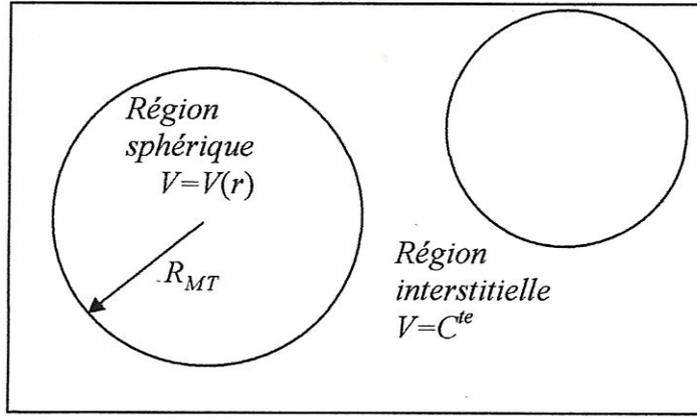
- le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence,
- le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux),
- la difficulté à calculer les éléments de la matrice des différents opérateurs,
- la possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions de même type.

2.3.2. Potentiel muffin-tin et potentiel complet

Dans les solides, le potentiel a certaines caractéristiques; près des noyaux, le potentiel est dominé par une singularité de Coulomb sur une distance de l'ordre du rayon de Bohr ($a_0 = 0.52918\text{\AA}$) et ne s'écarte pas trop de la symétrie sphérique. Dans la région entre les atomes, le potentiel varie doucement et n'est jamais très profond. C'est à partir de ses considérations physiques et de leur applicabilité mathématiques, qu'a été mis au point l'approximation dite *muffin-tin* pour construire le potentiel.

Dans cette approximation, les noyaux atomiques sont inclus dans des sphères non-chevauchantes, appelés sphères atomiques, à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique. Dans la région entre les sphères atomiques, le potentiel est choisi constant si bien que le mouvement de l'électron est gouverné par l'équation de Schrödinger pour une particule libre dont les solutions sont bien connues.

La figure 2.2 illustre les effets de la *muffin-tin-isation* d'un potentiel complet. En plus de lisser le potentiel dans la zone interstitielle qui peut s'avérer assez vaste dans certains cas, un potentiel muffin-tin comprend des discontinuités aux bords des sphères atomiques ce qui peut représenter un sérieux inconvénient, au moins du point de vue mathématique. Dans les programmes de diffusion multiple, on a souvent recours à un facteur d'*overlap* entre les sphères pour diminuer le volume de la zone interstitielle.

Figure 2.2 : Le potentiel *muffin-tin*.

2.3.3. La méthode des ondes planes augmentées APW

J. C. Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [30]. Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{MT} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 2.2). Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_{MT} \\ \phi^{(2)}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} U_l(\varepsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2.38)$$

dans laquelle, R_{MT} représente le rayon de la sphère MT, Ω est le volume de la cellule élémentaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients de développement en harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

La fonction $U_l(\varepsilon, r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.39)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2.39) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cet orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [31].

La solution $U_l(\varepsilon, r)$ dépend de l'énergie ε de l'état considéré, comme paramètre, et comme il y a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (2.39) pour chaque valeur de ε et une seule conditions aux limites: les fonctions d'ondes doivent être régulières à l'origine des coordonnées. Donc il n'y'a aucune condition imposée au paramètre ε , et les coefficients A_{lm} sont aussi arbitraires.

La recherche des coefficients A_{lm} , se fait avec la condition de continuité des fonctions d'ondes à la limite des sphères MT. Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques; sachant que :

$$e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{g}|\vec{r}) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (2.40)$$

où $|\vec{k} + \vec{g}|$, $\phi_{\vec{g}}$ et $\theta_{\vec{g}}$ sont les coordonnées sphériques du vecteur $\vec{k} + \vec{g}$, $j_l(x)$ est la fonction de Bessel sphérique.

L'égalité des coefficients des harmoniques correspondantes dans le développement (2-40) et ceux de la deuxième équation de (2.38) pour $r = R_{MT}$ conduit à l'expression de A_{lm} suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_G C_G J_l(K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.41)$$

En substituant ces valeurs dans l'équation (2.38), on aura :

$$\phi_{\vec{g}}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{l,m} i^l \frac{j_l(|\vec{k} + \vec{g}|\vec{r}_s)}{U_l(\varepsilon, r_s)} U_l(\varepsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (2.42)$$

La solution (2.38) est appelée l'onde plane augmentée, et elle satisfait la condition de périodicité de Bloch.

A l'intérieur des sphères $\phi^{(2)}(r)$ représente des solutions de l'équation de Schrödinger, mais dans la région interstitielle $\phi^{(1)}(r)$ ne l'est pas. Par conséquent, la fonction $\phi_{\vec{g}}(\vec{r})$ ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier. Pour résoudre ce problème, la solution de l'équation de Schrödinger doit être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes augmentées $\phi_{\vec{g}}(\vec{r})$:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} b_{\vec{g}} \phi_{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

Les coefficients $b_{\bar{g}}$ sont déterminés de telle sorte que la fonction $\psi_k(\vec{r})$ doit satisfaire l'équation de Schrödinger. Dans le but de calculer l'énergie ε par la méthode variationnelle, on utilise les fonctions d'ondes (2.43). Suivant Slater, à partir du choix de la fonctionnelle Λ et des conditions de sa minimisation, on peut obtenir les valeurs propres de l'équation de Schrödinger:

$$\Lambda = \int_{\Omega_0} (L - \varepsilon \psi \psi^*) d\vec{r} \quad (2.44)$$

avec

$$L = \nabla \psi \nabla \psi^* + U \psi^* \psi \quad (2.45)$$

En substituant dans l'équation (2.48), on obtient une forme quadratique pour les coefficients $b_{\bar{g}}$, et par minimisation de la fonctionnelle Λ [$\delta\Lambda=0$], on arrive à un système d'équations linéaires homogène algébriquement :

$$\sum_{\bar{g}'} [L_{\bar{g}\bar{g}'} - \varepsilon S_{\bar{g}\bar{g}'}] b_{\bar{g}'} = 0 \quad (2.46)$$

La résolution de ce système, donne naissance à une équation séculaire qui est utilisée dans la détermination des valeurs propres de ε en fonction de vecteur k :

$$\det[L_{\bar{g}\bar{g}'} - \varepsilon S_{\bar{g}\bar{g}'}] = 0 \quad (2.47)$$

avec

$$L_{\bar{g}\bar{g}'} = \int_{\Omega_0} (\nabla \phi_{\bar{g}}^+ \phi_{\bar{g}'} + U \phi_{\bar{g}}^+ \phi_{\bar{g}'}) d\vec{r} \quad (2.48)$$

et

$$S_{\bar{g}\bar{g}'} = \int_{\Omega_0} \phi_{\bar{g}}^+ \phi_{\bar{g}'} d\vec{r} \quad (2.49)$$

Dans l'équation (2.38), l'intégration se fait sur le volume de la cellule unité Ω_0 , mais on peut le subdiviser en deux parties, l'intégration sur le volume des régions interstitielles $\Omega_0 - \Omega_{MT}$ et

l'intégration sur le volume des sphères $\Omega_{MT} = \frac{4}{3} \pi R_{MT}^3$.

L'intégrale sur le volume de la région interstitielle est :

$$\int_{\Omega_0 - \Omega_s} (\nabla \phi_{\bar{g}}^{(2)*} \nabla \phi_{\bar{g}'}^{(2)} - \varepsilon \phi_{\bar{g}}^{(2)*} \phi_{\bar{g}'}^{(2)}) dr = [(\bar{k} + \bar{g})(\bar{k} + \bar{g}') - \varepsilon] \left(\delta_{\bar{g}\bar{g}'} - \frac{4\pi r_{MT}^2}{\Omega_0} \frac{j_1(|g - g'| r_{MT})}{|g - g'|} \right) \quad (2.50)$$

Dans la région sphérique, on fait appel à la formule de Green qui permet le passage de l'intégrale sur le volume à l'intégrale sur la surface:

$$\int_{r_s} (\nabla\phi_{\vec{g}}^{(1)*}\nabla\phi_{\vec{g}'}^{(1)} + (U - \varepsilon)\phi_{\vec{g}}^{(1)*}\phi_{\vec{g}'}^{(1)})dr = \int_{\Omega_s} \phi_{\vec{g}}^{(1)*}(-\nabla^2 + U - \varepsilon)\phi_{\vec{g}'}^{(1)}d\vec{r} + \int_{\Sigma} \phi_{\vec{g}}^{(1)*}\nabla\phi_{\vec{g}'}^{(1)}dr \quad (2.51)$$

où Σ est la surface de la sphère.

En se basant sur l'équation (2.40) l'intégrale sur la surface peut être donnée sous la forme:

$$\frac{4\pi}{\Omega_0} r_{MT}^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}|r_{MT}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}'|r_{MT}) L_l(\varepsilon, r_{MT}) \quad (2.52)$$

où $P_l(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'})$ est le polynôme de *Legendre*, $\theta_{\vec{g}\vec{g}'}$ est l'angle entre le vecteur $(\vec{k} + \vec{g})$ et le vecteur $(\vec{k} + \vec{g}')$, et:

$$L_l(\varepsilon, r_s) = \left\{ \frac{d}{dr} \ln U_l(\varepsilon, r) \right\}_{r=r_s} \quad (2.53)$$

La sommation des équations (2.50) et (2.52) nous donne une expression simplifiée pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (2.47):

$$(L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) = [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \quad (2.54)$$

où

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} = \frac{4\pi}{\Omega_0} r_s^2 \left\{ \begin{aligned} & - [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \frac{j_l(|\vec{g} - \vec{g}'|r_s)}{|\vec{g} - \vec{g}'|} \\ & + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}|r_s) j_l(|\vec{k} + \vec{g}'|r_s) L_l(\varepsilon, r_s) \end{aligned} \right\} \quad (2.55)$$

dans les équations (2.54) et (2.55), le système d'équation (2.46) prend la forme :

$$[(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon] b_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 \quad (2.56)$$

Les fonctions d'onde peuvent être déterminées à partir du système d'équation linéaire homogène (2.56). En annulant le déterminant de cette équation, on obtient l'équation séculaire (2.47) :

$$\det \left| [(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \right| = 0 \quad (2.57)$$

l'équation (2.57) est utilisée pour déterminer le spectre des valeurs propres de l'énergie d'électron $\varepsilon(\vec{k})$. Afin de trouver $\varepsilon(\vec{k})$, on donne une valeur à \vec{k} , puis on calcule le déterminant séculaire pour une valeur de ε donnée, puis on fait varier ε pour obtenir la solution du déterminant séculaire. Les valeurs de ε trouvées pour les différentes valeurs de \vec{k} forment la relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$.

2.3.4. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisée (LMTO)

La méthode LMTO [31] est l'une des méthodes utilisées pour représenter numériquement le potentiel et la densité de charge pour des solides de symétrie périodique. Elle utilise une base minimale qui donne un rendement élevé et rend des calculs possibles pour une grande cellule unitaire. Ainsi qu'elle traite tous les éléments de la même manière de telle sorte que les matériaux d, f et les atomes ayant un grand nombre d'états de cœur peuvent être considérés. Cette méthode est très précise en raison du procédé d'augmentation qui donne à la fonction d'onde une forme correcte près du noyau.

Le principe de la méthode LMTO est basé sur l'approximation muffin-tin ; le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur des sphères muffin-tin, et constant dans la région interstitielle. Les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée dans la région sphérique, et des solutions de Laplace dans la région interstitielle.

A l'intérieur des sphères, le potentiel est donné par une combinaison linéaire des harmoniques du réseau :

$$V_\alpha = \sum_h V_{\alpha,h}(r) D_{\alpha,h}(\hat{r}) \quad (2.58)$$

où les fonctions $D_{\alpha,h}$ sont les harmoniques du réseau invariant sous les opérations du groupe ponctuel et α couvre toutes les sphères non équivalentes dans la cellule unité. Dans la région interstitielle le potentiel est donné par:

$$V_i(r) = \sum_G e^{iG \cdot r} V(G) \quad (2.59)$$

Les états de base sont définis par une somme de Bloch:

$$\psi_{\kappa,\alpha L} = \sum_R e^{i\kappa \cdot R} \phi_{\kappa,\alpha,L}(r - \rho_\alpha - R) \quad (2.60)$$

où L représente les nombres quantiques l et m, ρ_α est la position de la $\alpha^{\text{ème}}$ sphère dans la cellule unité.

Les orbitales muffin-tin Φ sont :

$$\Phi_{\kappa,\alpha,L}(r) = \begin{cases} [A\phi_{\kappa,\alpha,L}(r_\alpha) + B\phi_{\kappa,\alpha,L}^*(r_\alpha)] Y_L(\hat{r}) & (1) \\ [-\kappa^{l+1} n_l(\kappa r)] Y_L(\hat{r}) & (2) \\ \sum_{l'}^{\text{I max}} \sum_{m'} [C\phi_{\kappa,\beta,l'}(r_\beta) + D\phi_{\kappa,\beta,l'}^*(r_\beta)] Y_{L'}(\hat{r}) & (3) \end{cases} \quad (2.61)$$

La première fonction de l'équation 2.61 représente la $\alpha^{\text{ème}}$ sphère muffin-tin à $R=0$, la deuxième représente celle dans la région interstitielle et la troisième représente la fonction

dans les autres sphères. Les orbitales muffin-tin dans les sphères sont une combinaison linéaire des fonctions $\phi(r)$, solutions de l'équation semi-relativiste de Dirac, et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les coefficients A, B, C et D sont choisis de telle sorte que les états de base et leurs premières dérivées soient continus. Les Y_L sont les harmoniques sphériques, et $n_l(\kappa r)$ est la fonction de Neumann de l'énergie cinétique κ^2 .

2.4. La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

2.4.1. Introduction

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Anderson [31] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Wave) développée par Slater [30]. Cette dernière méthode souffre de plusieurs difficultés l'hors de l'application de l'approximation Muffin-tin:

(i) Si le paramètre E_l est fixe au lieu d'être variationnel cela entraîne un manque de liberté variationnel, comme les APW ne sont pas des solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère que pour $E = E_l$, et cela qui implique l'impossibilité d'obtenir toutes les énergies à un point fixe (k) à partir d'une seule diagonalisation.

