

Table des matières

I	THÉORIES ET MÉTHODES DE CALCUL	1
1.1	Introduction	1
1.2	L'approche de Hartree	1
1.3	Approximation de Hartree-Fock	3
1.4	Les débuts de la fonctionnelle de la densité (DFT)	4
1.4.1	L'approche de Thomas-Fermi	5
1.4.2	La méthode X_α	6
1.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	7
1.5.1	Introduction	7
1.5.2	Présentation de la DFT	7
1.5.3	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
1.5.4	L'idée de Kohn et Sham	9
1.5.5	Equations de Kohn et Sham	10
1.6	Les fonctionnelles d'échange et de corrélation	12
1.6.1	Approximation de la densité locale (LDA)	12
1.6.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	15
1.7	Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel	15
1.8	Les méthodes du premier principe	19
1.8.1	Introduction	19

1.8.2	La base d'ondes planes	19
1.8.3	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	21
1.8.4	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	24
 II PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES DES COMPOSÉS PbX (X=S, Se, Te et Po)..... 38		
2.1	Introduction	38
2.2	Propriétés structurales	38
2.3	Propriétés électroniques	48
2.3.1	Structures de Bandes	48
2.3.2	Densités d'états des composés PbX	54
2.3.3	Densité de charge des composés PbX	60
 III EFFET DE LA PRESSION SUR LES COMPOSÉS Pb X (X=S, Se,Te et Po) 67		
3.1	Introduction	67
3.2	Transitions de phase :	67
3.3	Spectre de dispersion des phonons	75
3.3.1	Introduction	75
3.3.2	Spectre de dispersion de la phase NaCl	75
3.3.3	Spectre de dispersion de la phase CsCl	86
 IV ETUDE THERMODYNAMIQUE DES COMPOSÉS Pb X (X=S,		

Se, Te et Po)	92
4.1 Introduction	92
4.2 Propriétés thermodynamiques	92
4.2.1 La capacité thermique	93
4.2.2 L'entropie	98
4.2.3 L'énergie interne	102
4.2.4 L'énergie libre de vibration	106
CONCLUSION GÉNÉRALE	111

Table des figures

1.7.1 Procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.	18
1.8.1 Représentation du Potentiel Muffin-Tin	24
1.8.2 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle (II).	24
2.2.1 Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbS.	41
2.2.2 Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbSe.	42
2.2.3 Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbTe.	43
2.2.4 Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbPo.	44
2.2.5 Variation du paramètre de maille des composés PbX en fonction du numéro atomique.	47
2.2.6 Variation de l'écart énergétique entre les différentes phases de transition en fonction du numéro atomique.	47
2.3.1 Structure de bande du composé PbS.	49
2.3.2 Structure de bande du composé PbSe.	50
2.3.3 Structure de bande du composé PbTe.	51
2.3.4 Structure de bande du composé PbPo.	52

2.3.5 Densités d'états totales et partielles du composé PbS.	55
2.3.6 Densités d'états totales et partielles du composé PbSe.	56
2.3.7 Densités d'états totales et partielles du composé PbTe.	57
2.3.8 Densités d'états totales et partielles du composé PbPo (sans spin orbite).	58
2.3.9 Densités d'états totales et partielles du composé PbPo (avec spin orbite).	59
2.3.10 Contour de la densité de charges électroniques du composé PbS suivant le plan (100).	61
2.3.11 Profil de la densité de charges du composé PbS.	61
2.3.12 Contour de la densité de charges électroniques du composé PbSe suivant le plan (100).	62
2.3.13 Profil de la densité de charges du composé PbSe.	62
2.3.14 Contour de la densité de charges électroniques du composé PbTe suivant le plan (100).	63
2.3.15 Profil de la densité de charges du composé PbTe.	63
2.3.16 Contour de la densité de charges électroniques du composé PbPo suivant le plan (100)	64
2.3.17 Profil de la densité de charges du composé PbPo.	64
3.2.1 Variation de l'enthalpie du composé PbS en fonction de la pression.	69
3.2.2 Variation de l'enthalpie du composé PbSe en fonction de la pression.	69
3.2.3 Variation de l'enthalpie du composé PbTe en fonction de la pression.	70

3.2.4 Variation de l'enthalpie du composé PbPo en fonction de la pression.	70
3.2.5 Variation du volume du composé PbS en fonction de la pression. . .	73
3.2.6 Variation du volume du composé PbSe en fonction de la pression. . .	73
3.2.7 Variation du volume du composé PbTe en fonction de la pression. . .	74
3.2.8 Variation du volume du composé PbPo en fonction de la pression. . .	74
3.3.1 Dispersion des phonons comprise aux mesures expérimentales (cercles) et la densité de phonons totale et partielle du composé PbS dans la phase stable	77
3.3.2 Dispersion des phonons comprise aux mesures expérimentales (cercles) et la densité de phonons totale et partielle du composé PbSe dans la phase stable	78
3.3.3 Dispersion des phonons comprise aux mesures expérimentales (cercles) et la densité de phonons totale et partielle du composé PbTe dans la phase stable	79
3.3.4 Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbPo dans la phase stable.	80
3.3.5 Le splitting LO-TO en fonction du numéro atomique	82
3.3.6 Variation de la branche longitudinale optique (LO) des composés PbX en fonction de la pression.	84
3.3.7 Variation de la branche transversale optique (TO) des composés PbX en fonction de la pression.	84
3.3.8 Variation du splitting LO-TO des composés PbX en fonction de la pression.	85

3.3.9 Variation de la charge effective des composés PbX en fonction de la pression.	85
3.3.10 Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbS dans la phase CsCl	87
3.3.11 Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbSe dans la phase CsCl	88
3.3.12 Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbTe dans la phase CsCl	89
3.3.13 Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbPo dans la phase CsCl.	90
4.2.1 Variation de la capacité thermique du composé PbS en fonction de la température.	95
4.2.2 Variation de la capacité thermique du composé PbSe en fonction de la température.	95
4.2.3 Variation de la capacité thermique du composé PbTe en fonction de la température.	96
4.2.4 Variation de la capacité thermique du composé PbPo en fonction de la température.	96
4.2.5 Variation du rapport C_V/T^3 en fonction de la température des com- posés PbX	97
4.2.6 Variation de l'entropie du composé PbS en fonction de la température.	99
4.2.7 Variation de l'entropie du composé PbSe en fonction de la tempé- rature.	99

4.2.8 Variation de l'entropie du composé PbSe en fonction de la température.	100
4.2.9 Variation de l'entropie du composé PbPo en fonction de la température.	100
4.2.10 Variation de l'entropie des quatre composés PbX en fonction de la température.	101
4.2.11 Variation de l'énergie interne du composé PbS en fonction de la température.	103
4.2.12 Variation de l'énergie interne du composé PbSe en fonction de la température.	103
4.2.13 Variation de l'énergie interne du composé PbTe en fonction de la température.	104
4.2.14 Variation de l'énergie interne du composé PbPo en fonction de la température.	104
4.2.15 Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbS en fonction de la température.	107
4.2.16 Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbSe en fonction de la température.	107
4.2.17 Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbTe en fonction de la température.	108
4.2.18 Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbPo en fonction de la température.	108
4.2.19 Variation de l'énergie libre de vibration des quatre composés PbX en fonction de la température.	109

Liste des tableaux

2.2.1 Paramètres structuraux des composés PbX dans la structure NaCl.	45
2.2.2 Ecart énergétique entre la phase stable NaCl, la phase intermédiaire Pnma et la phase CsCl.	46
2.3.1 Valeurs des gaps d'énergie E_g pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo.. . . .	53
3.2.1 Pressions et volumes de transition des composés PbX.	71
3.3.1 Fréquences des phonons obtenues aux points de haute symétrie pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo comparées aux données expérimentales. .	81
4.2.1 L'écart entre les entropies des différents atomes à 5K et 500K . . .	101
4.2.2 L'écart entre les énergies internes des différents atomes	105
4.2.3 Température auxquelles les énergies deviennent négatives pour les composés PbX et leurs atomes constituants	109

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
D'ORAN, USTO

Département de Physique
FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée par

BENCHERIF Yamina

Pour l'obtention

DU DIPLOME DE DOCTORAT ES-SCIENCES

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Science des Matériaux

Intitulée :

Propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés PbX (X=S, Se, Te et Po)
--

Soutenue le : 11/01/2012

Devant les membres du jury :

M ^{me} Fatima HAMDACHE	Professeur	Université d'Oran-USTO	Présidente
M ^r Kouider DRISS KHODJA	Professeur	Université d'Oran Es-Sénia	Examineur
M ^r Ali ZAOUI	Professeur	Ecole Polytechnique de Lille	Examineur
M ^r Abdelouahab ZANOUN	Professeur	ENSET d'Oran	Examineur
M ^r Mohamed FERHAT	Professeur	Université d'Oran-USTO	Rapporteur

—*Remerciements*—

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire d'Etude Physique des Matériaux (LEPM) de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO).

En premier lieu, cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans les conseils précieux de mon Professeur M. FERHAT. Je lui suis reconnaissante. Il m'a suivi le long de mes années de recherche.

J'adresse toute ma reconnaissance à madame F. HAMDACHE, Professeur à l'université d'Oran-USTO, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur A. ZAOUI, Professeur à l'école polytechnique de lille, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers mes anciens enseignants en gardant Monsieur le Professeur K. DRISS KHODJA de l'Université d'Oran Es-Sénia et Monsieur le Professeur A. ZANOUN de l'ENSET d'Oran d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

—*Dédicaces*—

A mon père, ma mère et à ma belle mère.

A AbdelAziz.

A Younes et Sarah, mes nièces et neveux.

A mon frère et mes sœurs.

A toute ma famille et mes amis.

A la mémoire de tous ceux qui ne sont plus là.

INTRODUCTION

L'intérêt pour les composés semi-conducteurs PbX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ et Po) a conduit à une multitude d'études théoriques et expérimentales est cela depuis plus d'une trentaines d'années (des études concernant le PbPo dans le domaine du nucléaire ont été réalisé depuis les années cinquante)

Les chalcogénides de plomb possèdent d'exceptionnelles propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques en comparaison des autres composés semi-conducteurs III-V et II-VI. Ces composés cristallisent à température et à pression ambiantes dans la structure NaCl ; d'où leurs appellations dans la littérature scientifique par les « sels de plomb ». A haute pression ils cristallisent dans la structure CsCl , par contre la phase intermédiaire entre les phases NaCl et CsCl est toujours un sujet à débattre. Deux différentes types de structures ont été proposées, la structure GeS avec le groupe d'espace Pbnm et la structure TlI avec le groupe d'espace CmCm . Une nouvelle structure orthorhombique Pnma a été proposée pour le composé PbTe par G. Rousse et al.

Ces composés possèdent de très faibles gap directs en L de la zone de Brillouin, contrairement aux gap directs habituels qui se situent en Γ . Le gap de ces composés n'est pas inversement proportionnel au nombre atomique Z de l'atome chalcogénide comme dans les autres composés à base de plomb, son évolution présente une importante anomalie, (le gap du PbSe est le plus faible). Il est proportionnel à la température contrairement aux autres semi-conducteurs; et inversement proportionnel à la pression.

De plus les sels de plomb possèdent une constante diélectrique importante et une grande mobilité des porteurs de charge. Beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux prouvent que les liaisons entre atomes constituants sont de nature ioniques.

De part leurs spécifiques propriétés, les sels de plomb s'imposent de fait dans de nombreuses applications :

- En optoélectronique, dans la fabrication des détecteurs et lasers.
- En protection de l'environnement, en tant que détecteurs de pollution.
- En thermoélectrique : dans les panneaux solaires et les convertisseurs d'énergie thermovoltaïque.
- En spintronique et dans l'imagerie.

Le but de ce travail est de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques, dynamique et thermodynamique des quatre composés PbX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ et Po) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode du pseudopotentiel implémentée dans le code Quantum-ESPRESSO. Cette thèse s'articule de la manière suivante :

Dans le chapitre I, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension des méthodes de calculs *ab initio* utilisées.

Le chapitre II portera sur les propriétés structurales et électroniques des composés PbS , PbSe , PbTe et PbPo .

Le chapitre III sera consacré au comportement à haute pression des composés PbX et à la stabilité des phases trouvées en calculant les fréquences des phonons aux points de haute symétrie.

Finalement dans le chapitre IV, nous nous intéresserons aux propriétés thermodynamiques et donc à l'influence de la température sur des grandeurs liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin par le calcul des grandeurs physiques qui les caractérisent telles que la capacité calorifique, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre de vibration dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique.

Chapitre I

THÉORIES ET MÉTHODES DE CALCUL

1.1 Introduction

Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec 10^{23} équations différentielles simultanées. Il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

Actuellement, beaucoup de modèles théoriques ont été proposés pour interpréter les mesures expérimentales, de prédire de nouveaux effets et de concevoir de nouveaux matériaux à partir du calcul de premier principe (ou *ab initio*). Un calcul est dit *ab initio* s'il est basé sur les équations de mouvement de base sans avoir recours à des paramètres empiriques.

1.2 L'approche de Hartree

Partant du constat qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron, il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono électronique. Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions monoélectroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer [1]

découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N) \quad (1.2.1)$$

Les équations de Schrödinger monoélectroniques s'écrivent :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(r) + V(r)\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad (1.2.2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(r)$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix du potentiel $V(r)$ doit tenir compte de l'interaction électron noyau donnée par :

$$V_N(r) = -Ze^2\sum_R\frac{1}{|r - R|} \quad (1.2.3)$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère 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 $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par le terme direct :

$$V_H(r) = -e\int dr'\rho(r')\frac{1}{|r - r'|} \quad (1.2.4)$$

Les vecteurs r et R expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

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

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (1.2.5)$$

Avec ce potentiel effectif l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(r) + V_{eff}(r)\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad (1.2.6)$$

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r) * \Psi_i(r) \quad (1.2.7)$$

La relation entre la densité et le potentiel est donnée par l'équation de Poisson :

$$\nabla V_H(r) = -\rho(r)/\varepsilon_o \quad (1.2.8)$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree au lieu de l'électron en r et $\rho(r)$ est la densité électronique, ε_o est la constante diélectrique du vide. Ceci sous entend bien le cycle auto cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution autocohérente au problème du système électronique.

1.3 *Approximation de Hartree-Fock*

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit.

Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'interaction d'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (1.3.1)$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b .

$\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques.

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes *ab initio* et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décades [2]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble.

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater :

$$\varphi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (1.3.2)$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i(r) - \sum_j \int \frac{dr}{|r - r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) \Psi_i^*(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.3.3)$$

Les équations de Hartree-Fock diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

1.4 Les débuts de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [3] et Fermi [4]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve formelle qu'après l'énoncé des deux théorèmes de Kohn et Sham [5].

Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow$ et $\downarrow$) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche

si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin et de $4N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

1.4.1 L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la DFT, toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires d^3r , dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif v_{eff} doit être une fonction de r variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $1/k_F$. Le potentiel est défini par l'action des noyaux ainsi que par l'action électrostatique des électrons en r_2 sur ceux en r_1

$$v_{eff} = v_{ext}(r) + v_{ee}(r_1, r_2) \quad (1.4.1)$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique, le terme d'énergie potentielle dû à v_{ext} étant quant à lui à un centre ou mono-électronique

$$Ev = \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (1.4.2)$$

En effet, $v_{ee}(r_1, r_2)$ donne un terme bi-électronique difficile à calculer :

$$v_{ee}(r_1, r_2) = \int \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 \quad (1.4.3)$$

Pour ce faire le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tenté par Thomas et Fermi. Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (1.4.4)$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree (1.2.4) mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car $J_{12}[\rho]$ ignore l'influence

réciroque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange corrélation.