(ii) Les $U_l(r)$ apparaissent dans le dénominateur des coefficients A_{lm} , cependant il y a des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère causant ainsi un découplage des ondes planes. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Afin de surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été faites, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW. Dans cette méthode la construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel.

2.4.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW [31], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivés $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (2.62)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $U_l^*(r)$ assurent, à la surface de la sphères MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Donc, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de bases de la méthode LAPW (LAPWs) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G+K)r] & r > R_{\text{MT}} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\text{MT}} \end{cases} \quad (2.63)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2.64)$$

Les coefficients B_{lm} sont déterminés de la même manière que celle utilisée pour obtenir les coefficients A_{lm} .

A l'intérieur des sphères les fonctions LAPW décrivent l'état du système mieux que les fonctions APW. Dans le cas où E_l diffère un petit peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, et on peut écrire:

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (2.65)$$

Mais avec cette procédure on perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode APW les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$.

La méthode LAPW dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-Tin: le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à **potentiel complet** sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. La méthode FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

2.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Avant de détailler la méthode FP-LAPW, on doit donner le rôle des énergies de linéarisation E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a déjà vu sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$.

Ceci indique que le meilleur choix de paramètre E_l doit être au centre de la bande où on veut obtenir de bon résultat. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant

l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Malheureusement, cette condition n'est pas toujours satisfaite; dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème et les calculs vont échouer (particulièrement pour les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides). Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire l . Si cette condition n'est pas satisfaite il y aura un composant des états de cœur étendus et contenus dans les fonctions d'ondes des états de valence, donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base LAPW et les états du cœur, et il apparaît ce qu'on appelle la bande fantôme (Ghost-band) dans le spectre de l'énergie. La meilleure solution à ce problème est d'utiliser un développement en orbitales locales [32], mais cette solution n'est pas disponible dans tous les codes. Une autre solution consiste à augmenter les rayons des sphères muffin-tin.

2.4.4. Détermination des fonctions de base

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

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

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

2.4.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions $U_{lm}(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel à symétrie sphérique et une énergie de linéarisation E_l , si on utilise les unités atomiques on aura :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (2.66)$$

où : $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$.

En appliquant la condition aux limites $rU_l(0) = 0$, la dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.67)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin:

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (2.68)$$

$U_l(r)$ est une solution de l'équation inhomogène (2.67) de la forme :

$$h_l\dot{U}_l - E\dot{U}_l = U_l \quad (2.69)$$

A partir de la condition de normalisation (2.68) il est évident que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (2.70)$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée:

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (2.71)$$

Cette équation peut être remplacée par:

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha)\dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha)\dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (2.72)$$

avec

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad \text{et} \quad \dot{U}_l \equiv \left(\frac{\partial U(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation est pour la détermination des les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement, et la fonction $U_l(r)$ peut être développée sou la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta\dot{U}_l(E) + \dots \quad (2.73)$$

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

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$$

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

1. Utiliser plusieurs fenêtres d'énergie, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appropriée à chaque état.
2. Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
3. Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées.

2.4.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode **FP-LAPW** les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle, puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [33].

Donc pour traiter les effets relativistes, les équations (2.68) et (2.69) doivent être remplacées par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (2.74)$$

où : c est la vitesse de la lumière, p est l'impulsion, m est la masse de l'électron et les deux matrices α et β sont données par :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.75)$$

où σ est la matrice de spin de Pauli.

Si les ψ 's sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (2.76)$$

où Φ et χ sont appelées respectivement la grande et la petite composante de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger conduit à:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (2.77)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (2.78)$$

A partir de ces deux équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1+\frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi+V\Phi=\varepsilon.\Phi. \quad (2.79)$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1+\frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right)^{-1}\approx 1-\frac{\varepsilon-V}{2mc^2} \quad (2.80)$$

avec

$$pV=Vp-i\hbar\nabla V \quad (2.81)$$

et

$$(\sigma.\nabla V)(\sigma.p)=(\sigma.\nabla p)+i\sigma[\nabla,p], \quad (2.82)$$

on obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1-\frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m}-V\right]\Phi-\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi)+\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V,p]\Phi)=\varepsilon\Phi \quad (2.83)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (2.83) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m}+V-\frac{p^4}{8m^3c^2}-\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi=\varepsilon\Phi \quad (2.84)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de *Schrödinger* non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [33] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbit. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

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

$$\psi_{nk}=\begin{bmatrix} g_k\chi_{k\mu} \\ -if_k\sigma_r\chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (2.85)$$

Et les fonction f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr}\equiv f'_k=\frac{1}{c}(V-E)g_k+\left(\frac{\kappa-1}{r}\right)f_k \quad (2.86)$$

$$\frac{dg_k}{dr}\equiv g'_k=-\frac{(\kappa+1)}{r}g_k+2Mcf_k \quad (2.87)$$

$$\text{où} \quad M=m+\frac{1}{2c^2}(E-V) \quad (2.88)$$

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

Le traitement des deux équations couplées (2.86) et (2.87) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} - \frac{l(l+1)}{r}g_{\kappa}\right] - V'g'_{\kappa}/4M^4c^2 + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r}V'g'_{\kappa}/4M^4c^2 = Eg_{\kappa} \quad (2.89)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de κ ($\kappa=l$ ou $\kappa=-(l+1)$) est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par *Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al.* [34]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc}g'_{\kappa} \quad (2.90)$$

qui donne, compte tenu de l'équation (2.87) :

$$f_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mcr}(\kappa+1)g_{\kappa} \quad (2.91)$$

à partir de l'équation (2.89), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_{κ} par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r}\phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E)\right]g_l \quad (2.92)$$

dans laquelle on a remplacé l'indice κ par l . Les équations (2.90) et (2.91) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (2.85) devient :

$$\psi_{k\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = -i^{g_l\chi_{k\mu}} \left(-\phi_l + \frac{(\kappa+1)}{2Mcr}g_l \right) \sigma_r \chi_{k\mu} \quad (2.93)$$

et l'équation (3.93) s'écrit avec les nombres quantiques lm :

$$\psi_{lms} = \frac{i^{g_ly_{lm}\chi_s}}{2Mc} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r}g_l\sigma.L)y_{lm}\chi_s \quad (2.94)$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (2.91) et (2.92) Louks [35] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_l = rg_l \\ Q_l = rC\phi_l \end{cases} \quad (2.95)$$

qui donne :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (2.96)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_l \quad (2.97)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2 \right]^{1/2} - 1 \right) \quad (2.98)$$

Le terme du spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2c^2} \right) (k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (2.97). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (2.99)$$

$$\dot{Q}_l = \frac{-1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (2.100)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (2.69) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste que la composante g_l et sa dérivée.

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

$$\langle lms | H | l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (2.101)$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l'm's' \rangle = \delta_{\mu'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^3r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (2.102)$$

avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (2.103)$$

et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (2.104)$$

En résumé, le deuxième terme dans l'équation (2.101) et (2.103) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique

indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait du utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

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

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères muffin-tin [36].

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (2.105)$$

avec $k_n \equiv k + K_n$

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (2.106)$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde, et K_n est un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

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

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (2.107)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.108)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (2.109)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (2.110)$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (2.111)$$

et, compte tenu de l'équation (2.22), les équations (2.108), (2.109), (2.110) et (2.111) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.112)$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n)] \quad (2.113)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (2.114)$$

$$b_l(k_n) = [U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n)] \quad (2.115)$$

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

La méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

2.4.5. Représentation de la densité de charge

L'utilisation de la symétrie du réseau est fructueuse dans la représentation de la densité de charge et du potentiel, et aide beaucoup à simplifier et réduire le temps de calcul. Dans la méthode LAPW on considère que la densité de charge:

- possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères ;
- possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.
- la densité est une quantité réelle ;
- est identique à l'intérieur des atomes équivalents.

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

2.4.5.1. Construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (*Star*) du vecteur d'onde en question [31].

Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r-t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m \exp[iR_m G.r] \quad (2.116)$$

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

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

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

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

De ce qui précède on tire les conclusions suivantes :

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

- Pour un réseau de haute symétrie on a plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes de l'étoile ont le même $|G|$, mais l'inverse n'est pas toujours juste.
- Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

Les étoiles sont aussi orthogonales:

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (2.117)$$

où Ω est le volume de la cellule élémentaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes dont le vecteur d'onde est inférieur ou égal à celui de la coupure G_{max} est construite dans l'espace réciproque. On examine tous les G_i , on les classe dans des listes selon leur longueur (sachant que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sous liste est divisée

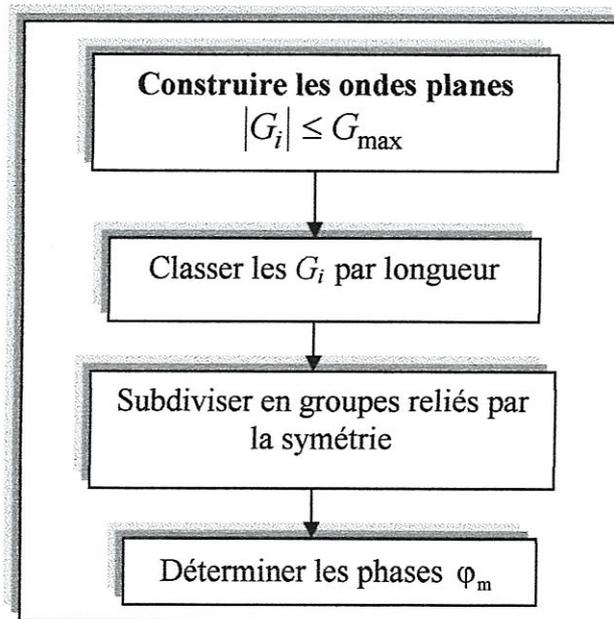


Figure 2.3 : Construction des étoiles.

en listes des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles ϕ_s . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (2.118)$$

Donc :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (2.119)$$

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

2.4.5.2. La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau K_v sont les harmoniques sphériques symétriques utilisées pour la représentation sphérique. Elles sont référencées au centre de la sphère en question, puisqu'elles sont construites en respectant la symétrie du site.

Les harmoniques du réseau s'expriment sous la forme :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (2.120)$$

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

Les coefficients $C_{v,m}^\alpha$ sont déterminés de telle sorte que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondant au site considéré et qu'elles soient orthogonales.

Les K_v sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.121)$$

α, β, γ : sont les angles d'Euler.

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

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

Les éléments de matrice D sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(\beta) e^{-im'\alpha} \quad (2.122)$$

avec :

$$d_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} [\cos \frac{\beta}{2}]^a [\sin \frac{\beta}{2}]^b \quad (2.123)$$

où :

$$a = 2l + m - m' - 2t \quad \text{et} \quad b = 2t + m' - m$$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur. Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphériques réelles et la sommation sur tous les R

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (2.124)$$

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

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale r_i , la même que celle des fonctions d'ondes. Pour une présentation exacte il faut utiliser un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement, on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \quad (2.125)$$

avec le dernier point de maille $r_{im} = R_a$. Un degré élevé de convergence est atteint avec $\delta x \approx 0.03$. L'utilisation de cette maille est particulièrement pratique pour l'intégration des équations différentielles.

2.4.6. Détermination des potentiels

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* [26], il faut faire un choix judicieux pour le potentiel effectif, qui comprend le terme coulombien $V_c(r)$ et le terme d'échange et corrélation. De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tous électrons (*Full-potential*):

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2.126)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin.

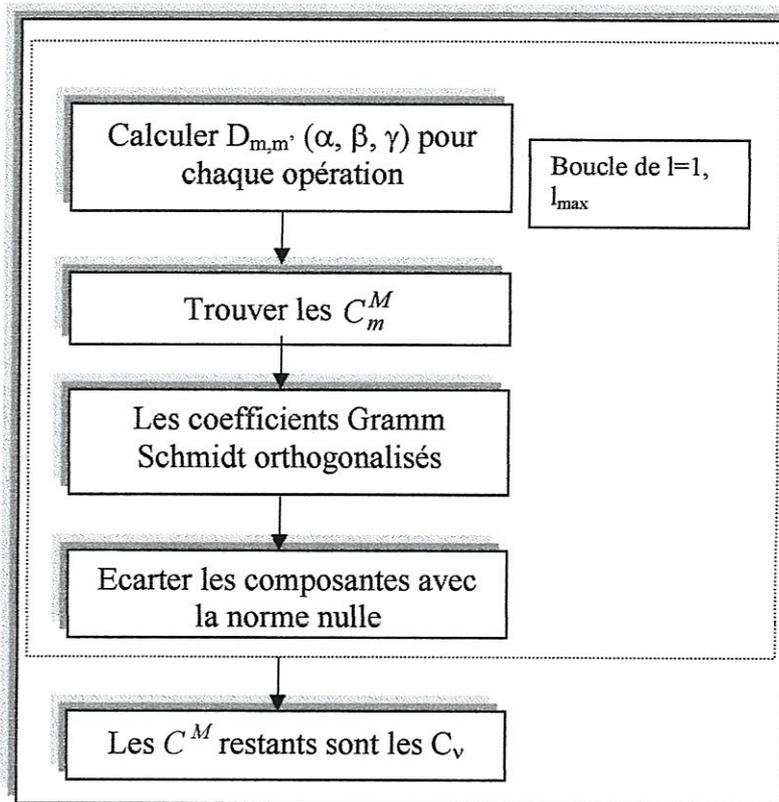


Figure 2.4 : La construction des harmoniques du réseau.