1.4.2 La méthode X_α

Le prédécesseur aux approches modernes basées sur la DFT est sans aucun doute la méthode X_α de Slater formulée en 1951 [6]. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de HF. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x_\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d^3r \quad (1.4.5)$$

L'énergie d'échange $E_{x_\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [7] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $2/3$ [8].

Avec la méthode X_α , Slater [6] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $1/3$ de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel est donné par :

$$V_x(r) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi}\rho(r) \right]^{1/3} \quad (1.4.6)$$

La dérivée fonctionnelle de (1.4.3) donne le potentiel de l'équation (1.4.4)

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression :

Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock (due au fait qu'il est local).

Deuxièmement, il a été démontré qu'il contient une partie de la corrélation d'où sa supériorité par rapport à cette méthode. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70. Les deux méthodes de type DFT décrites ci-dessus se basent sur

l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en termes de la densité électronique du système.

La preuve de cette assumption ne vint qu'en 1964 avec la première formulation de la DFT avec Hohenberg et Kohn [9].

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.5.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [9, 10]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à accéder la vérité. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie.

1.5.2 Présentation de la DFT

Il est important de noter que la DFT se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer [1]. Cette approximation suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la différence de masse entre les noyaux et les électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité se définit comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons.

La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde $\Psi(r_1, \dots, r_N)$, où r_i représente la position de chaque électron i . La fonction d'onde est solution de l'équation de

Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.5.1)$$

où l'hamiltonien H du système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \Psi_i(r) + \sum_i v(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.5.2)$$

Dans l'équation (1.5.2), T désigne l'énergie cinétique du système et V_{ee} , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe, $V_{ext}(r)$ est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice α) :

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} e^2 \quad (1.5.3)$$

La résolution de l'équation (1.5.1) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons. La DFT constitue donc une alternative à ce problème.

1.5.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [9], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental est non dégénéré.

Théorème 1 : la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

$$\rho(r) = N \int \Psi^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (1.5.4)$$

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.5.5)$$

Où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E \equiv E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r)\rho(r) \quad (1.5.6)$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr \rho(r) = N$

est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq. 1.5.4). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$. Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn.

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up : $E \equiv E[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multi électronique (Eq 1.5.1). La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$. En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$, la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

1.5.4 L'idée de Kohn et Sham

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [10], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le

déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.5.7)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ_i

$$T_s[\rho] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_i(r) dr \quad (1.5.8)$$

A partir de la densité (Eq. 1.5.7), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.5.9)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (1.5.10)$$

On notera que cette énergie d'échange et de corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, qui était négligée en considérant le système fictif d'électrons indépendants. Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (1.5.11)$$

Où la densité électronique est définie par l'équation (1.5.7).

1.5.5 Equations de Kohn et Sham

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (1.5.11), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les

orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (1.5.12)$$

On définit alors la fonctionnelle $\Omega = E[\rho] - \sum \epsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr$

où les coefficients ϵ_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq. 1.5.12) est ensuite donné par la solution de

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \Psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \Psi_j \quad (1.5.13)$$

Avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.5.14)$$

Comme le potentiel $V_{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), l'Hamiltonien effectif de l'équation (1.5.13) est hermitique. Donc la matrice ϵ_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.5.15)$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. 1.5.15). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques. Après résolution, l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [11] :

$$E = \sum \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr \quad (1.5.16)$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (Eq 1.5.11) est aussi la densité du système de N électrons en interaction [12].

Mais à ce stade, cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (1.5.14) sous la forme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.5.17)$$

1.6 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

L'équation de Kohn-Sham ne peut être résolue que si la fonctionnelle d'échange et de corrélation est connue. En fait tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une vingtaine d'années c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement. A titre d'exemple la fonctionnelle originelle de la DFT, la LSDA (*Local Spin Density Approximation*), construite sur la base d'un gaz d'électrons donne de bons résultats pour une grande diversité de systèmes allant depuis les molécules jusqu'aux oxydes magnétiques des éléments de transition en passant par les alliages et les intermétalliques.

1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ (Eq 1.5.10 et Eq 1.5.14) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (1.6.1)$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho)$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. 1.5.17) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (1.6.2)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.6.3)$$

La résolution autocohérente des équations (1.6.3) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction $\epsilon_{xc}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (1.6.4)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1.6.5)$$

Des valeurs précises de $\epsilon_c(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [13]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique de $\epsilon_c(\rho)$. Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de $\epsilon_c(\rho)$. L'une d'elle est la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [14]. Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. 1.6.1) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\rho(r)dr$ électrons, puis à sommer sur tout l'espace les contributions individuelles $\epsilon_c(\rho)\rho(r)dr$. On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [15-18] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [19] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

1.6.1.1 L'introduction du spin : la LSDA

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Introduire le spin consiste à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (σ) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^\sigma(r)$

Avec $\sigma = \uparrow$ ou $\downarrow$.

Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. ϵ_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\epsilon_{xc}(\rho(\uparrow), \rho(\downarrow))$. On définit l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange corrélation de la manière suivante

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) d^3r \quad (1.6.6)$$

Où $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\left(-\nabla^2 + V_{eff}^\uparrow(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^\uparrow \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.6.7)$$

$$\left(-\nabla^2 + V_{eff}^\downarrow(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^\downarrow \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.6.8)$$

Le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution échange-corrélation on écrit :

$$V_{eff}^\uparrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\uparrow(\vec{r})} \quad (1.6.9)$$

$$V_{eff}^\downarrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\downarrow(\vec{r})} \quad (1.6.10)$$

Enfin le nombre d'électrons de valence Zv et le moment magnétique μ sont donnés par :

$$Zv = n(\uparrow) + n(\downarrow)$$

$$\mu = n(\uparrow) - n(\downarrow)$$

1.6.2 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 (*Generalized Gradient Approximation*). 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 :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (1.6.11)$$

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.

1.7 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (SCF pour Selfconsistent field).

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'autocohérence.

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit.

A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq. 1.5.15), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses

orbitales de Kohn et Sham, à partir des quelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (Eq. 1.5.7). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue des premières itérations), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

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

où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système. Les méthodes de calcul de structure électronique sur lesquels reposent les codes utilisés, sont classées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout pour les orbitales de Kohn et Sham. En d'autres termes, la différence fondamentale entre les codes DFT est la base sur laquelle on développe les orbitales de Kohn et Sham : $\Psi_i(r) = \sum_{\lambda} c_{i\lambda} \Phi_{\lambda}(r)$

Evidemment, le choix de la représentation se fait de façon à minimiser le coût du calcul, tout en cherchant à maintenir une précision suffisante. La majorité des méthodes proposées pour les solides ont recours au développement des orbitales de Kohn et Sham sur une base spécifique. Il est important de noter que le résultat d'un calcul DFT doit être indépendant de la méthode utilisée, donc de la base utilisée. Beaucoup de codes utilisent une base d'ondes planes. Les ondes planes forment une base complète et simple, ce qui signifie, au moins en principe, que l'on peut obtenir une précision arbitraire en augmentant le nombre d'ondes planes dans la base et, surtout, que l'on peut contrôler la convergence du calcul en variant l'énergie de coupure des ondes planes (cutoff). Pourtant, les ondes planes sont mal adaptées à la résolution directe des équations de Kohn et Sham, parce que le potentiel et donc les fonctions d'ondes varient rapidement près des noyaux atomiques. De cet inconvénient sont nés les pseudopotentiels. Ainsi les méthodes d'ondes planes sont pour la plupart des techniques de pseudopotentiels. Pour s'affranchir du problème

de la région du noyau, des méthodes utilisant des bases mixtes ont également été mises au point. Il s'agit notamment de la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), qui sépare l'espace en deux zones distinctes : la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Une base d'ondes planes est utilisée dans la région interstitielle et des combinaisons linéaires de produits de fonctions d'onde radiales et d'harmoniques sphériques servent de base dans la région des sphères atomiques. Wien2k est un code LAPW en potentiel complet très performant développé par Karlheinz Schwarz, Peter Blaha et collaborateurs à Vienne [20]. Wien2k utilise des conditions aux limites périodiques.

Rappel : Les conditions aux limites périodiques s'écrivent :

$$\varphi_k(r) = \varphi_k(r + X) = \varphi_k(r + Y) = \varphi_k(r + Z)$$

Ces conditions permettent de ramener l'étude du mouvement d'un électron dans un cristal fini à l'étude de l'électron dans un cristal infini. Il est donc possible d'utiliser le théorème de Bloch. En appliquant ce théorème à la fonction d'onde φ_k , on obtient, puisque $\varphi_k(r) = uk(r)e^{(ikr)}$

$$\varphi_k(r + X) = uk(r)e^{(ikX)}, \varphi_k(r + Y) = uk(r)e^{(ikY)}, \varphi_k(r + Z) = uk(r)e^{(ikZ)}$$

Cela signifie que le système étudié est considéré comme infini et que plusieurs étapes du calcul du cycle d'autocohérence sont réalisées dans l'espace réciproque, comme le montre le schéma de la figure 1.7.1 ci dessous. Le réseau réciproque est construit à partir de la structure du système étudié dans le réseau direct. Puis on détermine la première zone de Brillouin, dont on effectue un maillage. La résolution de l'équation de Poisson et des équations de Kohn et Sham sont alors menées dans l'espace réciproque au travers d'une boucle sur tous les points k de la première zone de Brillouin. Cette façon de procéder est très efficace du fait de l'existence du théorème de Bloch, d'une part, et des routines de transformées de Fourier rapides (FFT : Fast Fourier Transform), d'autre part. Les routines FFT permettent en effet de passer rapidement d'une représentation dans l'espace réel (d'une fonction d'onde, par exemple) à une représentation dans l'espace des k .

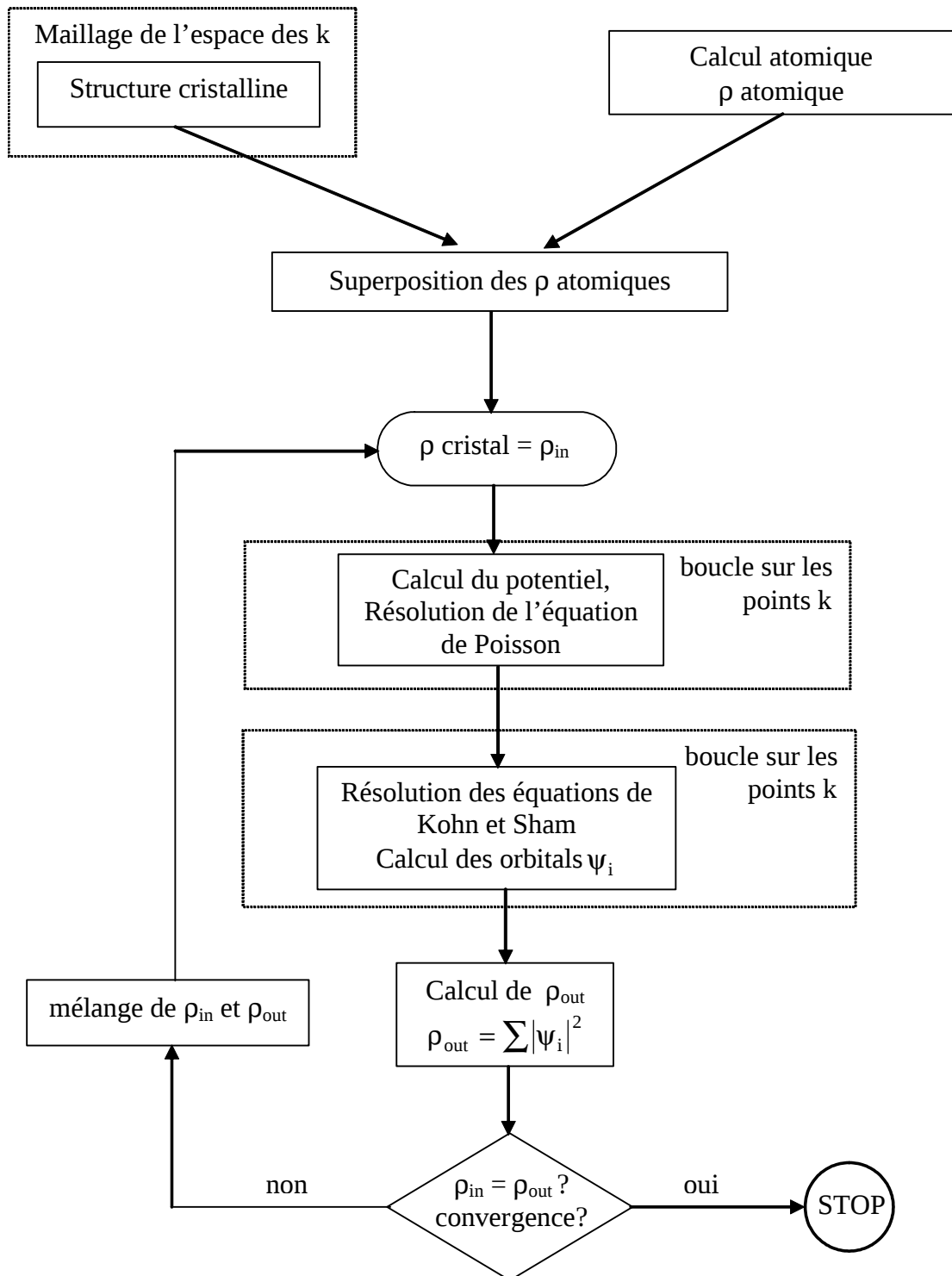


FIG. 1.7.1: Procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

1.8 *Les méthodes du premier principe*

1.8.1 Introduction

Le calcul des propriétés des solides peut être effectué avec une variété de méthodes, du classique aux approches de la mécanique quantique. Les premiers sont des schémas semi empiriques dans lesquels les forces qui déterminent les interactions entre les atomes sont paramétrisées de telle façon qu'ils permettent de reproduire des séries de données expérimentales. Ces schémas ont atteint un niveau élevé de complexité et sont souvent pratique pour une classe donnée de matériaux fournissant de bons paramètres. Cependant, si de tels paramètres ne sont pas disponibles ou si un système montre des phénomènes inhabituels qui ne sont pas encore compris, une alternative est utilisée qui est représentée par les calculs du premier principe. Ils demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune données expérimentales dans les calculs.

1.8.2 La base d'ondes planes

En supposant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est possible de construire un Hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des Hamiltoniens monoélectroniques satisfaisant l'équation aux valeurs propres :

$$H\varphi_m = \epsilon\varphi_m$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées : les fonctions d'onde φ_m doivent être calculées pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui s'énonce : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [21] :

$$\phi_{nB,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi_{nB,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.8.1)$$

Où ϕ est la fonction d'onde du système périodique, $\vec{k}$ un vecteur de l'espace réciproque du cristal et φ une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande nB.

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (PZB).

Pour déterminer φ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$\phi_{nB, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum C_{nB, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad , \quad nB = 1, \dots, Ne \quad (1.8.2)$$

Où représente un vecteur du réseau réciproque et un vecteur de la zone de Brillouin.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\phi_{nB, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum C_{nB, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k})\vec{r}} \quad (1.8.3)$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteur appartenant à la PZB ; d'autre part les vecteurs sont aussi en nombre infini.

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la PZB et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points-k. C'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points-k. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points-k. On peut citer de Chadi et Cohen [22] et son extension par Monkhorst et Pack [23]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans cette thèse.

Pour résoudre le deuxième problème, la base spécifiée par l'équation (1.8.3) peut être tronquée, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'ondes planes d'énergie cinétique $E_k = \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2$ inférieure, en particulier, à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{1}{2}G_{cut}^2$. Cela revient à sélectionner une sphère de rayon G_{cut} dans le réseau réciproque, l'énergie du coupure dépend du système étudié.