2.4.6.1. Résolution de l'équation de Poisson: (Le potentiel coulombien)

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de *Poisson* à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2.127)$$

La résolution de cette équation est uniquement possible que dans l'espace réciproque. Ainsi, la méthode de résolution dite de la Pseudo-charge [7,41metz] est basée sur les deux observations suivantes:

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

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de *Fourier*

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (2.128)$$

Les ondes planes e^{iGr} sont exprimées en termes des fonctions de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (2.129)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (2.130)$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (2.131)$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (2.132)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (2.133)$$

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

Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (2.134)$$

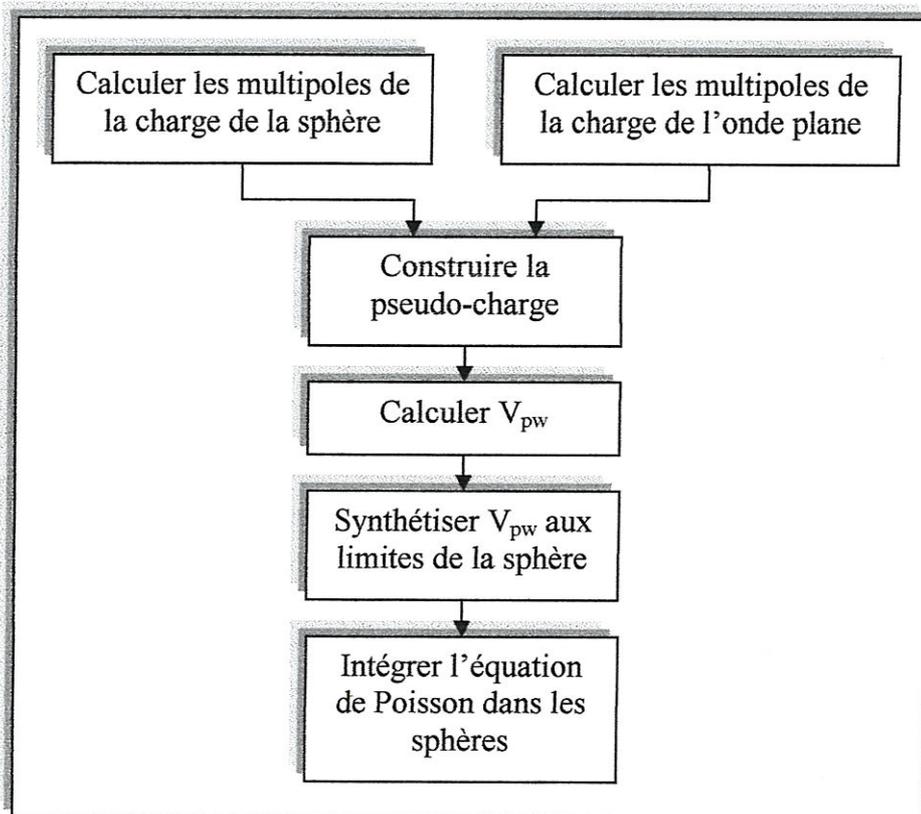


Figure 2.5 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rc} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (2.135)$$

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

2.3.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'équation de *Kohn-Sham* le potentiel effectif V_{eff} contient le terme du potentiel d'échange et corrélation. Au contraire du terme de coulomb ce terme va être calculé dans l'espace réel, puisqu'il est linéaire et diagonal dans cet espace.

Donc le problème revient à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel V_{xc} puis transformer à nouveau dans la représentation de LAPW. Cette procédure est illustrée dans la figure 2.6.

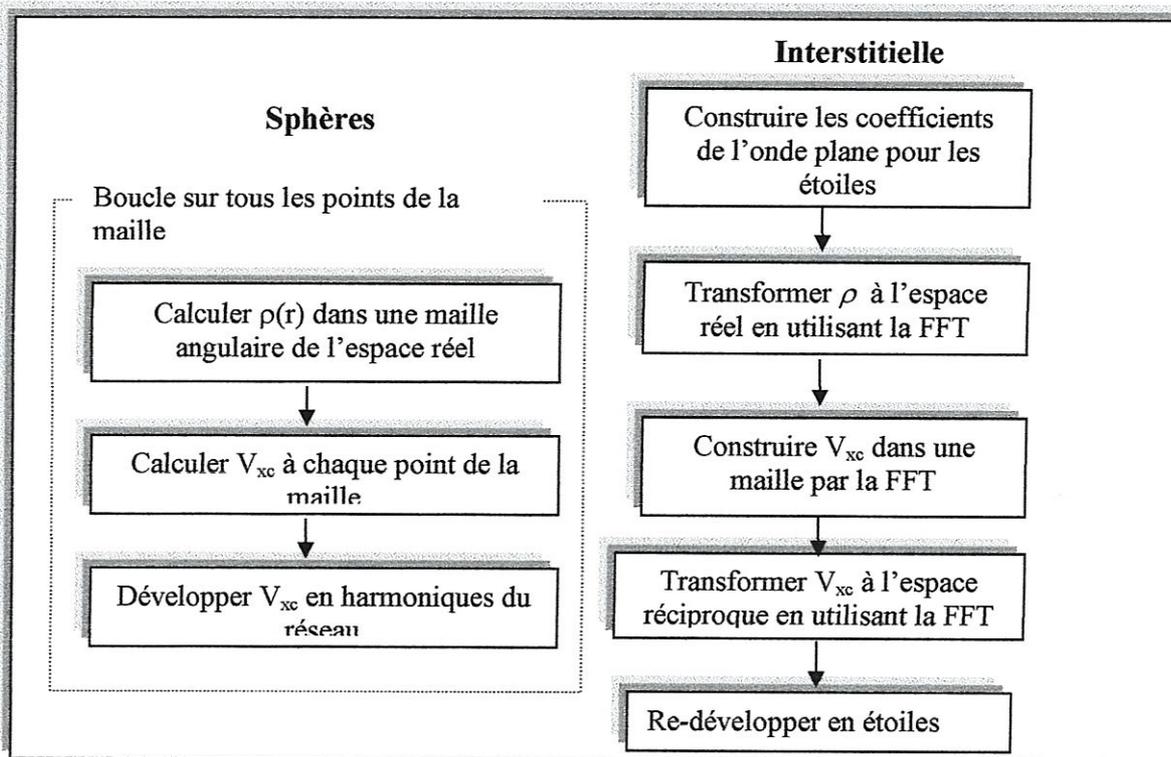


Figure 2.6 : Le potentiel d'échange et corrélation.

2.4.7. Les équations variationnelles

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

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (2.136)$$

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

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (2.137)$$

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

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (2.138)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (2.139)$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (2.140)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (2.141)$$

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

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

Pour profiter de l'opération de la symétrie d'inversion, on choisit l'origine de la maille primitive au centre d'inversion, cela simplifie beaucoup les calculs en rendant les matrices H et S des matrices réelles symétriques.

Donc en résumé on a trois termes qui contribuent aux éléments des matrices.

- (i) La contribution interstitielle;
- (ii) Les termes sphériques ;
- (iii) Les éléments de la matrice nom sphérique

2.4.8. Structure du code Wien2k

2.4.8.1. Introduction

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique de solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz (Vienna University of Technology, Austria). Le programme est écrit en FORTRAN 90 et fonctionne sous un environnement UNIX. Il travaille en unités atomique (les distances en Bohr; $1a_0=0.529177 \text{ \AA}$ et les énergies en Rydberg; $1\text{Ry}=13.6\text{eV}$).

Deux fichiers sont nécessaires pour commencer un calcul avec le code Wien2k :
 le premier (case.struct) contient l'information sur le réseau cristallin,
 le deuxième fichier (case.inst) contient la structure électronique des atomes.
 Ainsi le calcul se fait en trois étapes :

2.4.8.2. L'initialisation du calcul (*init_lapw*)

L'initialisation du calcul se fait successivement par les programmes suivants :

- Le programme **nn** : Il vérifie le non chevauchement des sphères muffin-tin et donne les distances des plus proches voisins.
- Le programme **lstart** : Il génère les densités atomiques et détermine comment les différents orbitales sont traitées dans les calculs de la structure de bande (LDA)
- Le programme **sgroup** : Il détermine le groupe d'espace de la structure donnée (définie).
- Le programme **symmetry** : Il génère les opérations de symétrie (à partir du dossier case.struct)
- Le programme **kgen** : Il génère les points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ)
- Le programme **dstart** : Il calcul la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques
 Ce programme donne aussi : les valeurs de lm de la représentation des harmoniques du réseau, le nombre des coefficients de Fourier utilisés dans la représentation de la densité de charge interstitielle.

2.4.8.3. Le cycle du calcul auto-cohérent (SCF)

Le cycle SCF comprend les programmes suivants:

- * LAPW0 : calcule le potentiel total à partir de la densité générée par DSTART.
- * LAPW1 : calcule les valeurs et les vecteurs propres.

- * LAPW2 : calcule la densité de charge de valence.
- * LCORE : génère les états de cœur.
- * MIXER : fait le mixage de la densité de charge calculée dans le cycle avec la densité de charge du cycle précédent suivant la procédure de Pratt (le mixage direct) ou Broyden-II (48).

2.4.8.4. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physique se fait à l'aide des programmes suivants :

- Optimize : donne l'énergie totale en fonction du volume (équation d'état de Murnaghan) à partir du quel on détermine le paramètre du réseau (en unités..), le module de compressibilité et sa dérivée.
- Tetra : calcule les densités d'état.
- Spaghetti : donne la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**
- Elast : calcul les propriétés élastiques.

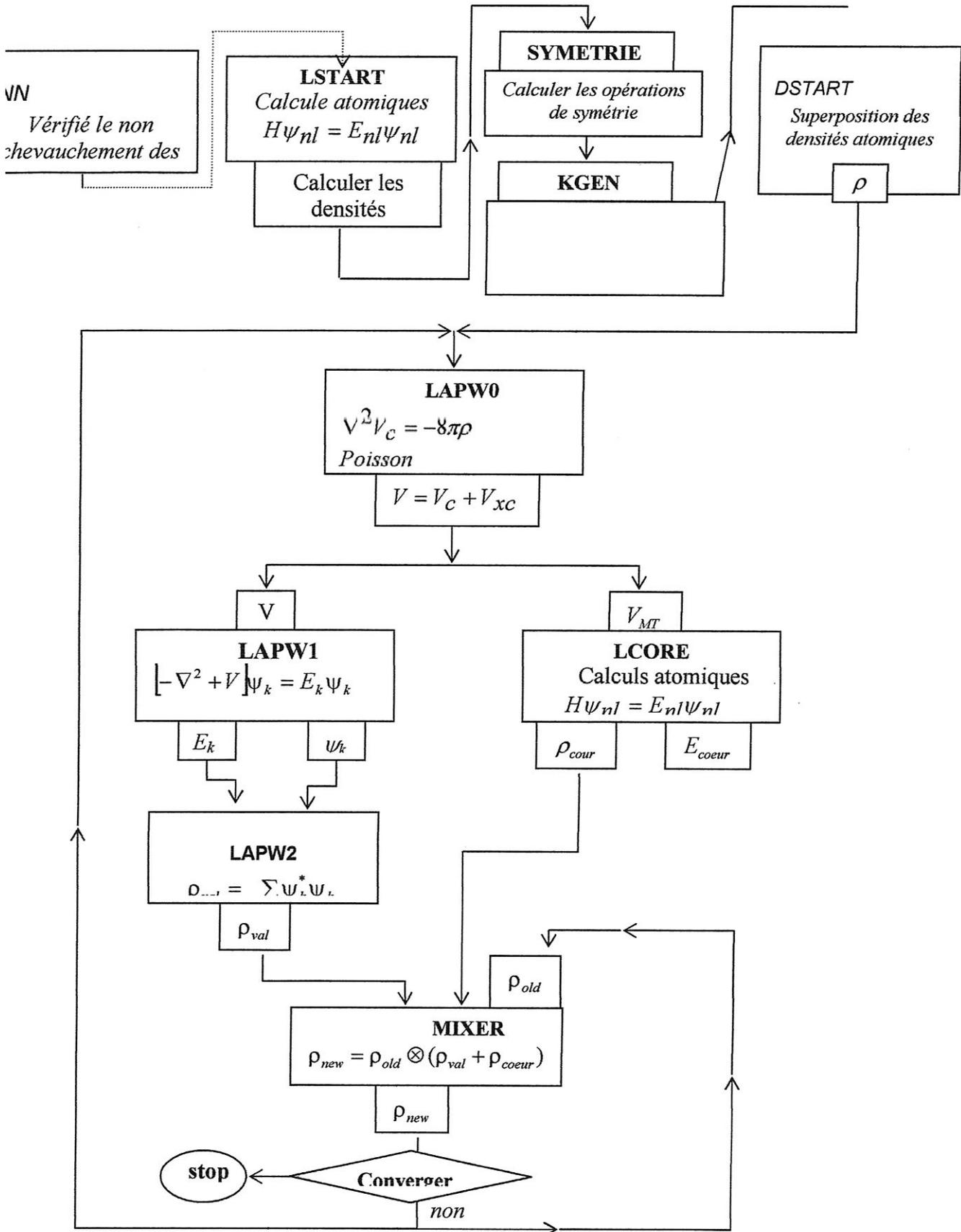


Figure 2.7 : Les programmes du code Wien2K

Chapitre 3

Résultats et discussions

Partie I

Phase NaCl

3.1.1. Paramètres de calculs

Dans ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [31-37-38] (chapitre 2); qui est implémentée dans le code WIEN2K [39]. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) avec la paramétrisation de *Perdew et Wang* [40].