On peut citer autres avantages des ondes planes :

- Il n'y a pas de problèmes de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace ;
- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation ;
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes ;
- Puisque l'onde plane ne dépend pas de la position atomique, les forces F_i agissent sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de Hellmann-Feynman [24], $F_i = -\langle \phi | \cdot \frac{\partial H}{\partial R_i} | \phi \rangle$

Mais l'utilisation des fonctions d'ondes planes mène à quelques désavantages

- Leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés ;
- Aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides ; d'où un coût important dans les calculs ;
- Les conditions aux limites périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques.

1.8.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches du noyau. Il est alors plus intéressant de développer les fonctions $\varphi_{nB, \vec{k}}(\vec{r})$ de l'équation (1.8.2) non pas sur une base d'ondes planes mais sur une base combinant orbitales atomiques localisées aux environs des noyaux et ondes planes. C'est la méthode dite des ondes planes augmentées (APW).

La méthode (APW), Augmented Plane Wave, a été développée par Slater en 1937 [25], elle repose sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée « muffin-tin » et où ce potentiel est sphériquement symétrique.

Dans cette méthode il faut prendre compte des considération suivantes : près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement, par contre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde sont lisse. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées [26], une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère de rayon R et des ondes planes dans la région interstitielle, voir figure (1.8.1)

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) \end{cases} \quad (1.8.4)$$

Ω est le volume de la cellule de base du réseau ; les Y_{lm} sont les harmoniques sphériques et U_l est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right) r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (1.8.5)$$

C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est un paramètre et V le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les unités de Rydberg sont utilisées. Les fonctions radiales, définies par l'équation (1.8.5), sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation Muffin-Tin, dans laquelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et, a une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères fournissant ainsi, que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères, dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes, et après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|k + g|) Y_{lm}^*(k + G) \quad (1.8.6)$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère. Donc, les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et par les paramètres

de l'énergie E_l ; ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées APW. La méthode APW ainsi définie représente quelques difficultés :

1. Si E_l est pris comme un paramètre fixe, au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement, à utiliser APW comme base. ceci implique la résolution de l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S)C_i = 0$ mais les APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un chevauchement non-trivial S , en plus les APW ne représentent de solutions de l'équation de Schrödinger, à l'intérieur des sphères, qu'à l'énergie E_l ; ceci entraîne une manque de liberté variationnel, qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe (k), à partir d'une seule diagonalisation.

2. Il se trouve que, l'utilisation d'un potentiel du cristal, dans la méthode APW représente une tâche assez dure. les différentes bandes, en général, ont différents caractères d'orbitales dans la sphère, et cependant, dans un potentiel non sphérique, ces orbitales leur correspondent différents potentiels non sphérique, ces orbitales leur correspondent différents potentiels effectifs, ce qui diffère de la moyenne sphérique, qui est utilisée pour déterminer la fonction radiale.

3. Le $U_l(R)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule au limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales ; c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote ; les calculs deviennent plus compliqués, quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [27] et Anderson [28] ; l'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leur dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

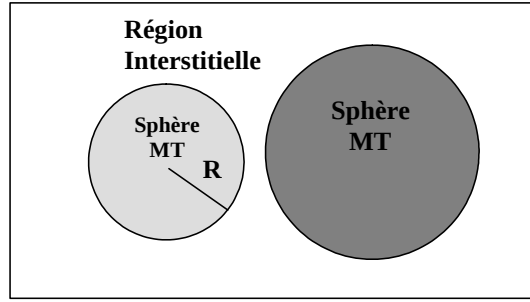


Fig. 1.8.1: Représentation du Potentiel Muffin-Tin

1.8.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW [29], [30] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn&Sham, pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons d'un cristal donné. Ceci est effectué en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée, en divisant la cellule unité (figure (1.8.2)) en :

- sphères atomiques non chevauchées, centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la détermination des fonctions de base, l'approximation Muffin-Tin est utilisée aussi ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (I), mais constant à l'extérieur (II).

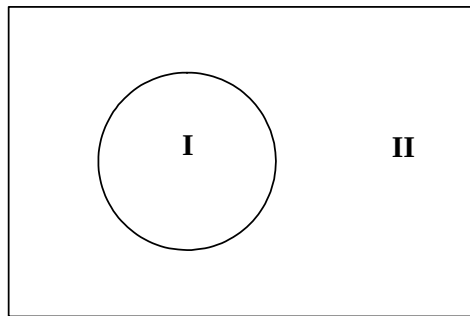


FIG. 1.8.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle (II).

1.8.4.1 *La méthode des ondes planes linéarisées (LAPW)*

Plusieurs modifications ont été proposées par Bross et al (1970), dans les quelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une unique diagonalisation.

Koelling [27] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites, sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs premières dérivées.

Anderson en 1975 [28] a étendu le travail fait par Koelling et Arbman [29] en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW). Ainsi, la méthode (LAPW) a été désignée à conduire la contribution de l'électron de valence à l'énergie totale. Ces énergies de valence contiennent les contributions valence-valence, cœur-valence et les contributions cœur-cœur.

La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbés, et des structures électroniques faites par plusieurs auteurs (Wimmer [30], Hamman [31], Blaha [32] et Mattheiss [33]). Et qui ont pu prouver que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques.

1.8.4.2 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FPLAPW, les fonctions de base dans les sphères Muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (1.8.7)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales et assurent, à la surface de la sphère Muffin-Tin, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) \right] & r < R \end{cases} \quad (1.8.8)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions (LAPWs) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode (APW). A l'intérieur des sphères, les fonctions (LAPWs) sont mieux adaptées que les fonctions (APWs). En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions (APWs).

Par conséquent, la fonction peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (1.8.9)$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère Muffin-Tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de

l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions (LAPWs) forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro.

On peut citer quelques propriétés des fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

- Les bandes d'énergie précises à un point donné k sont obtenues avec une seule diagonalisation.
- Il n'y a pas de problème d'asymptote car la continuité de la dérivée $\dot{U}_l(r)$, assure le non découplage des ondes planes et des orbitales locales.
- La convergence est devenue plus rapide.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes, à un point donné k , sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- Les fonctions de base de la méthode LAPW ont une plus grande flexibilité que celle de la méthode APW dans les sphères, car on a deux fonctions à la place d'une, ce qui signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.

1.8.4.3 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère Muffin-Tin. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_{G_{max}} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_{G_{max}}$ compris entre 7 et 9.

Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (1.8.10)$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère Muffin-Tin pour $l=0$. La condition aux limites $rU_l(0)=0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = r\dot{U}_l(r) \quad (1.8.11)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère Muffin-Tin.

$$\int_0^R r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (1.8.12)$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (1.8.11) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (1.8.12), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^R r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (1.8.13)$$

La fonction $\dot{U}_l$ est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^R r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (1.8.14)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R^2 \left\{ U_l'(R) \dot{U}_l(R) - U_l(R) \dot{U}_l'(R) \right\} = 1 \quad (1.8.15)$$

Avec

$$U_l'(E, r) \equiv \frac{(\partial U_l)(E, r)}{\partial r} \quad (1.8.16)$$

Et

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \frac{(\partial U_l)(E, r)}{\partial E} \quad (1.8.17)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (1.8.18)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $\left(\left\| \dot{U}_l \right\| \right)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [16] quand :

$$\left\| \dot{U}_l \right\| = |El - E| \leq 1 \quad (1.8.19)$$

Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. 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. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [34].

La modification relativiste consiste à remplacer (1.8.11) et (1.8.12) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [34] (voir aussi Rosicky [35], Wood et Boring[36], Takeda [37]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par

$$H_D = C_{\alpha p} + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (1.8.20)$$

Avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad (1.8.21)$$

Et

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.8.22)$$

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

χ :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (1.8.23)$$

Φ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\epsilon - V)\Phi \quad (1.8.24)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\epsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (1.8.25)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\epsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} + (\sigma p)\Phi + V\Phi = \epsilon\Phi \quad (1.8.26)$$

En utilisant l'approximation suivante :

$$\left(1 + \frac{\epsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\epsilon - V}{2mc^2} \quad (1.8.27)$$

Avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V$$

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

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\epsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{P^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \epsilon\Phi \quad (1.8.28)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V - \frac{P^4}{2m} - \frac{\hbar^2}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \Phi = \epsilon \Phi \quad (1.8.29)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. 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 Muffin-Tin devient :

$$\Psi_{k\alpha} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\alpha} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{k\alpha} \end{bmatrix} \quad (1.8.30)$$

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

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r} \right) f_k \quad (1.8.31)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 3Mc f_k \quad (1.8.32)$$

Où

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

k , est numéro quantique relativiste donné par l et j ,

$\chi_{k\alpha}$ l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (1.8.31) et (1.8.32) donne :

$$\frac{-1}{2M} \left[g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' g'_k / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g'_k / 4M^4 c^2 = E g_k \quad (1.8.33)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=l$ ou $k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [34] (voir aussi Rosicky [35], Wood et Boring [36], Takeda [37]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (1.8.34)$$

Qui donne compte tenu de l'équation (1.8.32)

$$fk = \phi_k + \frac{1}{2Mcr}(k+1)g_k \quad (1.8.35)$$

A partir de l'équation (1.9.33), en négligeant le dernier terme et en remplaçant par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r}\phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{C}(V-E) \right] g_l \quad (1.8.36)$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l. les équations (1.9.34) et (1.9.35) forment un système d'équations couplées. On peut résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (1.9.30) devient :

$$\Psi_{k\alpha} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\alpha} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\alpha} \end{bmatrix} \quad (1.8.37)$$

L'équation (1.9.37) écrite avec les nombres quantiques lm

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (1.8.38)$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (1.9.35) et (1.9.36)

Louks [26] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = r g_l$$

Et

$$Q_l = r c \phi_l$$

Alors :

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_l \quad (1.8.39)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (\frac{2Z}{c})^2]^{1/2}}{(\frac{2Z}{c})} \quad (1.8.40)$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right) (k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (1.8.39). La dérivée par rapport à l'énergie conduite à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_l' = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (1.8.41)$$

$$\dot{Q}_l' = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l)\right] \dot{P}_l \left[-\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1\right] P_l \quad (1.8.42)$$

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 (1.8.12) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

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

$$\langle lms | .H | l'm's' \rangle = \epsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{u'} \int dr^3 \frac{g_l}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r}V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L.Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (1.8.43)$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | .H | l'm's' \rangle = \delta_{u'} (4\pi\delta_{mm'}\delta_{ss'} .N_l - S_l \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L.Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (1.8.44)$$

Avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (1.8.45)$$

Et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (1.8.46)$$

Finalement, le deuxième terme dans les équations (1.8.43) et (1.8.44) 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 dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

1.8.4.4 Les 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 de Muffin-Tin.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \sqrt{\Omega} \exp(ik_n r) \quad (1.8.47)$$

Avec $k_n \equiv k + K_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\phi(k_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (1.8.48)$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et K_n 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 FP-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.

$$\phi(k_n, R) = 4\pi\sqrt{\Omega} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R) \quad (1.8.49)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \sqrt{\Omega} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (1.8.50)$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U} \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (1.8.51)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \sqrt{\Omega} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (1.8.52)$$

$$b_l(K_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr}\right) j_l(k_n R) - U_l \left(\frac{d}{dr}\right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \quad (1.8.53)$$

et, compte tenu de l'équation (1.8.15), (1.8.49) devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \sqrt{\Omega} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (1.8.54)$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}_l' j_l(n) \quad (1.8.55)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \sqrt{\Omega} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (1.8.56)$$

$$b_l(k_n) = U_l' j_l(n) - U_l j'_l(n) \quad (1.8.57)$$

Où $j_l(k_n R)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

Références

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 457(1927).
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory, McGraw-Hill, New York (1989).
- [3] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [7] K. Schwarz Phys. Rev. 5, 2622 (1972).
- [8] R. Gàspàr, Acta Phys. Hung. 3 , 263-85 (1954).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [11] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics, 38, 135 (1984).
- [12] N. Hadjisavvas and A. Theophilou, Phys. Rev. A, 30, 2183 (1984).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45, 566 (1980).
- [14] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid state Phys., 4, 2064 (1971).
- [15] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 4716 (1977).
- [16] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977).
- [17] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 906 (1977).
- [18] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901(1977).
- [19] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R.Williams. Calculated Electronic Properties of Metals.New-York (1978). Pergamon Press.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H.Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Wien 2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, édité par KarlHeinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche) (2001).
- [21] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, Solid State Physics (Holt Saunders, Philadelphia) 103 (1976).
- [22] D.J. Chadi and L.Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747(1993).
- [23] H.J. Monkhorst and J.D.Pack, Phys. Rev. B 18, 5897(1978).

- [24] R.P.Feynmann, Phys. Rev. 56, 340(1939).
- [25] J.C.Slater, Phys. Rev. 51, 846(1937).
- [26] T.L.Loucks, the Augmented-Plane-Wave Method, (Benjamin, New York, 1967).
- [27] D.D.Koelling, Phys. Rev. 188, 1049 (1969).
- [28] D.D.Koelling and G.O.Abrman, J. Phys. F 5, 2041(1975).
- [29] O.K.Anderson, Phys.Rev.B12, 3060(1975).
- [30] E.Wimmer, H.Krakauer, M.Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [31] D. R.Hamann Phys. Rev. Lett. 42, 662, (1979).
- [32] P.Blaho,K.Schwarz, P.Sorantain and S.B.Trickey, Comp. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [33] L. F.Mattheiss and D. R.Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [34] D.D.Koelling and B.N.Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [35] F.Rosicky, P.Weinberg and F.Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [36] H.Wood and A.M.Boring, Phys. Rev. B 18, 2701 (1978).
- [37] T.Takeda, J. Phys. F 9, 815(1979).

Chapitre II

PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES DES COMPOSÉS PbX (X=S, Se, Te et Po)

2.1 *Introduction*

Il eut maints travaux traitant les trois composés PbX [1-3], le sulfure de plomb PbS est le premier composé de la liste des sels de plomb, il est extrait à partir de la galène (du grec galène : minerai de plomb) dont l'exploitation remonte à l'antiquité. Le Sélénium de Plomb PbSe est un minerai d'aspect extérieur semblable au PbS, sa couleur gris clair et vive tire sur le bleu rougeâtre. Le PbSe est le second composé de la liste de part le nombre atomique du cation. Le Tellure de Plomb PbTe se trouve naturellement se forme minéral, et ressemble fort à la galène.

Le polonium de plomb est le dernier composé de la liste, les études concernant ce composé sont aussi anciens que rares. Les nombres atomiques de atomes constitutants sont de masses presque similaires ; de plus le polonium se transforme en plomb avec une période de 138 jours en émettant des particules α , ce qui rend les applications basées sur ce composé réservées au domaine des énergies nucléaire ou il est utilisé comme source radioactive [4-6].

2.2 *Propriétés structurales*

Notre étude a pour but de déterminer la phase la plus stable et de calculer par la méthode (FP-LAPW) les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité ainsi que sa dérivée) des structures zinc blende (ZB), Wurtzite, NaCl (rock-salt), CsCl, CmCm, Pnma, PbO, GeS et TlI.

La structure de bande et le profil de la densité d'état ainsi que les contours de la densité de charge déterminent les propriétés électroniques des composés étudiés. Nous nous sommes intéressés à la présentation des propriétés optiques en comparaison à des données expérimentales. L'ensemble de ces calculs est basé sur l'approximation GGA associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7,8].