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ils sont développés en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à $l=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Il est important d'indiquer que dans tout calcul ab-initio, le choix du rayon de coupure $R_{MT}K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit des rayons MT et K_{max} est le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des bases) et le nombre de points k utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin est crucial pour l'obtention des bons résultats. Dans le but de vérifier la convergence de l'énergie totale, on a calculé sa variation pour les quatre matériaux PbX ($X = S, Se$ et Te) et $SnTe$ pour la structure NaCl en fonction de $R_{MT}K_{max}$ (les figures 3.1 et 3.2 montrent deux exemples); on constate que la variation de l'énergie totale est pratiquement négligeable au-delà de 8.5. Pour la variation de l'énergie totale en

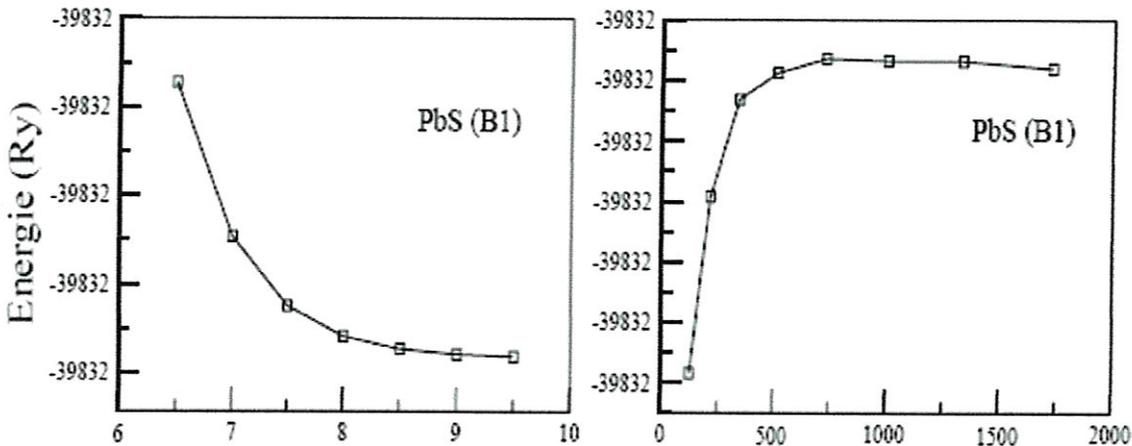


Figure 3.1: Variation de l'énergie totale en fonction de: (a) $R_{MT}K_{max}$, (b) NKpt pour le composé PbS (B1)

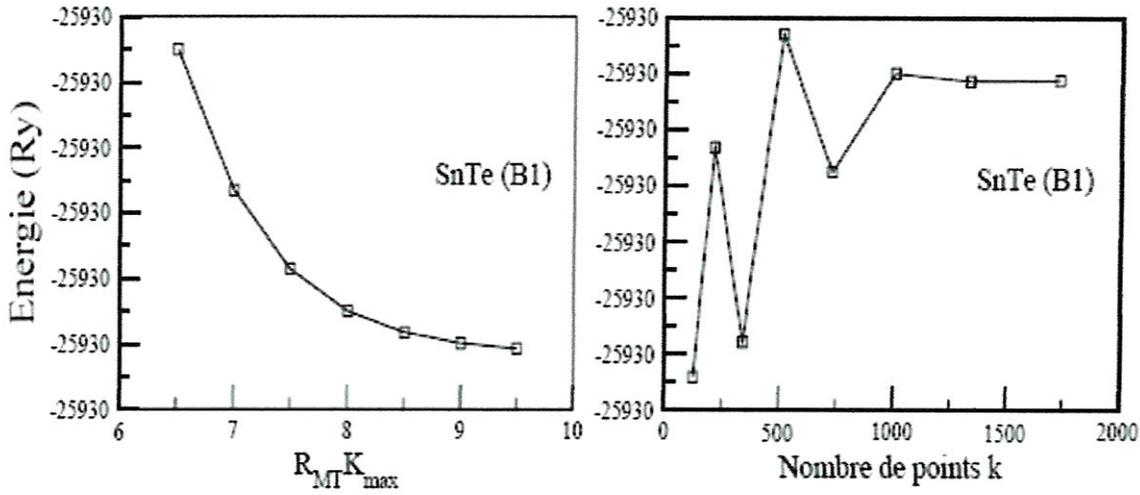


Figure 3.2: Variation de l'énergie totale en fonction de: (a) $R_{MT}.K_{max}$, (b) NK_{pt} pour le composé SnTe (B1)

fonction du nombre de points k on constate que sa variation est négligeable à partir de 1000 points k qui correspond à 47 points dans la zone de Brillouin irréductible (les figures 3.1(b) et 3.2(b) montrent deux exemples).

Le rayon de la sphère MT (R_{MT}), le nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin et le rayon de coupure $R.K_{max}$ sont donnés dans le tableau 3.1.

Composé	Rayon Muffin-tin (u.a)	Nombre de points k	$R_{MT}K_{max}$
PbS	2.7(Pb), 2.3(S)	47	8.5
PbSe	2.7(Pb), 2.4(Se)	47	8.5
PbTe	2.7(Pb), 2.4(Te)	47	8.5
SnTe	2.7(Sn), 2.4(Te)	47	8.5

Tableau 3.1: Paramètres constitutifs des composés PbX ($X = S, Se$ et Te) et SnTe pour la structure NaCl utilisés dans nos calculs.

3.1.2. Propriétés structurales des composés PbX(X=S, Se, Te) et SnTe

Dans tout calcul *ab-initio* (méthodes de premiers principes) la première étape est la détermination des propriétés statiques d'équilibre, à savoir le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . Afin de les évaluer, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale E_{tot} pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau au voisinage de sa valeur expérimentale.

Chaque courbe d'énergie totale en fonction de ces valeurs est ajustée à l'aide de l'équation d'état (*equation of state eos*) de *Murnaghann* [41] (l'*eos* de *Burch* est fréquemment utilisée), donnée par :

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

où v_0 est le volume de la maille unitaire à l'état d'équilibre,

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de $E_{tot}(a)$, tandis que B_0 est déterminé à partir de la relation

$$B = v \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \quad (3.2)$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[\left(\frac{v_0}{v}\right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (v - v_0) \quad (3.3)$$

où E_0 est l'énergie totale à l'équilibre.

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

$$v = v_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (3.4)$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe dans la structure NaCl est illustrée sur les figures (3.3), (3.4), (3.5) et (3.6). Les résultats numériques des propriétés structurales ainsi que ceux obtenus expérimentalement et d'autres résultats théoriques sont donnés dans les tableaux (3.2), (3.3), (3.4), (3.5).

3.1.2.1. Sulfure de plomb PbS

La figure (3.3) montre la variation de l'énergie totale de PbS, calculée à partir des paramètres constitutifs cités ci-dessus, en fonction du volume de la maille. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [41]. Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée B') sont reportés dans le tableau (3.2).

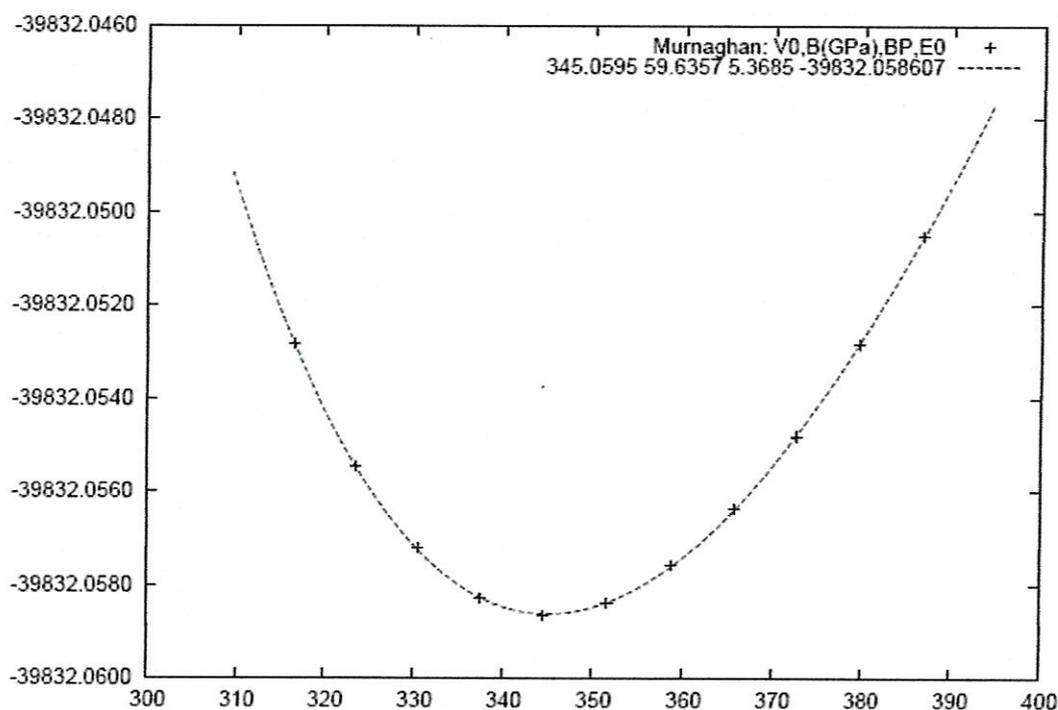


Figure 3.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbS

Nous remarquons que la valeur de a_0 est en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques (une différence de l'ordre de 0.63% du résultat expérimental [42]), par contre le résultat de B_0 est beaucoup plus proche du résultat expérimental [42] que ceux calculés par M. Lach-hab et al [4] et S. H. Wei et al [2] (soit une différence de l'ordre de 12.73% du résultat expérimental [42]).

		Nos calculs LDA	Expérience	Autres calculs LDA
PbS	a_0 (Å)	5.8918	5.9295 [42]	5.860 [4] 5.906 [2] 6.006 [8]
	B_0 (GPa)	59.6357	52.9 [42]	64.8 [4] 66.3 [2] 56 [8]
	B'	5.3685	-	4.291 [4] 4.38 [2] 3.6 [8]

Tableau 3.2: Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé PbS comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

3.1.2.2. Sélénium de plomb PbSe

La figure (3.4) montre la variation de l'énergie totale de PbSe, en fonction du volume de la maille. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [41]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (3.3). Le pas du réseau $a_0 = 6,043\text{Å}$ est en bon accord avec la valeur expérimentale [42], soit une différence avec notre résultat de 1.21%. En ce qui concerne le module de rigidité B_0 (58.818); la différence est de l'ordre de 8.72% du résultat expérimental du même hauteur. Les travaux de M. Lach-hab et al [4], S. H. Wei et al [2] et R. Ahuja [8] indiquent successivement les valeurs de 58.3GPa, 60.8GPa et 49.5GPa pour le module de rigidité.

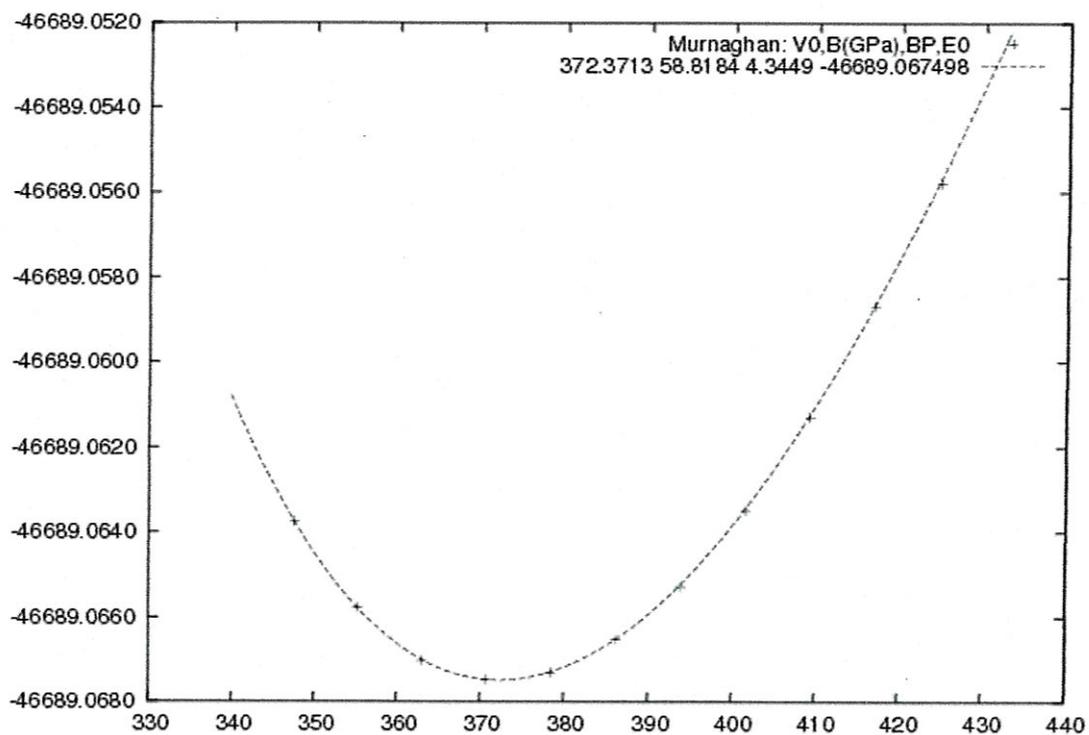


Figure 3.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbSe

		Nos calculs LDA	Expérience	Autres calculs LDA
PbSe	a_0 (Å)	6.043	6.117 [42]	6.053 [4] 6.098 [2] 6.214 [8]
	B_0 (GPa)	58.81841	54.1 [42]	58.3 [4] 60.8 [2] 49.5 [8]
	B'	4.3449	-	4.464 [4] 4.56 [2] 3.8 [8]

Tableau 3.3: Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé PbSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

3.1.2.3. Tellurure de plomb PbTe

La figure (3.5) illustre la variation de l'énergie totale de PbTe, en fonction du volume de la maille. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [41]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (3.4). Nous avons calculé le pas du réseau a_0 à l'équilibre, soit 6.38 Å. Cette valeur est en accord, à 1.27% près, avec le résultat expérimental $a_0 = 6.462$ Å [42]. Nous avons également calculé le module de rigidité B_0 (49.7463 GPa) ainsi que sa dérivée B' (4.6416). Ces résultats sont comparés avec d'autres calculs théoriques dans le même tableau.