Les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = E_o - \frac{B_o V_o}{B'_o - 1} + \frac{B_o V}{B'_o} \left(\frac{(V_o/V)^{B_o}}{B'_o - 1} + 1 \right) \quad (2.2.1)$$

V_o : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

B_o : module de rigidité et B'_o sa dérivé première.

$$V = V_o \left(1 + \frac{B'_o P}{B_o} \right)^{-\frac{1}{B'_o}} \quad (2.2.2)$$

Le module de rigidité B_o est déterminé par :

$$B_o = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.2.3)$$

Dans ce travail on a utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack (MP) [10]. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente avec 55 points k dans la zone réduite de Brillouin en phase zinc-blende, 48 points en phase wurtzite, 35 points en phases NaCl et CsCl, 108 points en phase GeS, 125 points en phase TII, et 120 points pour les phases orthorhombic Pnma, Cmcu et PbO. Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$, $R_{MT}K_{MAX} = 8$ et en série de Fourier dans les régions interstitielles.

Les rayons muffin-tin (RMT) ont été choisis égaux à 2.8 u.a, 2.4 u.a, 2.5 u.a et 2.6 u.a pour les atomes Pb, S, Se et Te respectivement, dans le cas du PbPo les RMT ont été choisis égaux à 2.5 u.a, pour le Pb et le Po .

Les figures 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 et 2.2.4 illustrent la variation de l'énergie totale des composés binaires PbX dans les structures zinc blende, wurtzite, NaCl, CsCl, PbO, CmCm, GeS, TII et Pnma en fonction du volume

On remarque que pour le PbS la phase GeS est concomitante à la phase stable NaCl, mais les deux phases ne s'entrecroisent pas. La différence d'énergie est plus prononcée entre les phases NaCl et GeS pour les composés PbSe et PbTe .

Pour le PbPo l'écart entre les différentes phases est très faible , surtout entre les phases Pnma et Cmcn. On remarque aussi, pour tous les composés, que la phase Pnma est la nouvelle phase dans laquelle ces matériaux cristallisent sous l'effet de la pression.

Les paramètres structuraux (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée) calculés pour la phase stable NaCl sont donnés dans le tableau 2.2.1. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théorique, notamment avec ceux de Hummer et Wei [3,11].

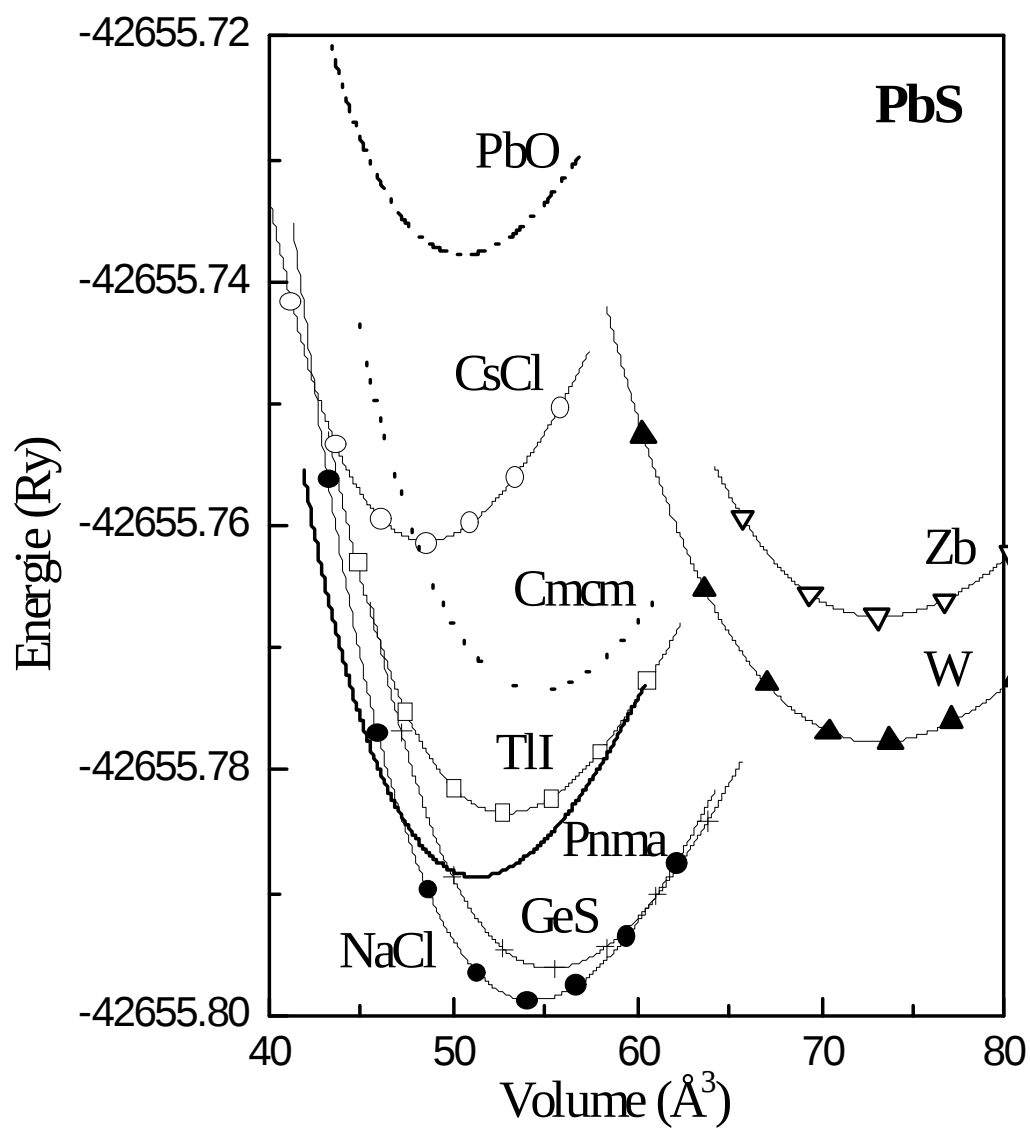


FIG. 2.2.1: Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbS.

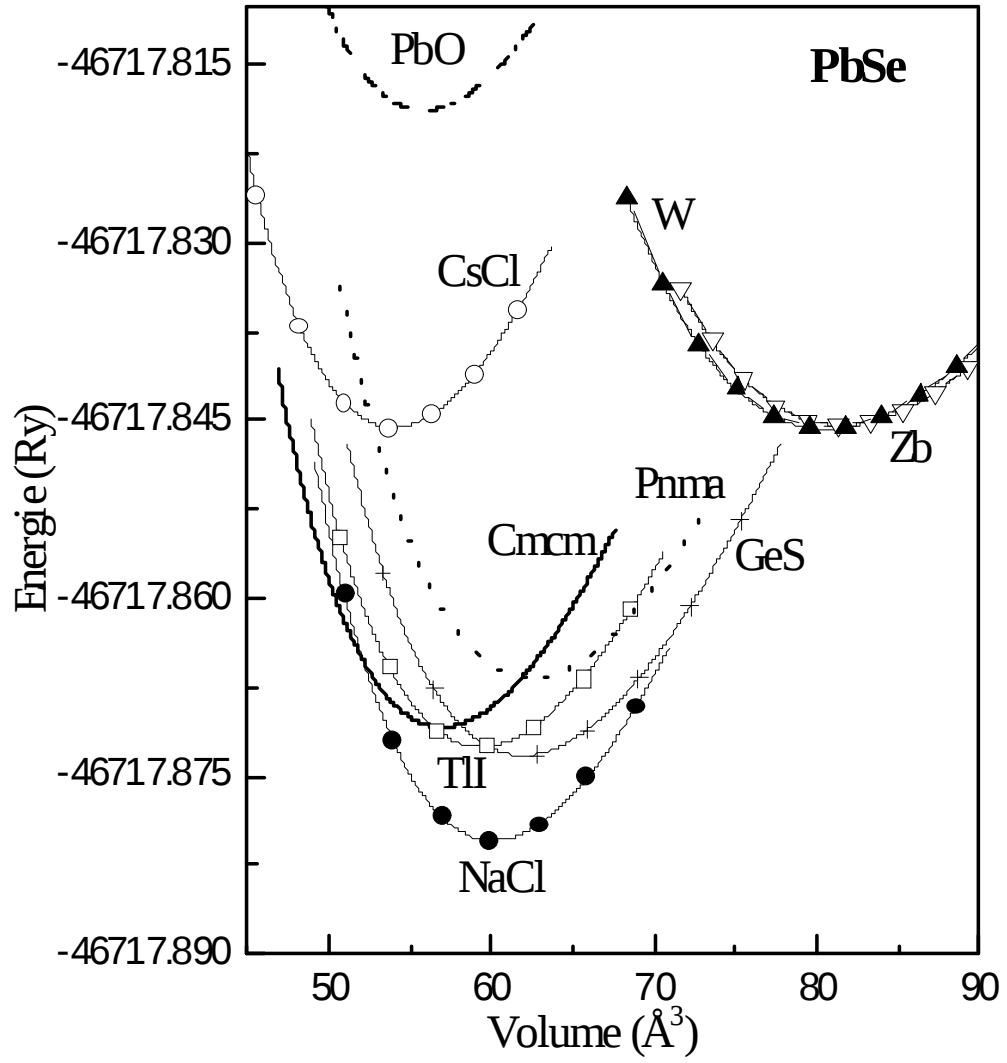


FIG. 2.2.2: Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbSe.

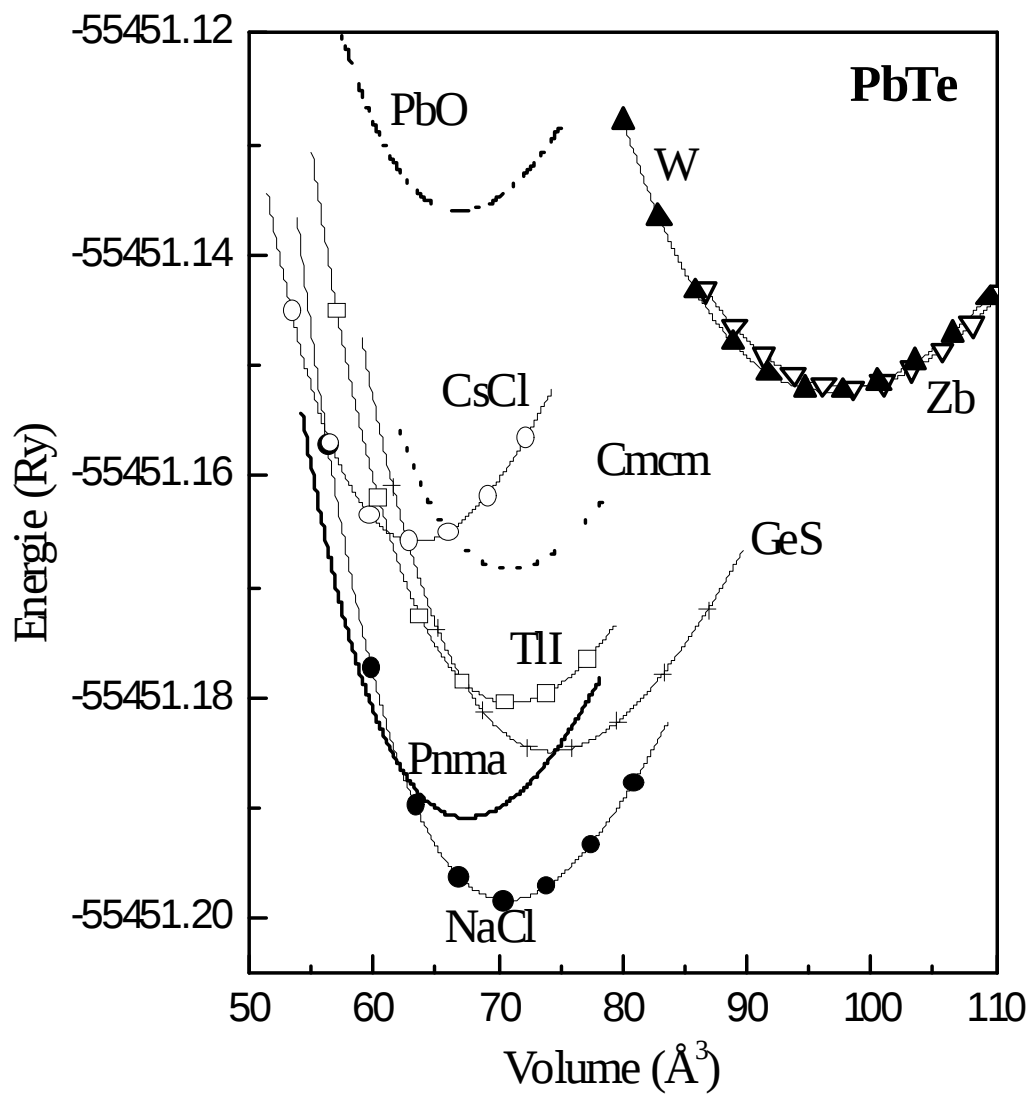


FIG. 2.2.3: Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbTe.

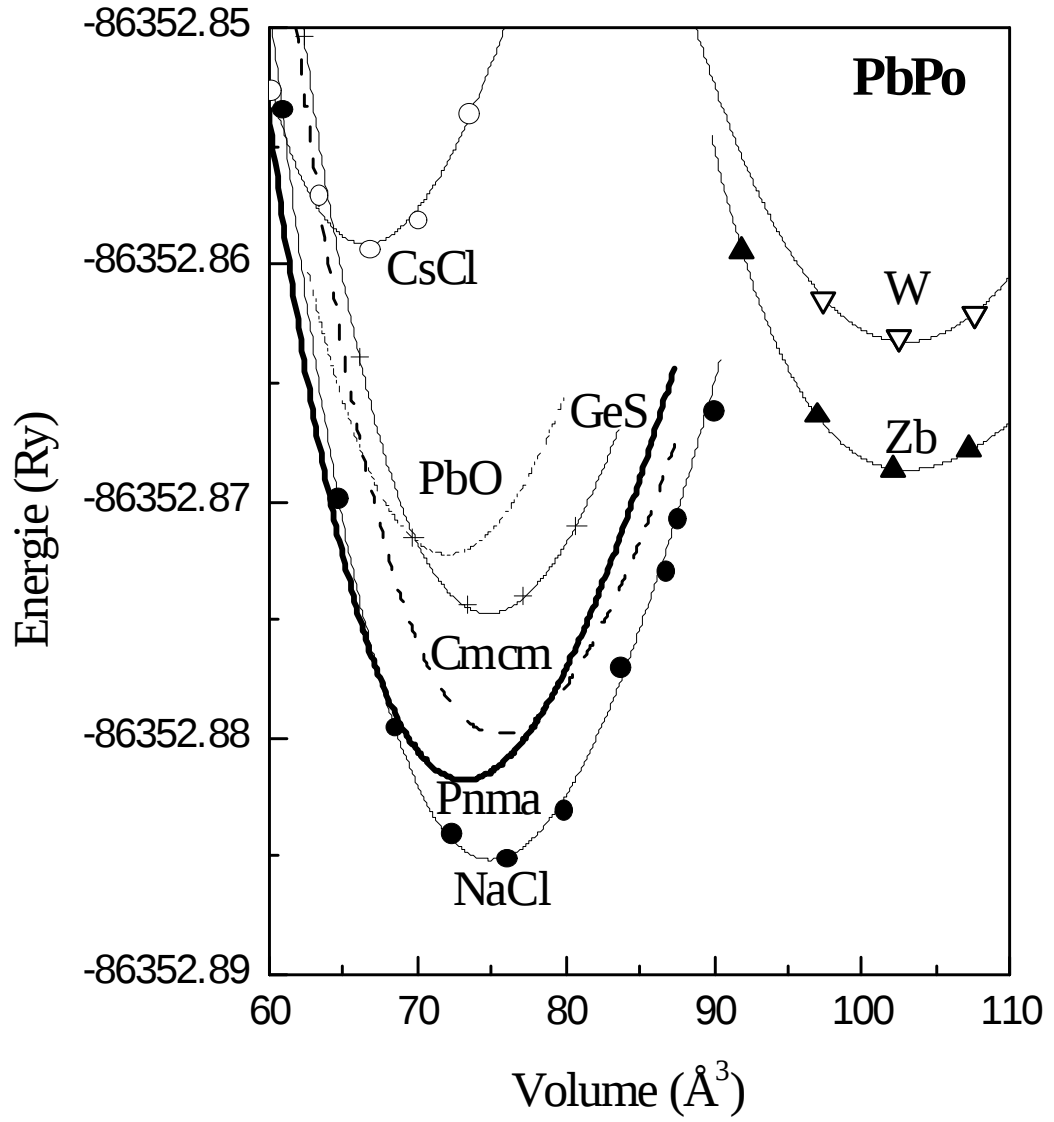


FIG. 2.2.4: Energie en fonction du volume des différentes phases du composé PbPo.

Matériau		a(Å)	B(GPa)	B'
PbS	<i>Présent calcul</i>	6.007	55.16	4.10
	<i>Autres calculs</i>	6.012 ^a	52.0 ^a	
		5.906 ^b	36.9 ^b	4.38 ^b
	<i>Expérimental</i>	5.936 ^c	62.8 ^c	—
		5.929 ^d	62.2 ^d	—
PbSe	<i>Présent calcul</i>	6.212	49.12	4.09
	<i>Autres calculs</i>	6.226 ^a	44.5 ^a	
		6.098 ^b	60.8 ^b	4.56 ^b
		6.215 ^e	48.88 ^e	3.64 ^e
	<i>Expérimental</i>	6.124 ^e	54.1 ^e	—
		6.117 ^d	54.1 ^d	—
PbTe	<i>Présent calcul</i>	6.562	42.06	3.02
	<i>Autres calculs</i>	6.582 ^a	37.5 ^a	
		6.439 ^b	51.7 ^b	4.52 ^b
		6.557 ^e	40.3 ^e	4.27 ^e
	<i>Expérimental</i>	6.462 ^c	39.8 ^c	—
		6.443 ^d	41.1 ^d	—
PbPo	<i>Présent calcul</i>	6.727	37.91	3.48
	<i>Autres calculs</i>	6.590 ^f	—	—
	<i>Expérimental</i>	6.60 ^g	—	—

Tab. 2.2.1: Paramètres structuraux des composés PbX dans la structure NaCl.^a[3], ^g[4], ^b[11], ^c[12], ^d[13], ^e[14], ^f[15].

La figure 2.2.5 représente la variation du paramètre de maille des composés PbX en fonction du numéro atomique Z. On remarque clairement que les composés PbS, PbSe et PbPo obeissent à une variation linéaire du paramètre de maille, par contre le composé PbTe présente un écart de 2.7% par rapport à la droite, donc c'est un membre anormal de la famille PbX, cette anomalie se répercute directement sur le calcul du gap d'énergie.

La figure 2.2.6 représente l'évolution de l'écart énergétique entre les différentes phases étudiées en fonction du numéro atomique Z. On note une faible variation d'énergie entre les phases NaCl et Pnma sauf qu'elle diminue rapidement avec l'augmentation de Z. Par contre l'écart énergétique entre les phases Pnma et CsCl varie faiblement en fonction de Z; la différence entre le PbS et le PbSe est de 4%; entre le PbSe et le PbTe elle est de 2%; et entre le PbTe et le PbPo elle est de 2.3%.

La différence des énergies minimales entre les phases Pnma et NaCl d'une part et entre les phases CsCl et Pnma d'autre part des composés PbX sont données en electron-volt dans le tableau 2.2.2 :

$\Delta E(eV)$	<i>PbS</i>	<i>PbSe</i>	<i>PbTe</i>	<i>PbPo</i>
$E_{Pnma} - E_{NaCl}$	0.151	0.128	0.102	0.046
$E_{CsCl} - E_{Pnma}$	0.365	0.348	0.339	0.308

TAB. **2.2.2:** Ecart énergétique entre la phase stable NaCl, la phase intermédiaire Pnma et la phase CsCl.

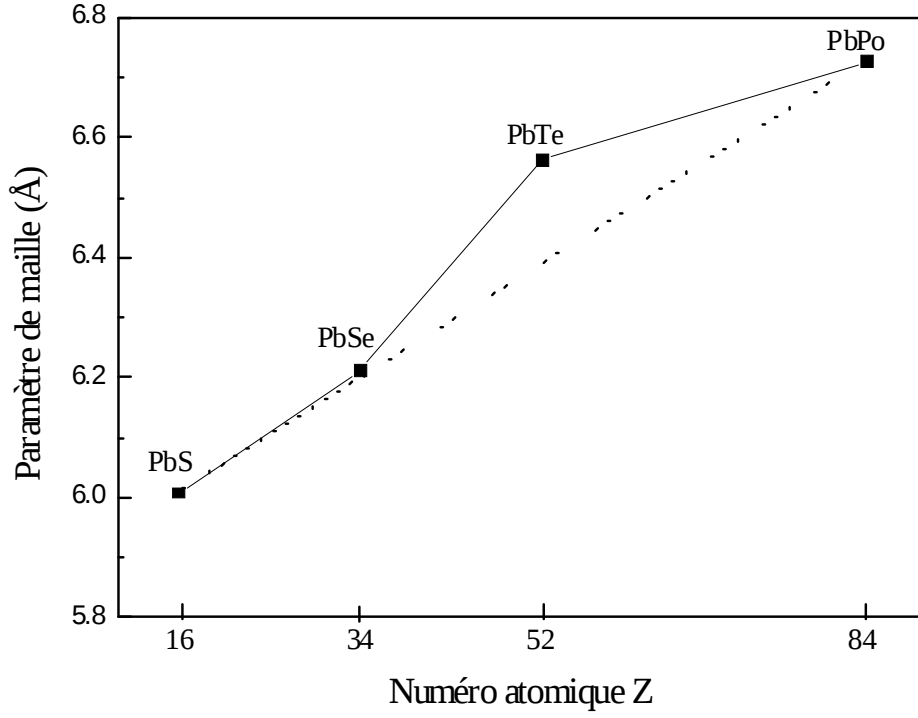


FIG. 2.2.5: Variation du paramètre de maille des composés PbX en fonction du numéro atomique.

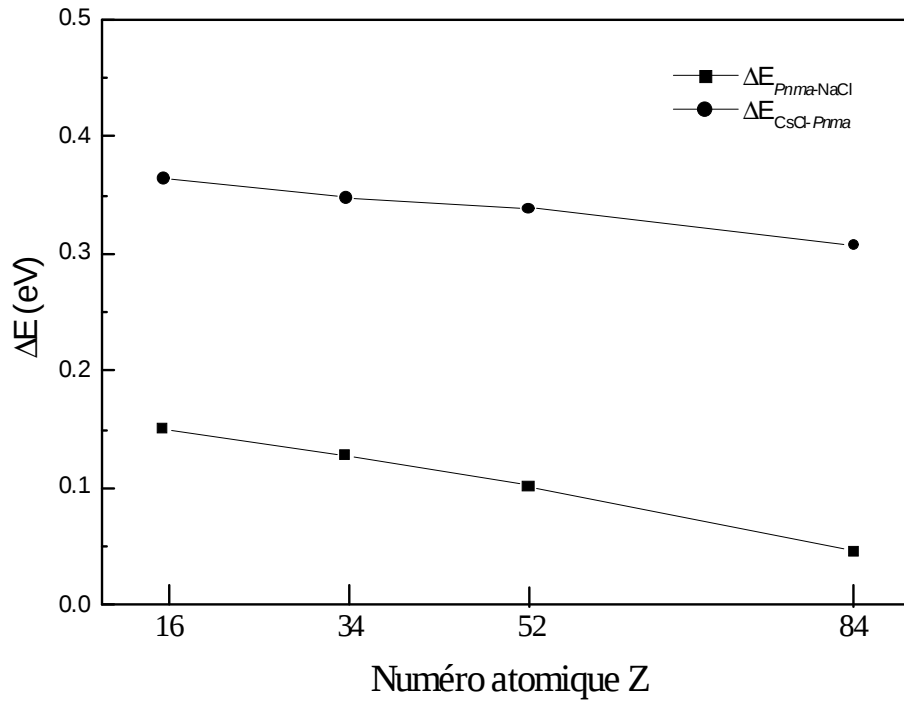


FIG. 2.2.6: Variation de l'écart énergétique entre les différentes phases de transition en fonction du numéro atomique.

2.3 Propriétés électroniques

2.3.1 Structures de Bandes

Les structures de bandes des composés PbX dans la phase stable NaCl sont représentées sur les figures 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3 et 2.3.4. Les différentes structures de bande des quatre matériaux présentent une forte ressemblance topologique. Le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) se retrouvent au point L, ce qui fait des sels de plomb des semi conducteurs à faible gap direct en L[5], contrairement aux composés III-V traditionnels où les gaps sont soit direct en Γ ou indirect en X.

Les figures montrent que la plus basse bande énergétique est dominée par les électrons d du plomb ; la bande suivante par les électrons s des anions ; entre -10 et -5 eV se sont les états s du plomb. La quatrième bande est représentée par les électrons p des anions et une contribution de quelques électrons du plomb. La bande au dessus du niveau de Fermi E_f est dominée par les électrons p du plomb. On note qu'au point Γ la bande 6s du plomb est située en dessous du haut de la bande de valence, alors que dans les semi-conducteurs conventionnels III-V et II-VI la bande s du cation est inoccupée. L'existence de la bande Pb-s occupée se traduit par une forte répulsion entre les états s du plomb et les états p de l'anion au point L [5,11].

Les valeurs des gaps d'énergie dans les directions L et Γ , $E_g(L)$ et $E_g(\Gamma)$, pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont illustrées dans le tableau 2.3.1. Il a été prouvé expérimentalement que le gap de bandes (E_g) ne décroît pas avec l'augmentation du numéro atomique Z de l'anion, mais présente l'ordre anormal [16,17] suivant :

$E_g(PbS) > E_g(PbTe) > E_g(PbSe) > E_g(PbPo)$, contrairement aux semi-conducteurs II-VI où E_g décroît avec Z [18].

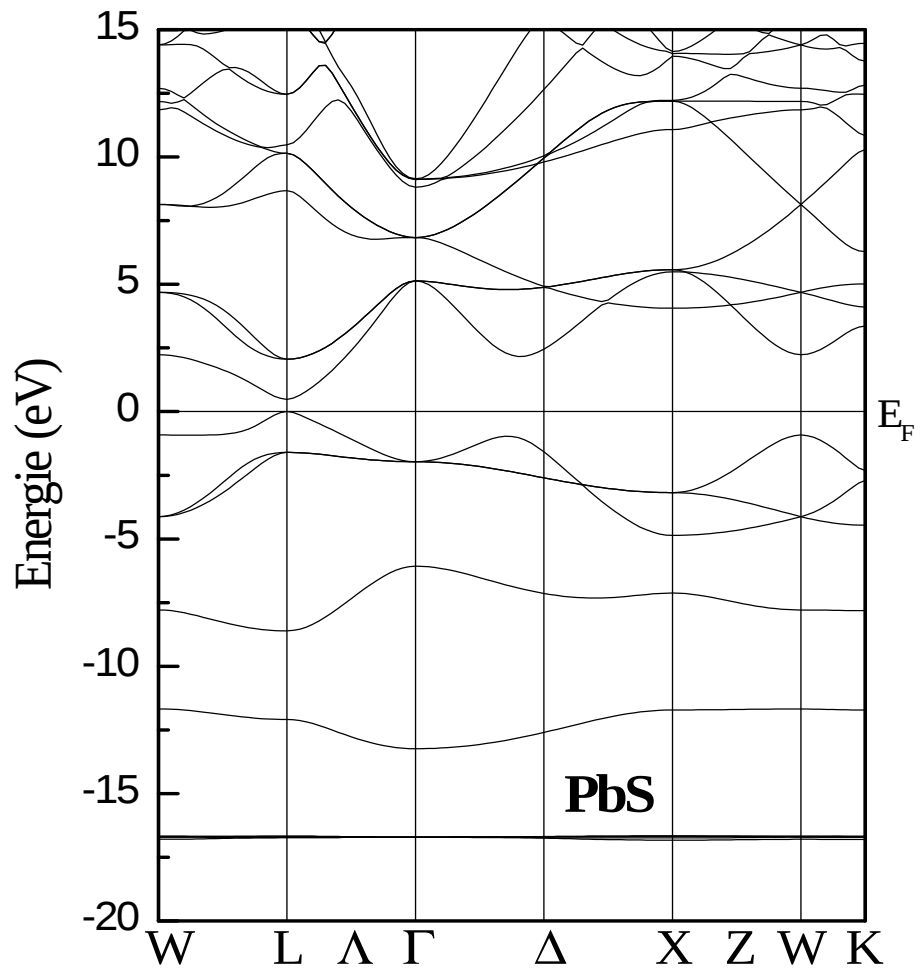


Fig. 2.3.1: Structure de bande du composé PbS.

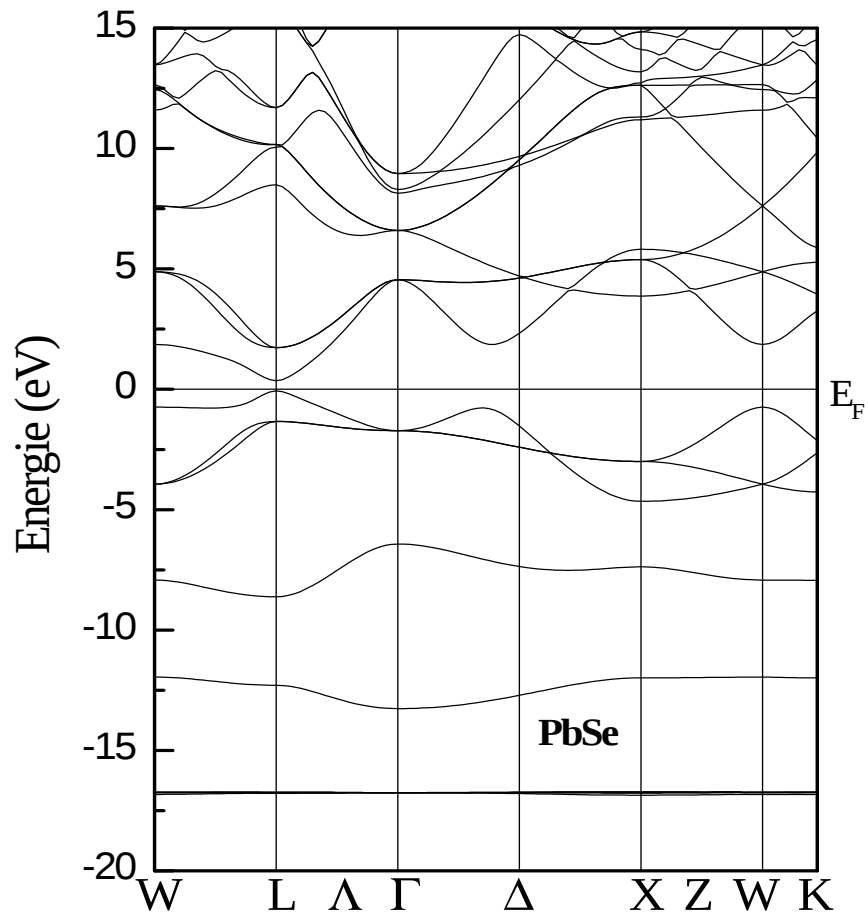


Fig. 2.3.2: Structure de bande du composé PbSe.