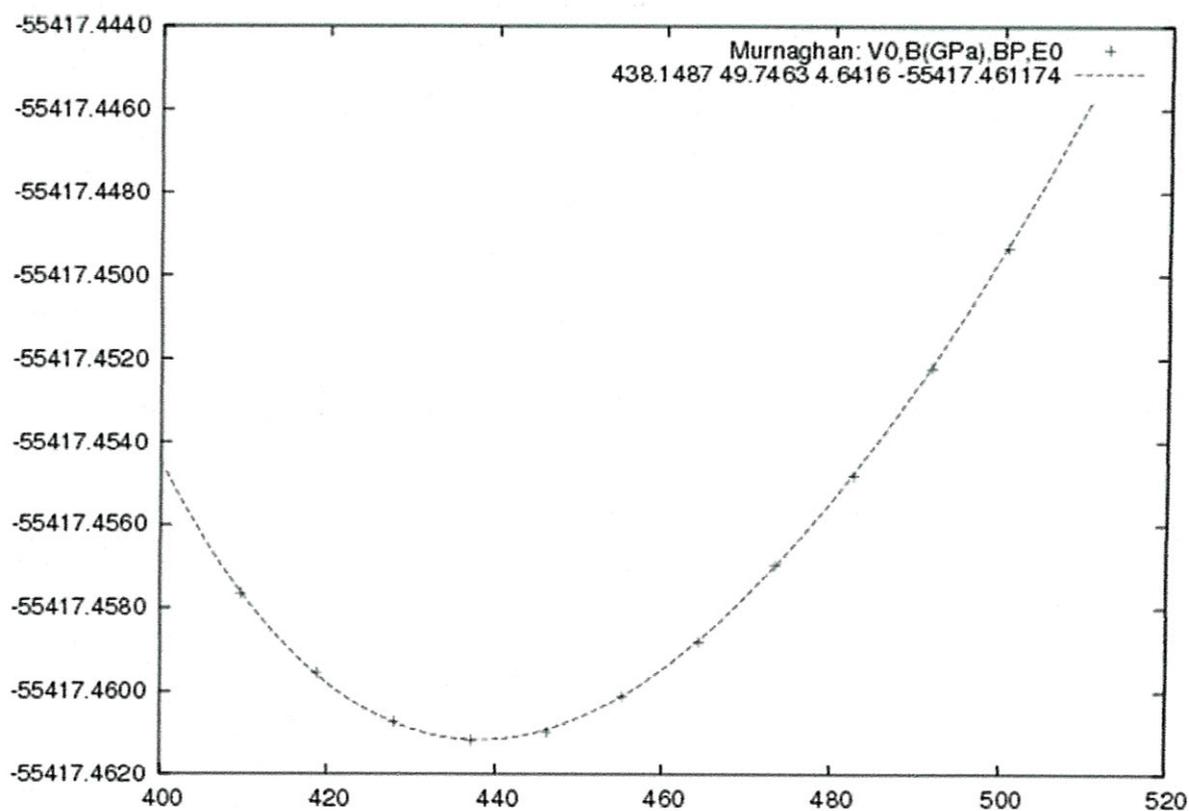


Figure 3.5. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbTe

		Nos calculs LDA	Expérience	Autres calculs LDA
PbTe	a_0 (Å)	6.38	6.462 [42] 6.461 [44]	6.37 [4] 6.44 [2] 6.566 [8]
	B_0 (GPa)	49.7463	39.8 [42] 41.1 [44]	51.4 [4] 51.7 [2] 41.0 [8]
	B'	4.6416	-	4.081[4] 4.52 [2] 4.0 [8]

Tableau 3.4: Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé PbTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

3.1.2.4. Tellurure d'étain SnTe

Les propriétés structurales de SnTe à l'équilibre sont calculées à partir de l'ajustement de la courbe de la figure (3.6) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [41]. Nous avons obtenu une valeur du pas du réseau à l'équilibre de 6.2411 Å, un module de rigidité de 51.0886 GPa et une dérivée de 4.1926 (Tableau 3.5). Nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs théoriques de C M I Okoye [43], la valeur de a_0 est en bon accord avec les valeurs expérimentales du réf. [42] (une différence de l'ordre de 1.14%) et de T. Sneddon et al. [44] (une différence de l'ordre de 1.00%).

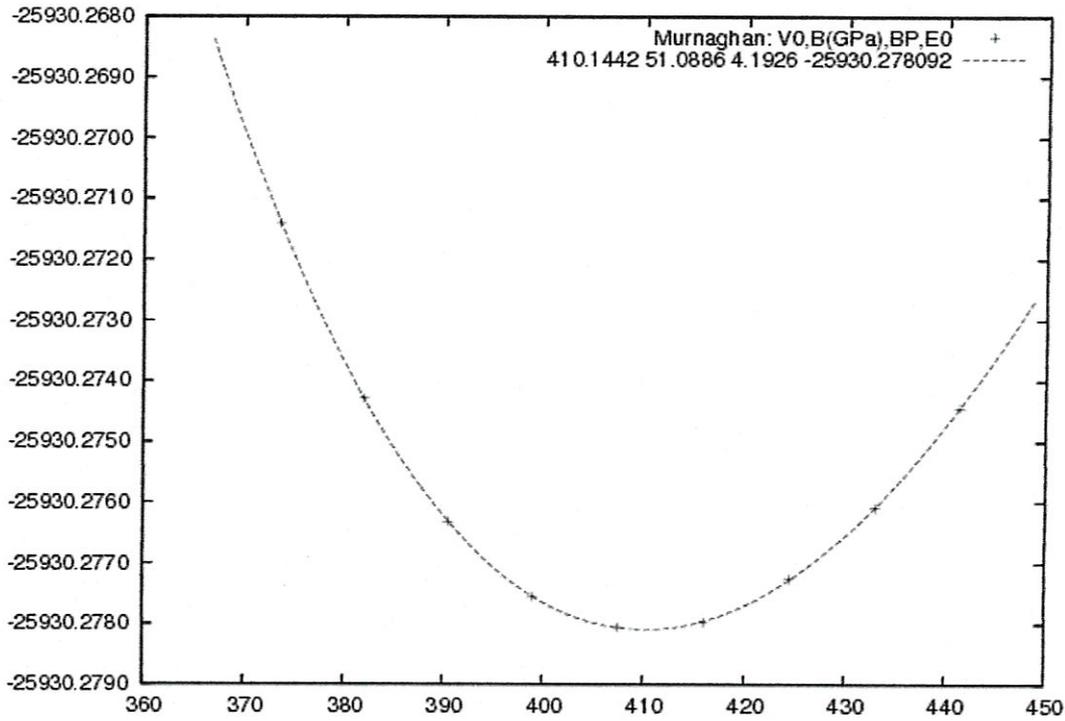


Figure 3.6. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : SnTe

		Nos calculs LDA	Expérience	Autres calculs LDA
SnTe	a_0 (Å)	6.2411	6.313 [42] 6.304 [44]	6.231 [43]
	B_0 (GPa)	51.0886	42 [45] 37.8 [44]	50.75 [43]
	B'	4.1926	-	4.47 [43]

Tableau 3.5: Le paramètre du réseau a_0 en (Å), le module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa dérivée B' pour le composé SnTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

En résumé le paramètre du réseau à l'équilibre calculé pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe est sous-estimé par rapport à celui déterminé expérimentalement, par contre, le module de compressibilité calculé est surestimé pour les quatre composés par rapport à la valeur expérimentale.

On constate en général, que nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles.

3.1.3. Propriétés élastiques

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides doit être prise en compte (chapitre I). Il s'agit de déterminer les constantes élastiques C_{ij} (le rapport contrainte/déformation) et d'extraire les propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux. Le problème de base lorsqu'il s'agit de calculer les constantes élastiques par des méthodes *ab-initio* n'est pas seulement la demande de schémas de calculs précis pour évaluer l'énergie totale du solide, mais aussi les calculs qui sont nécessaire à l'estimation de l'ensemble (complet) des C_{ij} non-équivalentes. Ainsi lorsque la symétrie du système décroît, le nombre de constantes élastiques indépendantes augmente et un grand nombre de cisaillement est obligatoire pour cet ensemble.

Pour évaluer les valeurs des C_{ij} pour un système cubique (Paragraphe 1. 2. 3. 4), à partir de l'énergie totale [46,47], on impose la conservation du volume considéré sous l'effet de la pression.

(i) Le calcul de la différence des modules d'élasticité, $C_{11}-C_{12}$, utilise le tenseur :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

à partir duquel on peut développer l'énergie en une série de fonctions du déplacement δ , ce qui donne :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (3.6)$$

où, V est le volume de la cellule unitaire et

$E(0)$ l'énergie du réseau sans contrainte.

(ii) Par ailleurs, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{11} et C_{12} suivant l'équation

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.7)$$

(iii) Le calcul du module d'élasticité C_{44} utilise, quant à lui, le tenseur :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta & 0 \\ \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

qui, une fois diagonalisé, devient :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

L'énergie totale est alors exprimée en fonction du déplacement par l'équation :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + o(\delta^4) \quad (3.10)$$

Les deux tenseurs (3.5) et (3.9) peuvent être utilisés pour tout réseau cubique.

Le calcul des modules d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} commence avec le choix d'un ensemble de M points δ_i ($i = 1, 2, \dots, M$). Nous avons choisi cinq valeurs de M avec un pas spécifique pour chaque type de déformation. Pour le composé SnTe (par exemple) la variation est de l'ordre de $6A^0$, 0.007 et 0.06 respectivement pour la déformation hydrostatique, tetragonale et rhomboédrique.

Les résultats obtenus (C_{11} , C_{12} , C_{44} et B) pour les composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et SnTe sont donnés dans le tableau (3.6), dans lequel quelques valeurs expérimentales et d'autres résultats théoriques sont aussi reportés. Le module de compressibilité calculé à partir de la relation (3.2) est également montré dans ce tableau.

Quelques constatations communes aux quatre composés peuvent être déduite:

(i) la différence entre les deux modules de compressibilité citées ci-dessus est de l'ordre de quelques dixièmes de GPa; cela peut être une mesure de fiabilité pour nos calculs.

		Nos calculs LDA	Expérience	Autres calculs LDA
PbS	C_{11} (GPa)	147.212	124 [42]	172 [4]
	C_{12} (GPa)	16.275	33 [42]	11.1 [4]
	C_{44} (GPa)	10.305	23 [42]	20.1 [4]
	B (GPa)	59.921	-	-
	B_0 (GPa)	59.6357	-	-
PbSe	C_{11} (GPa)	157.759	123.7 [42]	159.5 [4]
	C_{12} (GPa)	10.345	19.3 [42]	7.8 [4]
	C_{44} (GPa)	18.508	15.9 [42]	18 [4]
	B (GPa)	59.483	-	-
	B_0 (GPa)	58.81841	-	-
PbTe	C_{11} (GPa)	134.767	105.3 [42] 107,95 [49]	144.2 [4] 153.5 [3]
	C_{12} (GPa)	7.741	7 [42] 7.64 [49]	1.5 [4] 0.4 [3]
	C_{44} (GPa)	15.598	13.2 [42] 13.43 [49]	15.7 [4] 15 [3]
	B (GPa)	50.083	-	-
	B_0 (GPa)	49.7463	-	-
SnTe	C_{11} (GPa)	148.145	112.5 [50]	-
	C_{12} (GPa)	3.221	7.5 [50]	-
	C_{44} (GPa)	18.102	11.72 [50]	-
	B (GPa)	51.529	-	-
	B_0 (GPa)	51.0886	-	-

Tableau 3.6 : Modules d'élasticité des composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

(ii) les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique a pression normale pour un cristal cubique [15]:

$$c_{11}-c_{12} > 0, c_{44} > 0, 3B > 0. \quad (3.11)$$

(iii) les composés PbX (X=S, Se et Te) sont bien des semi-conducteurs anisotrope à structure NaCl: ils vérifient $C_{11} - C_{12} \gg 2C_{44}$.

Pour les composés PbS, PbSe et PbTe, on remarque que nos résultats concernant C_{11} et C_{12} sont plus proche des résultats expérimentaux prise des références [42] et [49] que ceux calculés par M. Lach-hab et al. [3, 4].

3.1.4. L'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques

Notre but est d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques C_{ij} . Ces paramètres déterminent la réponse du cristal aux forces externes appliquées, fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, sur les caractères anisotropes des liaisons et sur la stabilité de la structure etc.

Dans les figures (1.7-1.10), nous présentons la variation des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et le module de compressibilité B de PbS, PbSe, PbTe et Snte respectivement avec la variation de la pression. On constate clairement une dépendance linéaire de pression, dans toutes les courbes de ces composés dans chaque intervalle de pression considéré.

Ainsi on remarque que les composés PbX(X=S, Se et Te) et SnTe sont successivement stable dans les intervalles de pression (0–9.5 GPa), (0–13 GPa), (0–12.3 GPa) et (0–11.3 GPa); ils satisfont les critères élastiques généralisés de stabilité (pour un cristal cubique sous pression P) [15,16]:

$$\begin{aligned} (C_{11} + 2C_{12} + P) &> 0; \\ (C_{44} - P) &> 0; \\ (C_{11} - C_{12} - 2P) &> 0, \end{aligned} \quad (3.12)$$

où chaque constante élastique représente une mesure de la rigidité pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

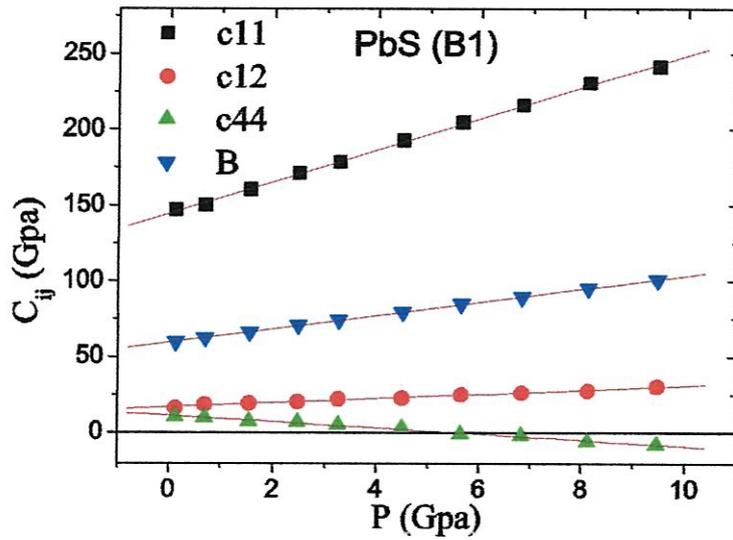


Figure 3.7 : Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbS.