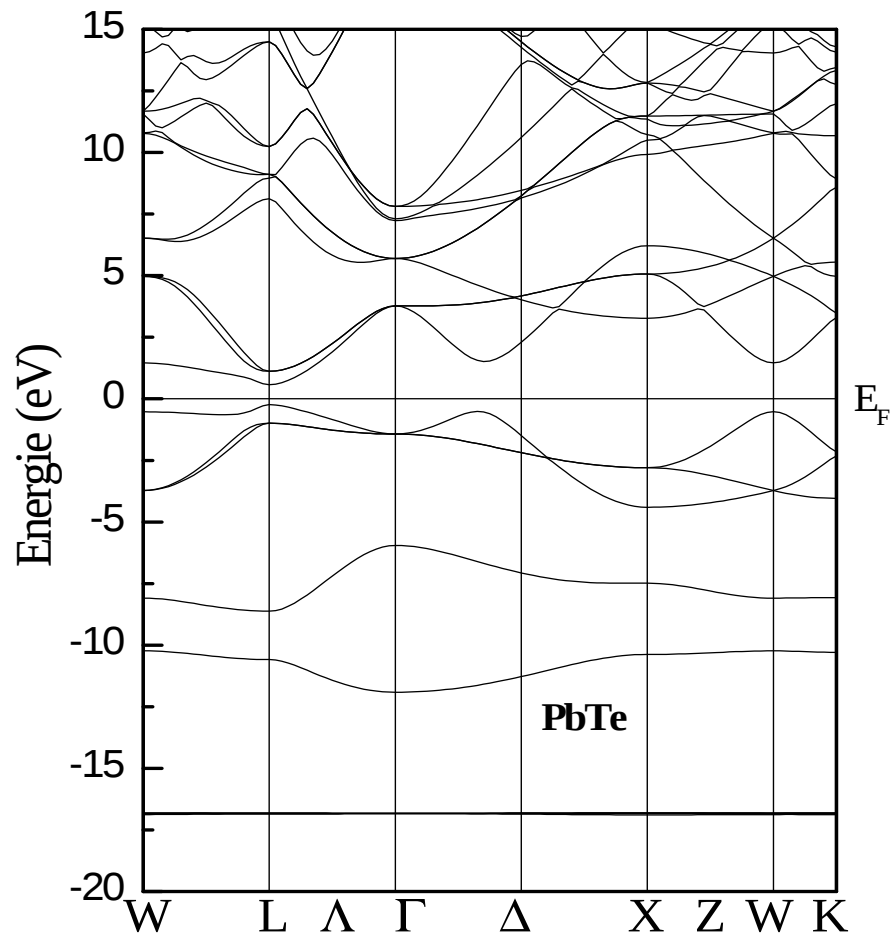


Fig. 2.3.3: Structure de bande du composé PbTe.

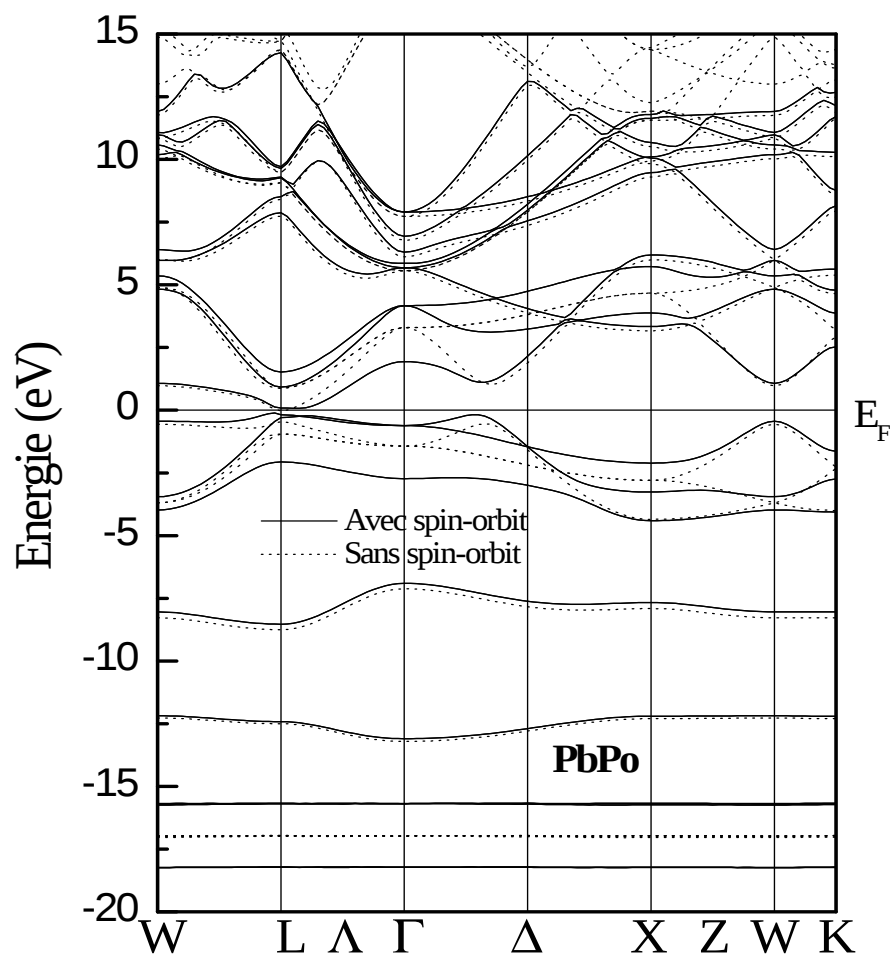


Fig. 2.3.4: Structure de bande du composé PbPo.

<i>Composé</i>	<i>Gap</i>	<i>Présent calcul</i>	<i>Autres calculs</i>	<i>Expérimental</i>
<i>PbS</i>	$E_g(L)$	0.44	0.29 ⁱ 0.34 ^j 0.223 ^k	0.29 ^h
	$E_g(\Gamma)$	7.06	5.97 ⁱ 7.29 ^j	
<i>PbSe</i>	$E_g(L)$	0.42	0.17 ⁱ 0.38 ^j 0.152 ^k	0.17 ^h
	$E_g(\Gamma)$	6.26	5.17 ⁱ 6.601 ^j	
<i>PbTe</i>	$E_g(L)$	0.78	0.19 ⁱ 0.737 ^j 0.649 ^k	0.19 ^h
	$E_g(\Gamma)$	5.21	3.92 ⁱ 5.337 ^j	
<i>PbPo</i>	$E_g(L)$	0.036	-0.1 ^l -0.274 ^m	
	$E_g(L)_{SO}$	0.034		
	$E_g(\Gamma)$	0.347	0.191 ^m	
	$E_g(\Gamma)_{SO}$	0.35		

Tab. 2.3.1: Valeurs des gaps d'énergie E_g pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo..

^l[5], ^m[6], ^h[19], ⁱ[11], ^j[20] , ^k[21].

2.3.2 Densités d'états des composés PbX

Un ingrédient essentiel pour la détermination des propriétés électroniques des solides est celui de la distribution des énergies des électrons de bande de valence et de conduction [14]. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport, la photo-émission des solides exigent la connaissance de la densité électronique des états (DOS). Théoriquement les quantités telles que l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi et la probabilité de passage par effet Tunnel des électrons et des trous à travers les barrières interfaciales nécessitent des calculs détaillés de la densité d'état électronique.

Les figures 2.3.5, 2.3.6, 2.3.7, 2.3.8 et 2.3.9 présentent les densités d'états totale et partielle des composés PbX (X=S, Se, Te et Po). Cette densité est caractérisée par deux régions séparées par un gap d'énergie.

A partir des densités d'états partielles, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés. Le bas de la bande de valence (BV) est dominé par le caractère d du plomb avec l'apparition de quelque états s et p minoritaires des anions (S, Se, Te et Po). L'effet du spin-orbite dans le cas du PbPo (figure 2.3.9) se traduit par une levée de dégénérescence de l'état d, d'où l'apparition de deux états localisés entre -15 et -20 eV.

Le milieu de la même bande est partagé par des états s des anions et pour des énergies supérieures des états p du plomb. Par contre les énergies du sommet de la BV sont constituées des états p des anions avec une faible contribution des états p du plomb au centre de la BV.

Dans la deuxième région, le minimum de la bande de conduction (BC) est constitué essentiellement des états p de l'atome Pb et d'états s de l'anion (S, Se, Te et Po). Le haut de la BC est caractérisé par un mélange de caractères (s, p, d) des deux atomes, ceux du plomb et des anions, où les états p prédominent.

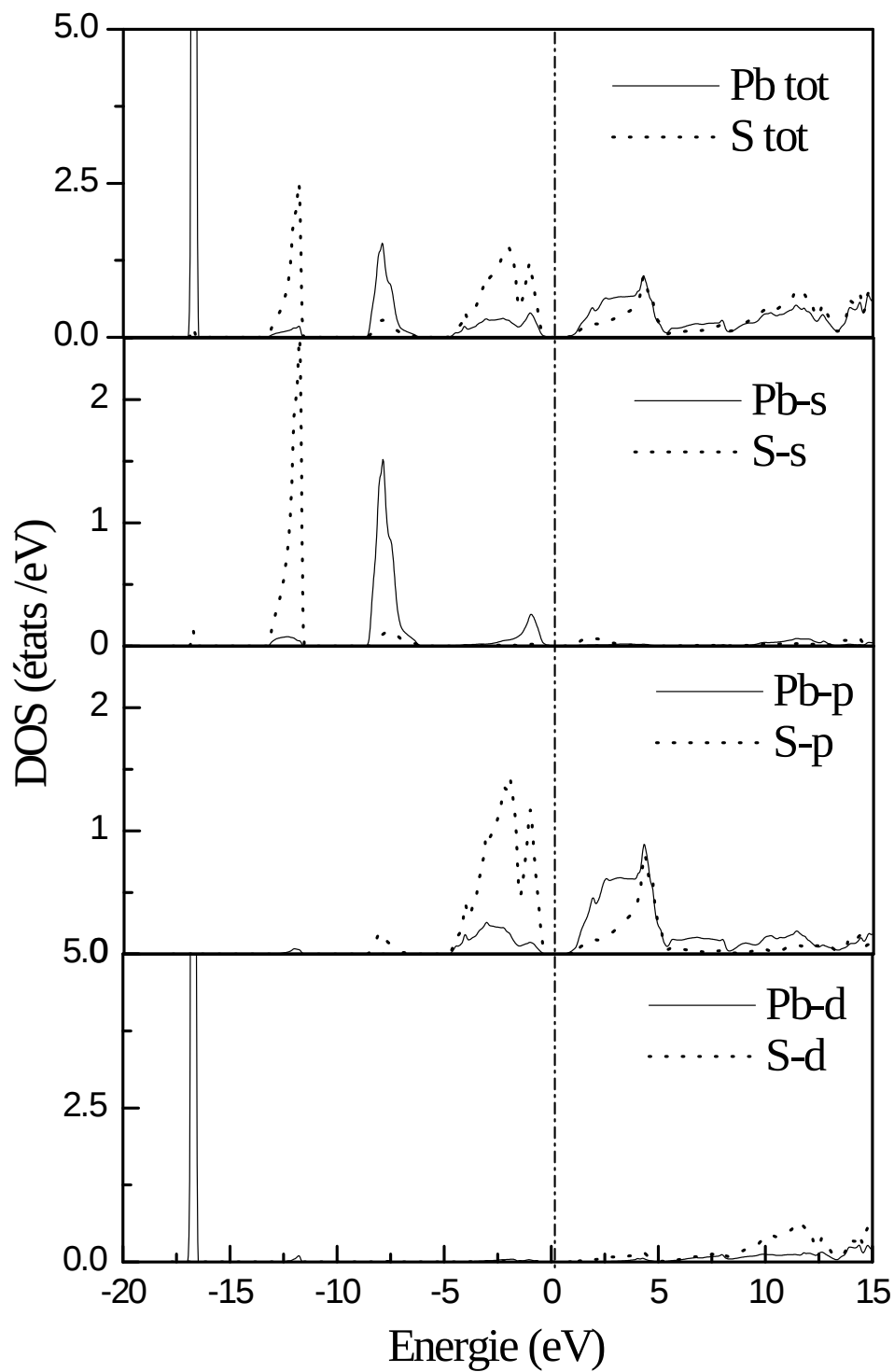


Fig. 2.3.5: Densités d'états totales et partielles du composé PbS.

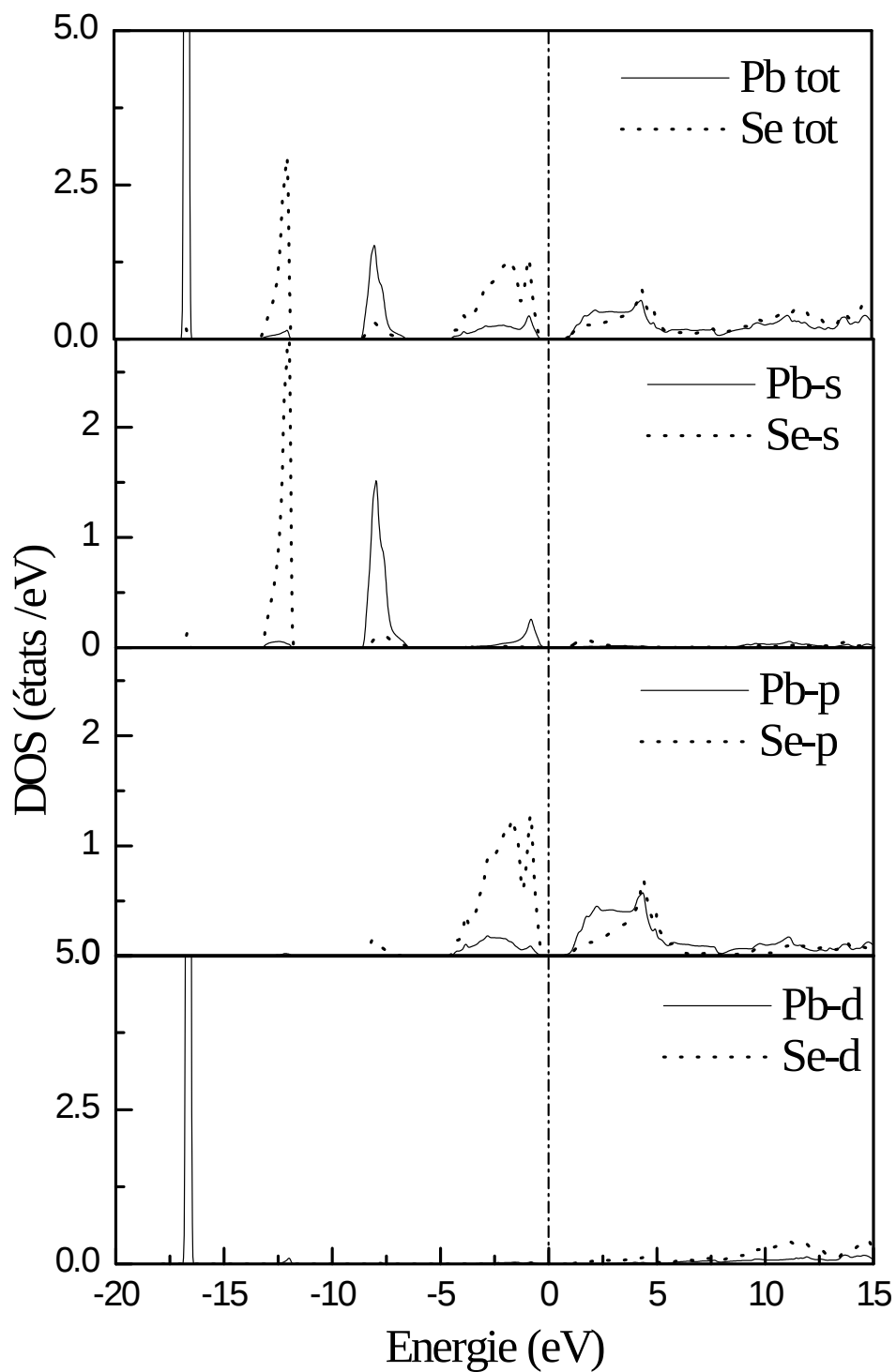


Fig. 2.3.6: Densités d'états totales et partielles du composé PbSe.

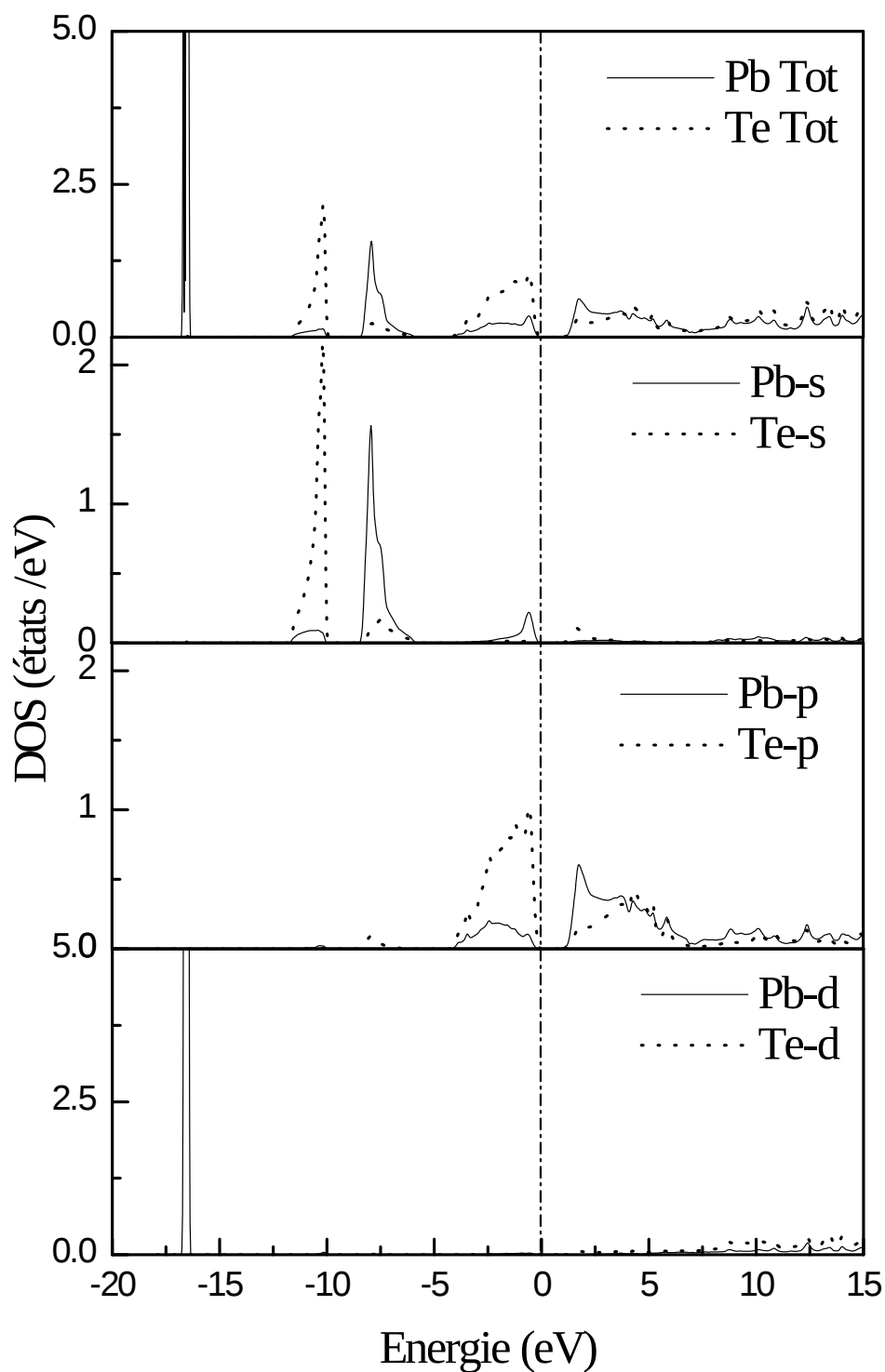


Fig. 2.3.7: Densités d'états totales et partielles du composé PbTe.

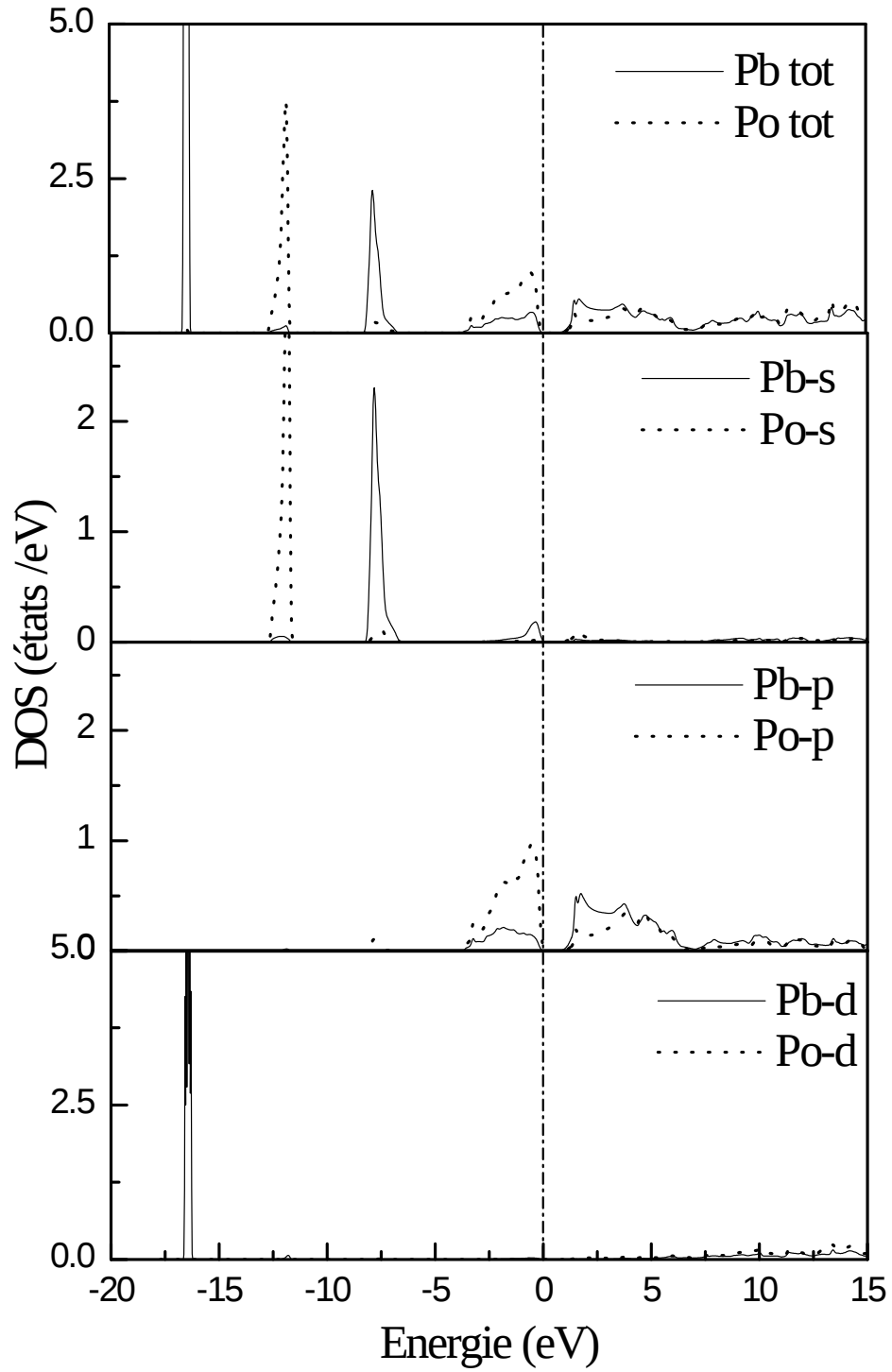


FIG. 2.3.8: Densités d'états totales et partielles du composé PbPo (sans spin orbite).

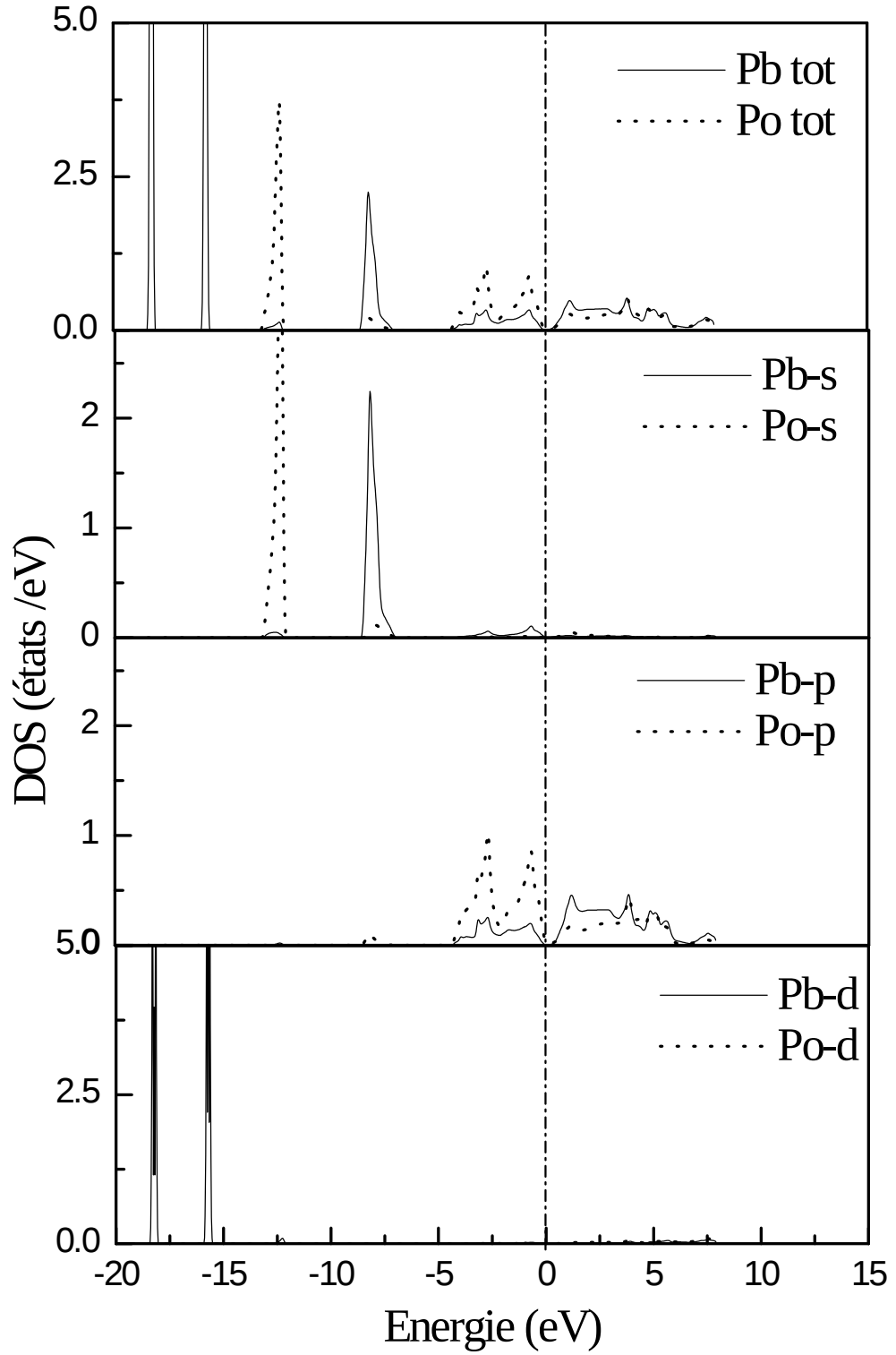


FIG. 2.3.9: Densités d'états totales et partielles du composé PbPo (avec spin orbite).

2.3.3 Densité de charge des composés PbX

La distribution de la densité de charge de valence dans un cristal est un aspect important de la structure électronique, elle indique la nature des liaisons cristallines. Les figures 2.3.10, 2.3.12, 2.3.14. et 2.3.16 montrent les contours de la densité de charge électronique des quatre matériaux PbX dans le plan (100).

Nous avons également illustrés les profils de densités de charge correspondants dans les figures 2.3.11, 2.3.13, 2.3.15. et 2.3.17 pour mieux définir la nature des liaisons entre le plomb et l'atome chalcogène dans les quatre composés. Les distributions des charges sont sensiblement identiques mis à part les longueurs de liaisons qui diffèrent.

D'après les figures 2.3.10, 2.3.12, 2.3.14. et 2.3.16, on remarque que le transfert de charge se fait de l'anion vers le cation. La charge autour des sites de l'anion (S, Se, Te et Po) est dominée par les états s et p par contre autour du site du cation (Pb) elle est à caractère s. Le caractère ionique prédominant des liaisons chimiques entre le plomb et les atomes chalcogènes se traduit par l'absence totale de la densité de charge électronique dans les sites interstitiels.

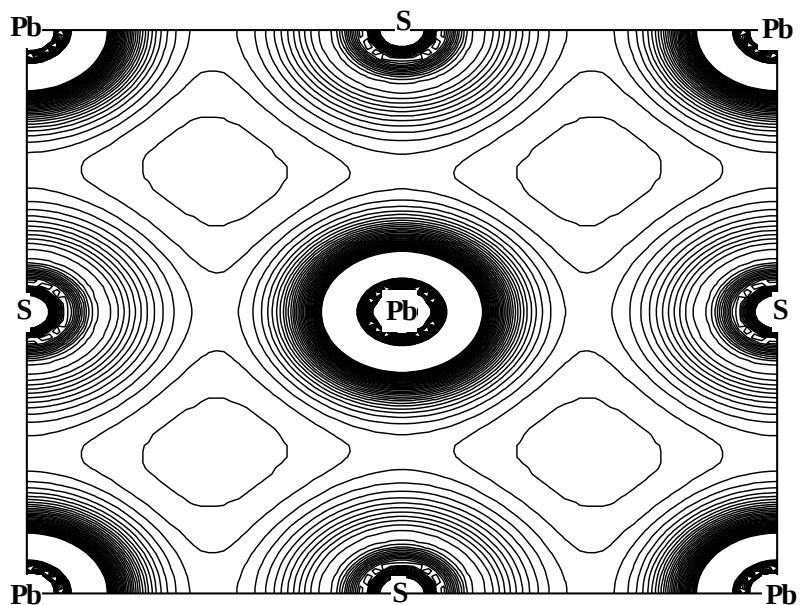


FIG. 2.3.10: Contour de la densité de charges électroniques du composé PbS suivant le plan (100).