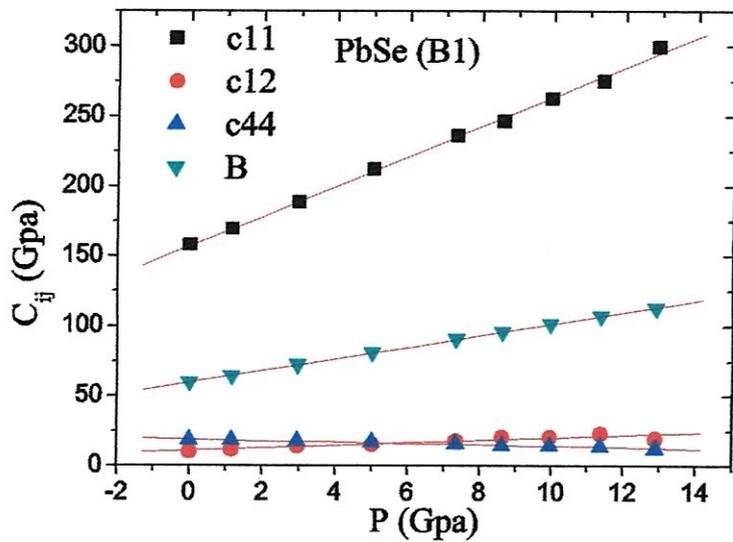


Figure 3.8 : Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbSe.

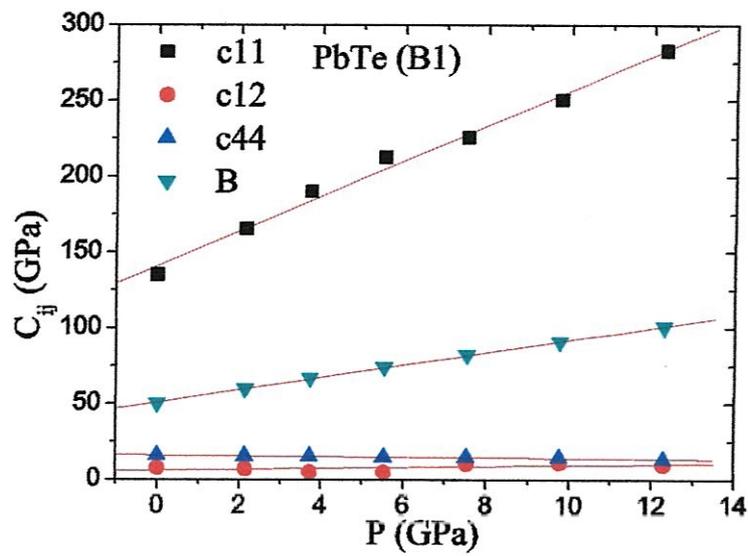


Figure 3.9 : Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbTe.

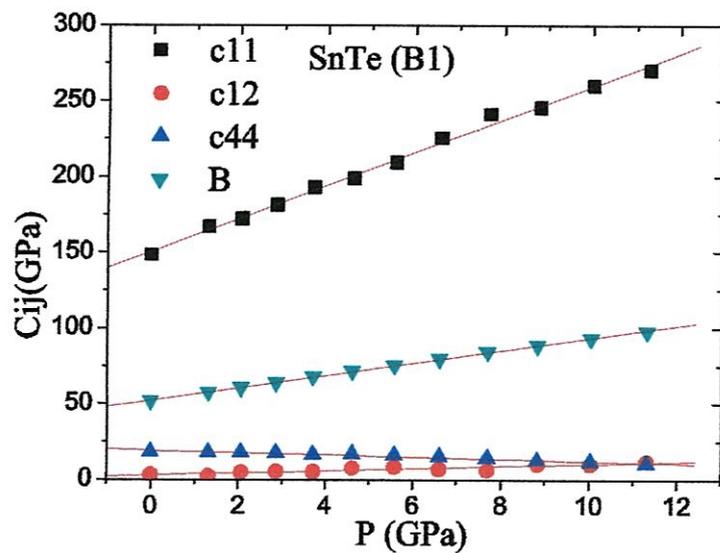


Figure 3.10 : Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé SnTe.

Dans le tableau (3.7), nous avons énuméré nos résultats pour les dérivés de pression $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$ et $\partial C_{44}/\partial P$ pour PbS, PbSe, PbTe et SnTe. Il est facile d'observer que les constantes élastiques C_{11} et C_{12} croissent lorsque la pression augmente. En revanche le module de cisaillement C_{44} décroît linéairement avec l'augmentation de la pression. On remarque que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux de A. J. Miller et al. [51].

	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$		$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$		$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$		$\frac{\partial B}{\partial P}$	
	Nos calculs	Expé.	Nos calculs	Expé.	Nos calculs	Expé.	Nos calculs	Expé.
PbS	10.386	-	1.352	-	-1.996	-	4.39	-
PbSe	10.497	-	1.05	-	-0.479	-	4.15	-
PbTe	11.58	13.40 [51]	0.3424	1.00 [51]	-0.192	0.19 [51]	4.09	4.891[51]
SnTe	10.775	13.99 [51]	0.761	1.48 [51]	-0.75	0.14 [51]	4.12	5.376[51]

Tableau 3.7 : Coefficients linéaire de pression pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe.

3.1.5. Pression de transition structurale

Les données expérimentales suggèrent que les composés IV-VI à structure NaCl (ayant une grande ionicité) se transforment sous l'effet de la pression hydrostatique dans la structure orthorhombique.

Dans ce contexte, notre étude a pour but de déterminer la pression de transition structurale P_f de chaque composé. Cette valeur peut être prédite de plusieurs manières différentes; soit en utilisant un calcul classique de l'énergie totale, soit en utilisant l'approche de Zaoui, basée sur le comportement de l'ionicité sous l'effet de la pression hydrostatique, ou bien en utilisant les critères généralisés de stabilité [15,16]. Nous adoptons la dernière; elle fait intervenir l'effet de la pression sur les constantes élastiques.

Les figures (3.11-3.14) montrent l'évolution (la variation) des trois critères en fonction de la pression. Pour chaque figure, on constate que le deuxième critère est violé ($C_{44} - P < 0$); la valeur de la pression critique lors du passage de la phase NaCl (rocksalt) à la phase orthorhombique correspond alors à $C_{44} - P = 0$.

A cette valeur critique, les deux structures coexistent à la même pression, bien que l'une soit légèrement plus stable. On peut en déduire que la différence entre les énergies (ou entre les énergies libres) de ces deux structures est extrêmement faible, souvent au-delà de notre capacité de calcul théorique.

Au-delà de ces valeurs critiques, la transition de phase est due au changement des dispositions spatiales des atomes dans la maille cristalline, et, la variation de volume conduit alors à une relaxation qui n'est plus élastique ; une nouvelle structure est plus appropriée que la structure NaCl (rocksalt) ; c'est la structure orthorhombique.

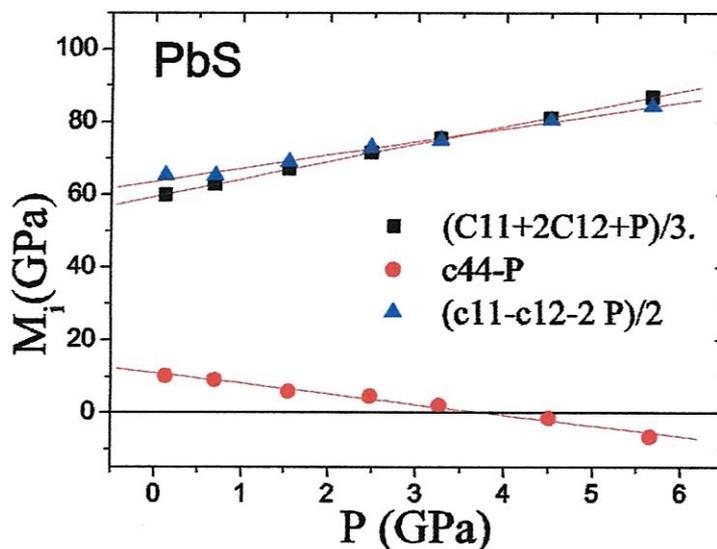


Figure 3.11: Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé PbS.

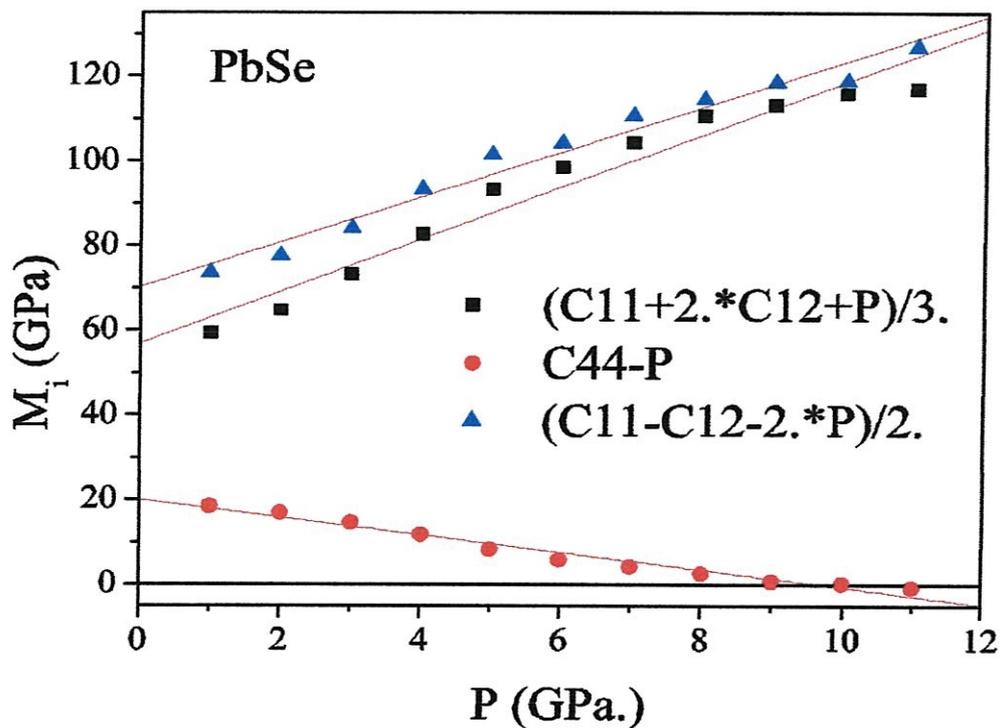


Figure 3.12: Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé PbSe.

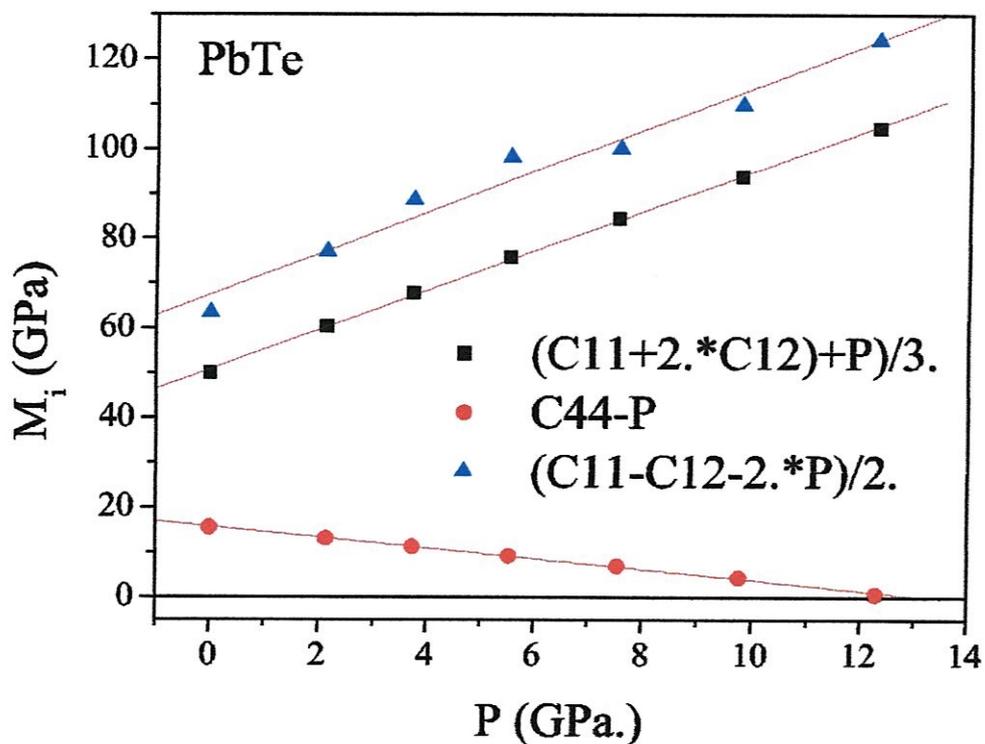


Figure 3.13: Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé PbTe.

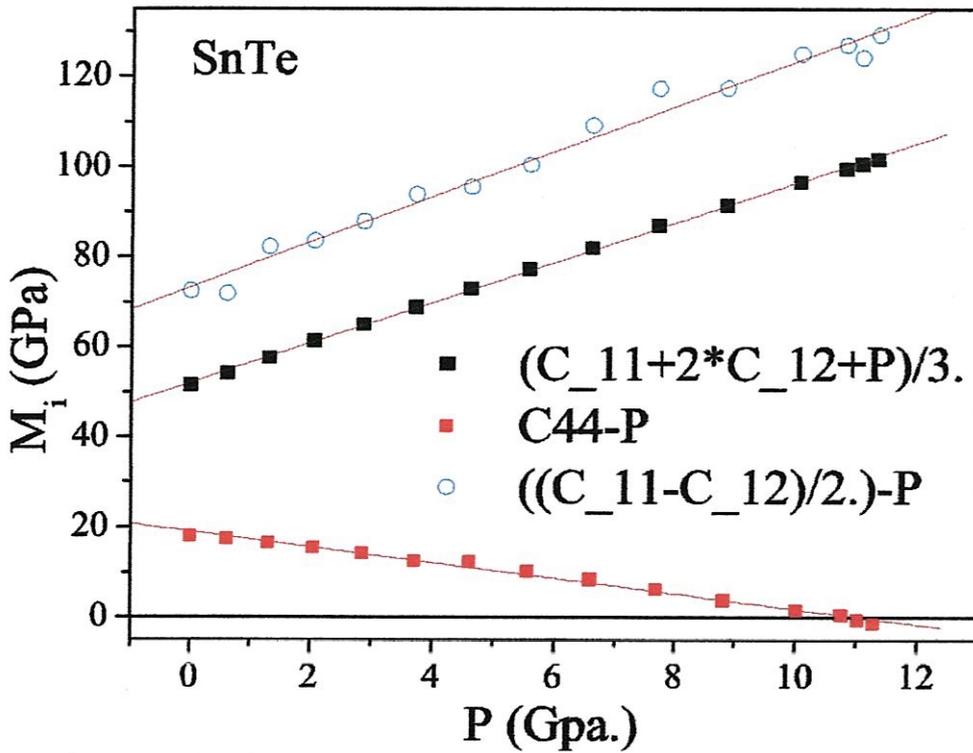


Figure 3.14: Critères de transition de phase en fonction de la pression pour le composé SnTe.

Les valeurs ainsi obtenues (tableau 3.8), donnent l'ordre de grandeur de la valeur de la pression de transition de phase structurale pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe. On remarque qu'ils sont en accord avec les résultats théoriques de R. Ahuja [8], par contre les résultats expérimentaux de A. Onodera et al. [7], T. Chattopadhyay et al. [6] et J. M. Leger et A. M. Redon [11] sont très proche pour le même composé, ils varient de 1.8 à 6.0 GPa pour les quatre composés.

Composé [23]		PbS	PbSe	PbTe	SnTe
P _t (GPa)	nos résultats	3.67	9.70	13.24	11.08
	Autres calculs	9.5 [8]	10.0 [8]	9.0 [8]	-
	Exp.	2.5 [7] 2.2 [6,11]	4.3 [7] 4.5 [6,11]	4.5 [7] 6.0 [6,11]	2.2 [7] 1.8 [6,11]

Tableau 3.8 : Pression de transition des composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe, comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Partie II

Phase CsCl

3.2.1. Les paramètres de calcul

Les études sur les composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ dans la structure $CsCl$ (B2) sont basées sur la méthode FP-LAPW associée à la DFT [31, 37, 38, 40] (Programme WIEN2K[39]).

Le tableau 3.9. contient les paramètres de calcul: le nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin, le rayon de la sphère MT (R_{MT}) et le rayon de coupure $R.K_{max}$.

Composé	Rayon Muffin-tin (u.a)	Nombre de points k	$R_{MT}K_{max}$
PbS	2.7(Pb), 2.2(S)	84	8.5
PbSe	2.7(Pb), 2.4(Se)	120	8.5
PbTe	2.7(Pb), 2.4(Te)	120	8.5
SnTe	2.7(Sn), 2.4(Te)	120	8.5

Tableau 3.9: Paramètres constitutifs des composés PbX ($X = S, Se$ et Te) et $SnTe$ pour la structure $CsCl$ (B2) utilisés dans nos calculs.

3.2.2. Propriétés structurales des composés PbX ($X=S, Se, Te$) et $SnTe$

La détermination des propriétés statiques d'équilibre des composés PbX ($X=S, Se, Te$) et $SnTe$ dans la phase $CsCl$, à savoir le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , est faite à partir d'un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau au voisinage de sa valeur expérimentale.

Les figures (3.15), (3.16), (3.17) et (3.18) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume (de la maille) des composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ dans la structure $CsCl$. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghann [41], afin de calculer le paramètre de maille a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée B' .

Les résultats numériques des propriétés structurales sont illustrés dans le tableau (3.10).

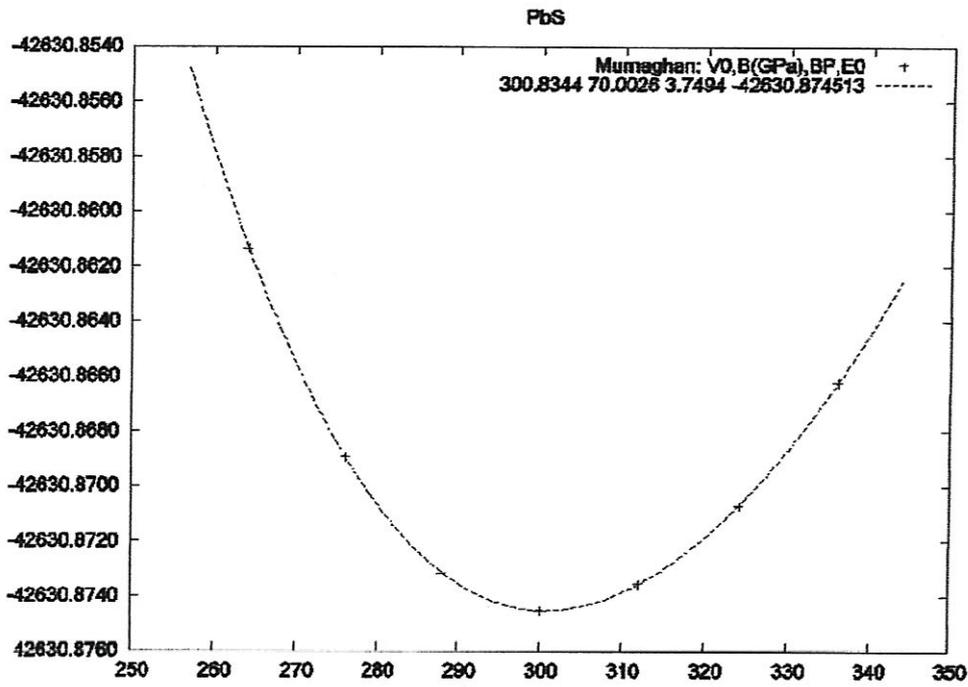


Figure 3.15. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbS (B2)

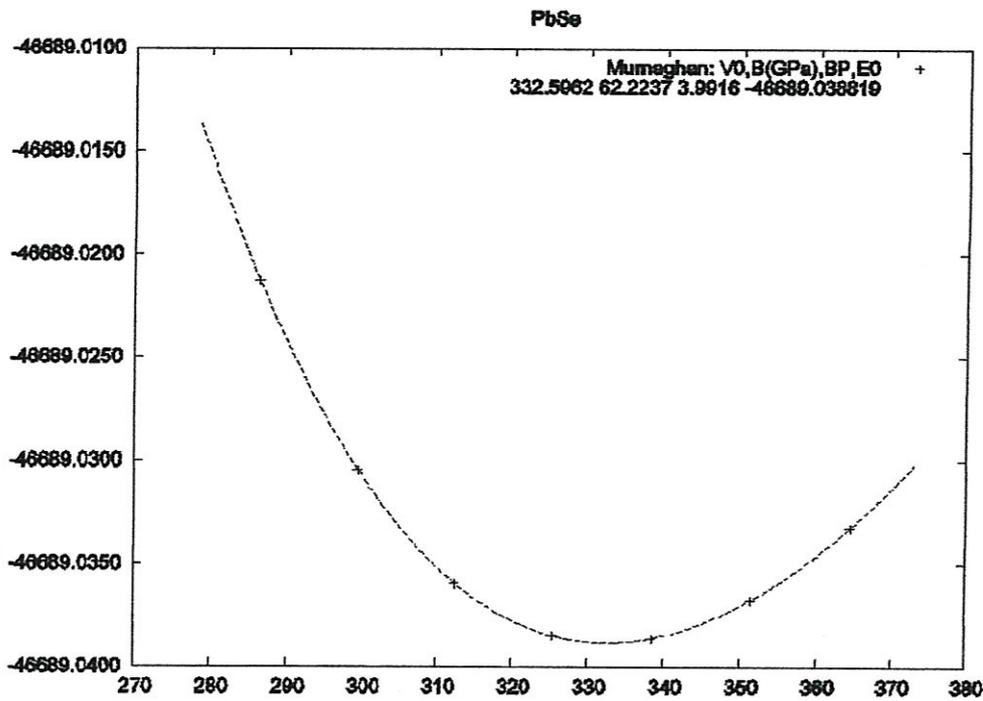


Figure 3.16. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbSe(B2)

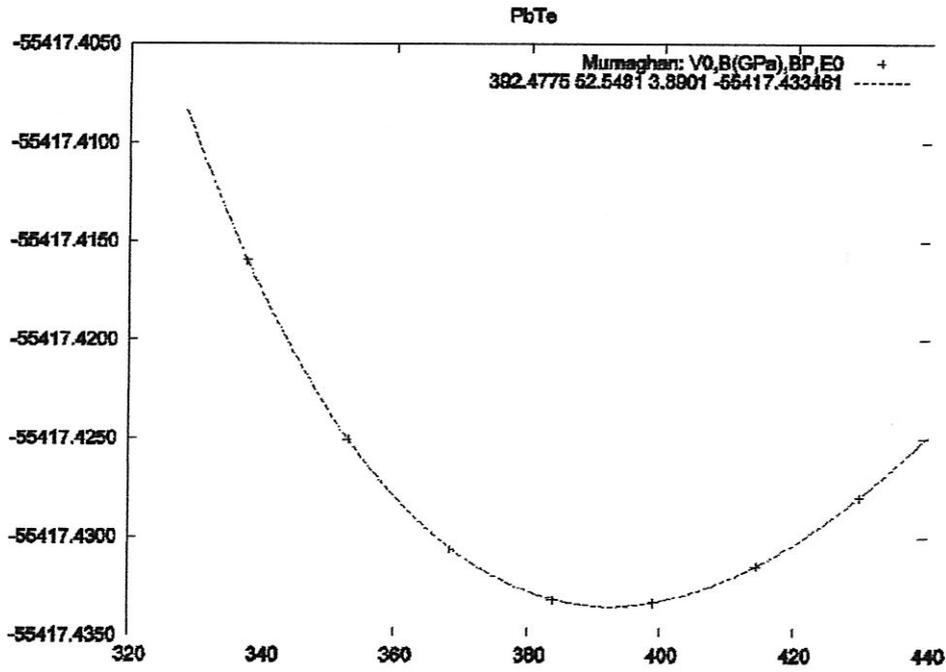


Figure 3.17. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : PbTe (PbTe)

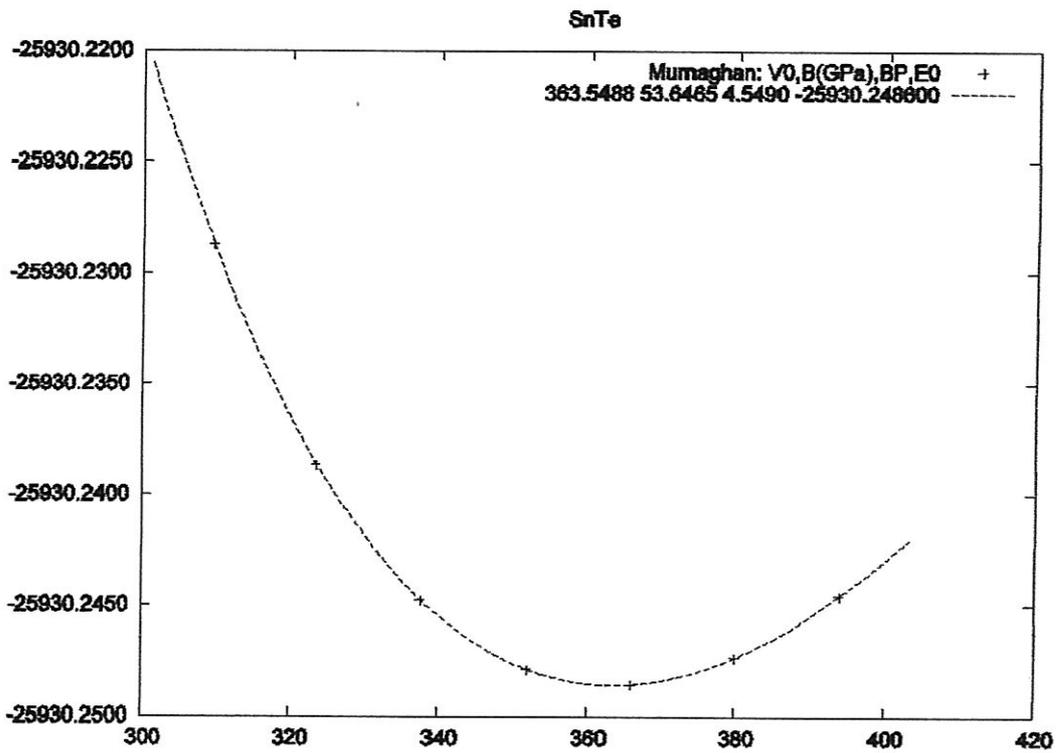


Figure 3.18. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé : SnTe (B2)

Les valeurs du paramètre du réseau de PbS, PbSe et PbTe sont respectivement, 3.5457 Å, 3.666 Å et 3.8744 Å; ils sont très proche des résultats théoriques disponibles; soit une différence de 2.9%, 2.8% et 2.9% par rapport aux travaux de R. Ahuja [8], et une légère différence de 0.02%, 0.16% et 0.12% par rapport aux travaux de M. Lach-hab et al [4]. Pour le module de compressibilité B , les écarts sont respectivement de l'ordre de 0.28, 0.91 et 4.2% par rapport aux travaux de M. Lach-hab et al [4]. On constate que nos résultats sont en très bon accord avec les résultats théoriques. Nous remarquons que la valeur du paramètre du réseau est surestimée par rapport à celui déterminé expérimentalement par T. Chattopadhyay et al. [6], A. Onodera, Y. Fujii [7] pour les quatre composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe, cela n'est pas surprenant; ces composés sont sous pression non nulle.

		Nos calculs LDA	Expérience	Autres calculs LDA
PbS	a (Å)	3.5457	3.289 [6] (à 250 kbar)	3.6528 [8] ^a 3.548 [4]
	B (GPa)	70.00	-	69.8 [4]
	B'	3.7494	-	4.548 [4]
PbSe	a (Å)	3.666	3.379 [6] (à 303 kbar)	3.7753 [8] ^b 3.672 [4]
	B (GPa)	62.2237	-	62.8 [4]
	B'	3.9916	-	4.500 [4]
PbTe	a (Å)	3.8744	3.570 [6] (à 237 kbar) 3.567 [7] (à 18.3 GPa)	3.9932 [18] ^c 3.879 [4]
	B (GPa)	52.5481	-	50,3 [4]
	B'	3.8901	-	4.900 [4]
SnTe	a (Å)	3.77678	3.468 [7] (à 32 GPa)	-
	B (GPa)	53.6465	-	-
	B'	4.549	-	-

a, b et c correspondent au volume d'équilibre V_{eq} : 48.742Å³, 53.810 et 63.674.

Tableau 3.10: Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe dans la phase CsCl comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

3.2.3. Propriétés élastiques

Le calcul des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode détaillée dans les références [46,47], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression (cf. 3.2).

Les résultats obtenus a_0 , B_0 et B' ainsi que le module de compressibilité déterminé à partir de l'équation d'état de Murnagham sont donnés dans le tableau (3.11). La différence entre ces deux modules de compressibilité (pour chaque composé) est de l'ordre de quelque dixième du GPa. A notre connaissance aucune donnée expérimentale pour les constantes élastiques n'est donnée dans la littérature pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe dans la structure CsCl. Nos résultats sont en bon accord avec l'unique résultat théorique disponible (qui concerne PbTe) obtenu par M. Lach-hab et al. [10]. On constate que:

- (i) les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique (Equation 3.11) [15].
- (ii) dans les deux structures NaCl et CsCl, la différence entre les deux modules de compressibilité pour chaque composé est remarquable; cela s'explique par le fait que le composé de type NaCl est plus compact (rigide) que celui de type CsCl.

		Nos calculs LDA	Autres calculs LDA
PbS	C_{11}	136.268	-
	C_{12}	37.027	-
	C_{44}	6.052	-
	B B_0	70.101 70.00	-
PbSe	C_{11}	110.260	-
	C_{12}	38.292	-
	C_{44}	8.421	-
	B B_0	62.281 62.223	-
PbTe	C_{11}	67.741	66.2 [10]
	C_{12}	45.011	44.1 [10]
	C_{44}	15.024	18.1 [10]
	B B_0	52.5481 52.5481	-
SnTe	C_{11}	88.783	-
	C_{12}	36.385	-
	C_{44}	12.275	-
	B B_0	53.851 53.646	-

Tableau 3.11: Modules d'élasticité des composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe dans la structure CsCl (B2) comparés à d'autres résultats théoriques.

3.2.4. L'effet de la pression hydrostatique sur constantes élastiques

Notre but est d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques C_{ij} . Dans les figures (3.19-3.22), nous présentons la variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} ainsi que et le module de compressibilité B des composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe dans la structure CsCl avec la variation de la pression. On constate clairement une

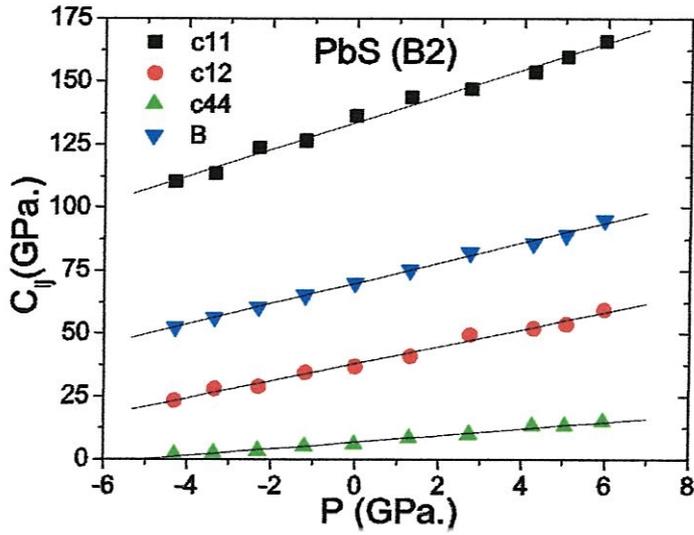


Figure 3.19. La variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbS (B2).

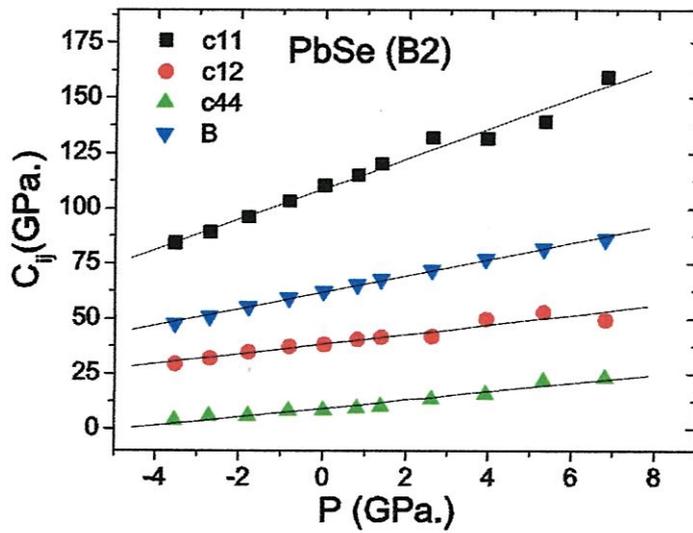


Figure 3.20. La variation des modules d'élasticité en fonction de la pression pour le composé PbSe (B2)

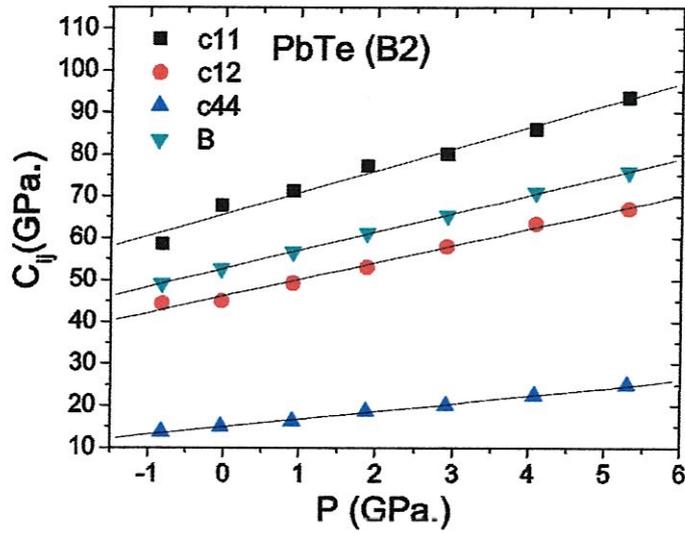


Figure 3.21. Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé PbTe (B2)

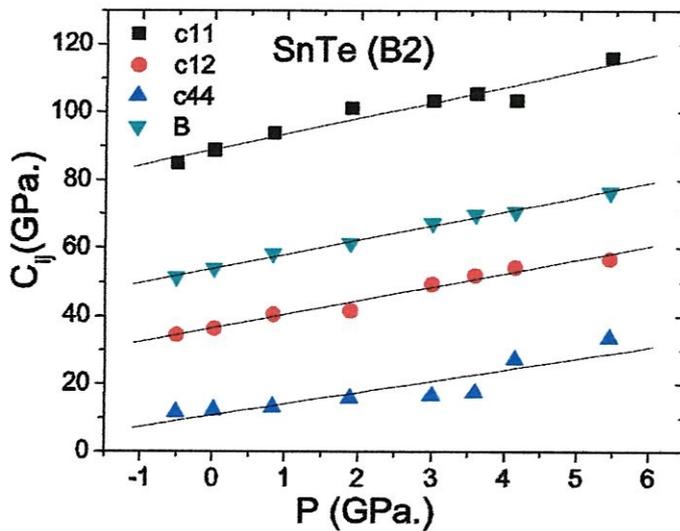


Figure 3.22. Variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé SnTe (B2)

dépendance linéaire de pression, dans toutes les courbes de ces composés pour chaque intervalle de pression considéré.

Dans le tableau (3.12), nous avons énuméré nos résultats pour les dérivés de pression $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$ et $\partial C_{44}/\partial P$ pour les mêmes composés. On constate que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} croissent linéairement lorsque la pression augmente.

On constate aussi que les composés PbX(X=S, Se et Te) et SnTe sont successivement stable dans les intervalles de pression (0–8.0 GPa), (0–6.4 GPa), (0–5.3 GPa) et (0–5.4 GPa); ils satisfont les critères élastiques généralisés de stabilité pour un cristal cubique sous pression P (Eq.3.12) [15,16].

	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial B}{\partial P}$
PbS	5.273	3.39	1.33	4.02
PbSe	6.86	2.20	1.90	3.75
PbTe	5.20	3.98	1.83	4.39
SnTe	4.62	4.00	3.32	4.21

Tableau 3.12 : Coefficients linéaire de pression pour les composés PbX (X=S, Se et Te) et SnTe

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire porte sur l'étude de la variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour les composés PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ dans les deux phases $NaCl$ et $CsCl$. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la pression sur ces constantes élastiques ainsi que la détermination de la pression de transition de la phase $NaCl$ vers la phase orthorhombique. Les composés cités ci-dessus (semi conducteur IV-VI) ont plusieurs applications technologiques. Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation de la densité locale, qui s'avère très efficace pour ce genre d'étude.

Les calculs ont été effectués de la manière suivante :

Au début les propriétés structurales des composés binaires PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ sont calculées dans la phase $NaCl$. Le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivé sont calculés et comparés aux résultats expérimentaux et ceux obtenus par d'autres calculs. Pour les propriétés élastiques nous avons calculé les constantes élastiques dans la même phase à pression normale. Les résultats obtenus satisfont les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique.

La partie suivante a été consacrée à l'étude la variation des constantes élastiques en fonction de la pression hydrostatique et cela dans le but de déterminer la pression de transition P_t vers la phase orthorhombique à partir des critères généralisés de stabilité ; le critère de cisaillement s'avère responsable de la transition de phase. Les valeurs de la pression de transition sont comparées aux données expérimentales et les résultats d'autres calculs.

A la fin les propriétés structurales (paramètre de maille, module de compressibilité) et élastiques (constantes élastiques) des composés binaires PbX ($X=S, Se$ et Te) et $SnTe$ dans la phase $CsCl$ sont déterminées. Les constantes élastiques augmentent avec la pression ; les coefficients de pression sont positifs.

Références bibliographiques

- [1] G. Springholz, T. Schwarzzi, W. Heiss, and G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1225, (2001).
- [2] S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 55, 13 605 (1997).
- [3] M. Lach-hab, M. Keegan, D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, *J. Phys. Chem. Sol.* 61, 6389 (2000).
- [4] M. Lach-hab, D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, *J. Phys. Chem. Sol.* 63, 833 (2002)
- [5] Y. Fujii, K. Kitamura, A. Onodera, and Y. Yamada, *Solid State Commun.* 49, 135 (1984).
- [6] T. Chattopadhyay, H. G. von Schnering, W. A. Grosshans and W. B. Holzapfel, *Physica B* 139-140 356 (1986).
- [7] A. Onodera, Y. Fujii and S. Sugai, *Physica B* 139-140 240(1986).
- [8] R. Ahuja, *Phys. Stat. Sol. (b)* 235, 341, (2003).
- [9] G. Rouse, S. Klotz, A. M. Saitta, J. Rodriguez-Carvajal, M. I. McMahon, B. Couzinet, and M. Mezouar, *Phys. Rev.* 71, 224116 (2005).
- [10] P. Toledano, K. Knorr, L. Ehm, and W. Depmeier, *Phys. Rev. B* 67, 144106 (2003).
- [11] J. M. Leger and A. M. Redon, *J. Phys. : Condens. Matter* 2, 5655 (1990).
- [12] L. Landau, E. Lifchitz, *Théorie de l'élasticité*, tome VII, Mir (Moscou) 1967.
- [13] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, troisième édition, Dunod.
- [14] A.W. Joshi, *Elements of Group Theory for Physicists*, third edition, Wiley Eastern Limited, New Delhi 1982.
- [15] J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot and D. Wolf, *Phys. Rev. B* 71, 4182 (1993).
- [16] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot and D. Wolf, *Phys. Rev. B* 52, 12627 (1995).
- [17] N. W. Ashcroft, N. D. Mermim, *Solid State Physics*, Host-Saunders International Editions.
- [18] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [19] J. Hafner, *Acta Mater.* 48 71-92 (2000).
- [20] D. R. Hartree, *Proc. Comb. Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [21] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [22] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [23] L. H. Thomas, *proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [24] E. Fermi, *Zeits. F. Physik* 48, 73 (1928).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964).

- [26] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B, 140, 1133 (1965).
- [27] L. Hedin, B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971)
- [28] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [29] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [30] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [31] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [32] D. Singh, "Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method", Kluwer Academic Publishers (1994).
- [33] P. Novak, "calculation of spin-orbit coupling", Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 P. Blaha 6, Gzech Republic.
- [34] Elhaj Hassan. Fouad. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, thèse de Doctorat Metz 2000.
- [35] T. L. Loucks, "The Augmented Plane Wave Method" (Benjamin, New York) (1967).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phys. Commun., (WIEN2k c'est le mis à jour du code WIEN).
- [37]: D. Singh, Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW methd, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [38] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973).
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.
- [40] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [41] F. D. Murnaghan, Proc. Nath. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [42] O. Madelung, M. Sculz, H. Weiss (Eds), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstein, New Séries, vol. 17, Springer, Berlin, 1983.
- [43] C M I Okoye, J. Phys.: Condens. Matter 14, 8625 (2002).
- [44] T. Seddon, S. C. Gupta, C. Isci and G. A. Saunders, J. Mater. Sci. 11, 1756 (1976).
- [45] T. Sneddon, S. C. Gupta, G. A. Saunders, Solid State Commun. 20, 69 (1976).
- [46] S. Rabii, Phys. Rev. 167, 801(1968).
- [47] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, Phys. Rev. B 41, 10311 - 10323 (1990).
- [48] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, Phys. Rev. B 42, 5362 - 5363 (1990).

- [49] David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition), <<http://www.hbcpnetbase.com>>, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- [50] A. G. Beattie, J. Appl. Phys. 40, 4818 (1969).
- [51] A. J. Miller, G. A. Saunders and Y. K. Yogurtçi, J. Phys. C: Solid State Phys. 14, 1569 (1981).