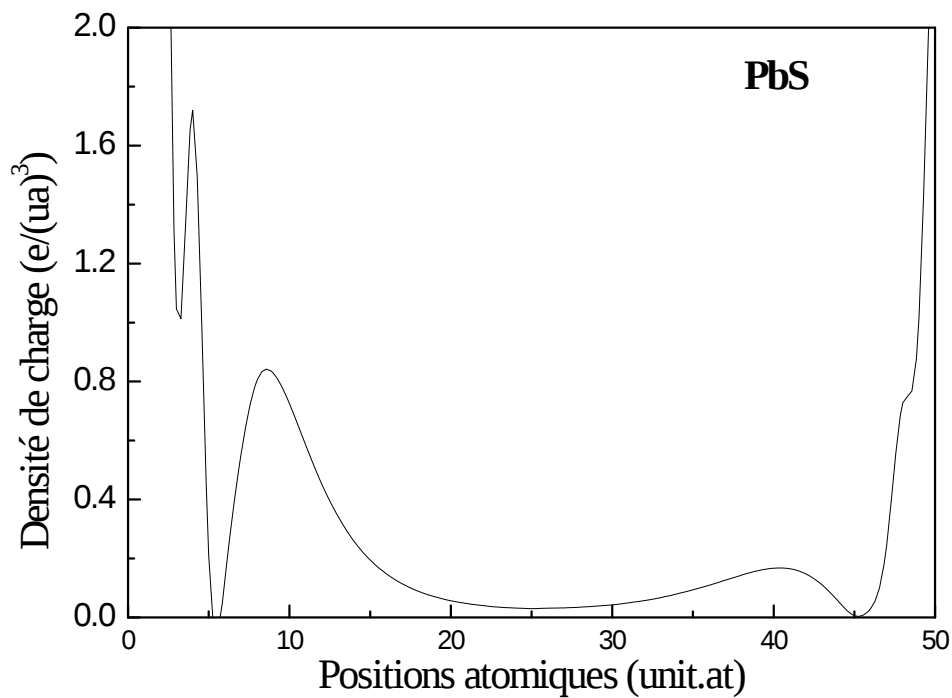


Fig. 2.3.11: Profil de la densité de charges du composé PbS.

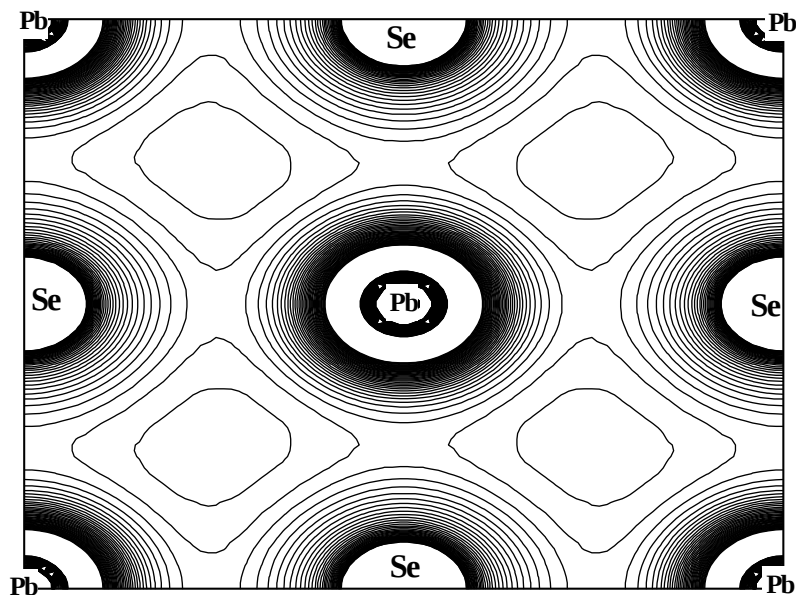


FIG. 2.3.12: Contour de la densité de charges électroniques du composé PbSe suivant le plan (100).

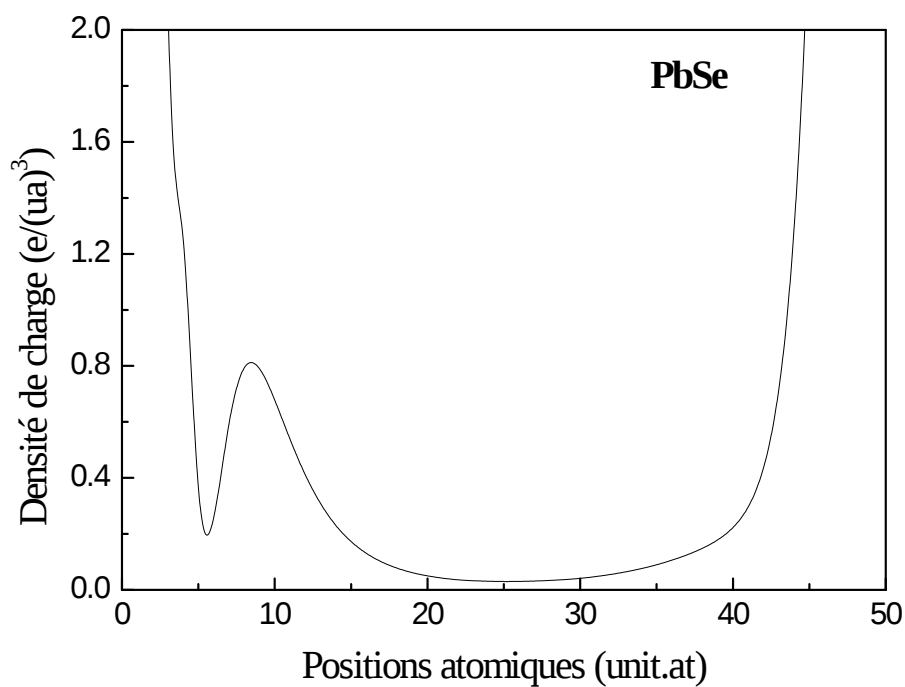


Fig. 2.3.13: Profil de la densité de charges du composé PbSe.

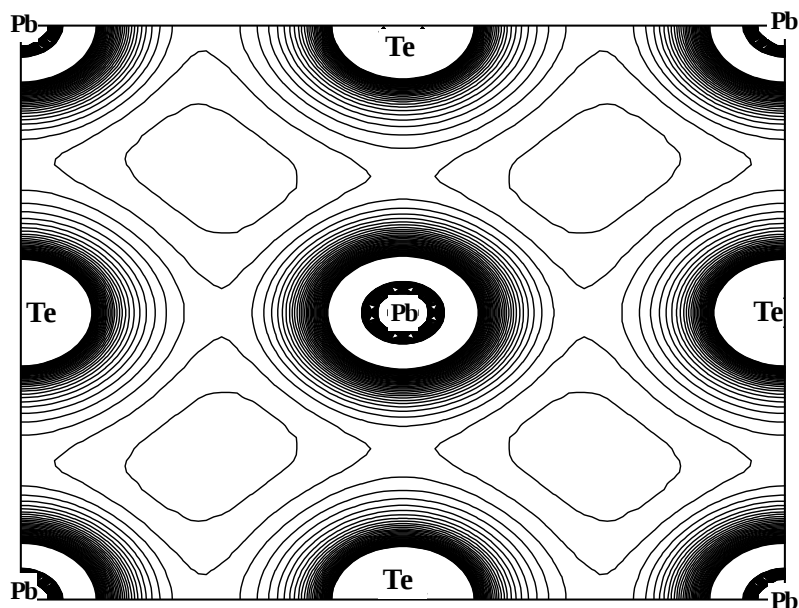


FIG. 2.3.14: Contour de la densité de charges électroniques du composé PbTe suivant le plan (100).

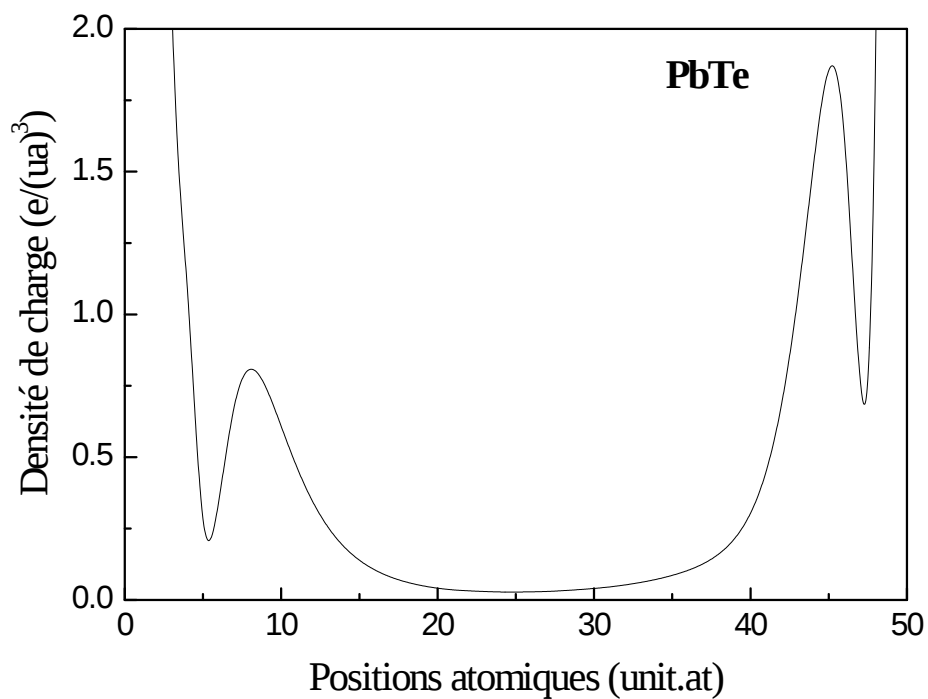


Fig. 2.3.15: Profil de la densité de charges du composé PbTe.

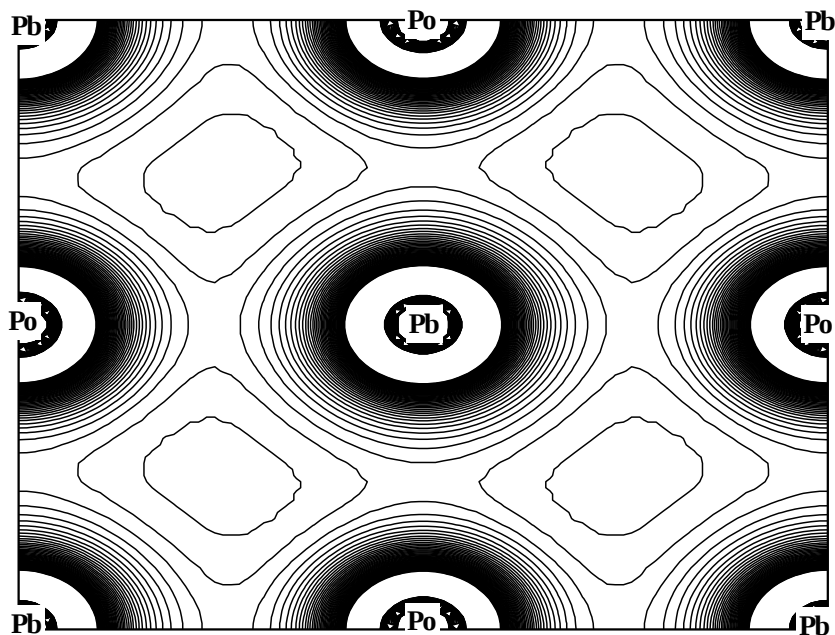


FIG. 2.3.16: Contour de la densité de charges électroniques du composé PbPo suivant le plan (100)

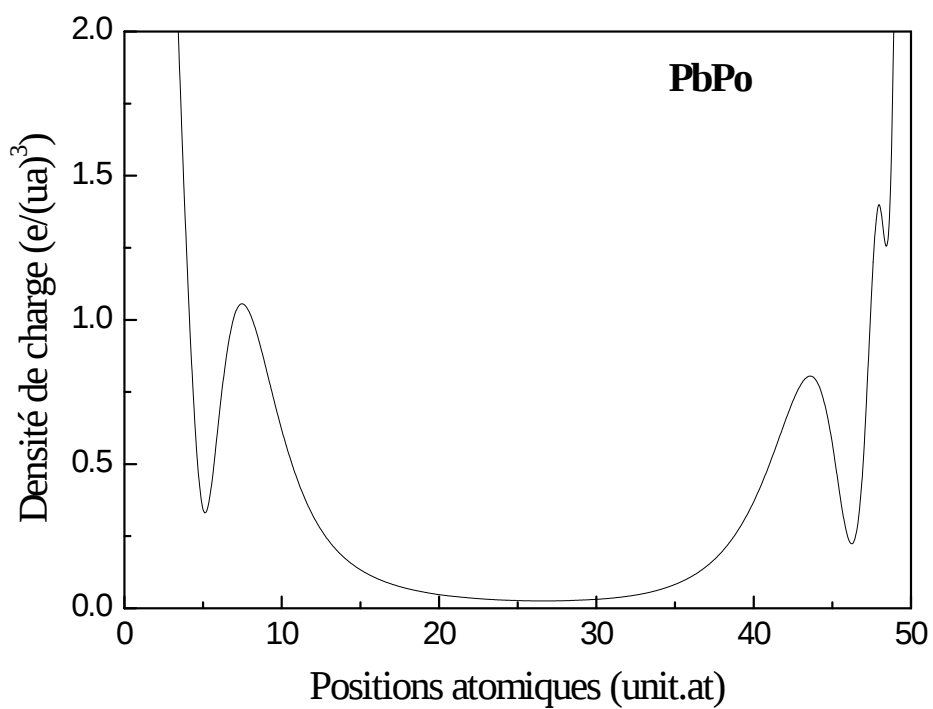


Fig. 2.3.17: Profil de la densité de charges du composé PbPo.

Références

- [1] H. Preir, Appl. Phys 20, 189 (1979).
- [2] H. Zogg, A. Fach, J. John, J. Mosek, P. Muller, C. Paglino and W. Buttler ; Opt. Eng. 33, 1440 (1994).
- [3] K. Hummer, A. Gruneis, and G. Kresse, Phys. Rev B 75, 195211 (2007).
- [4] R. E. Broklehurst : Report MLM-206, Mound Lab. Miamisburg, Ohio, (1948).
- [5] R. Dalven, Phys. Rev. Lett. 28, 91, (1972).
- [6] S. Rabii, Phys. Rev. B, 33, 1876 (1978).
- [7] D. J. Singh, K. Schwarz et P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [8] J. Pertu et L. Smarcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [9] F. D. Murnaghan, Proc, Natl, Acad, Sci. USA, 30, 5390(1944).
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Park, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [11] S.H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev B 55, 13605 (1997).
- [12] R. Dornhaus, G. Nimtz, and B. Schlicht, Narrow gap semiconductors (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [13] E. A. Albanesi, C.M.I. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Petzer y Blanca, and A.G.Petukhov, Phys. Rev B 61 n° 24, 16589 (2000).
- [14] Semiconductors : Group IV Elements, IV-IV and III-IV compounds, edited by O. Madelung, U.Rössler and M. Schulz, Landolt-Börnstein, New series, Group III, Vol. 41 ; Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 2005).
- [15] W. G. Witteman, A. L. Giorgi and D. T. Vier, J. Phys. Chem. 64, 434 (1960).
- [16] R. Dalven, Phys. Rev. B 3, 3359, (1971).
- [17] D. L. Mitchell, E.D. Palik, and J. N. Zemel, Physics of Semi-conductors : Proceedings of seventh International Conference, Paris, edited by M. Hulin, p324 (Academic, New York, 1964).
- [18] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, Landolt-Börnstein, New

series, Vol.17, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin 1982).

[19] G. Nimtz, and B. Schlicht, Narrow gap semiconductors (Springer-Verlag, New York, 1985).

[20] M. Lach-hab, D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, J. of Phys. & Chem of Solids 63, 833 (2002).

[21] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

Chapitre III

EFFET DE LA PRESSION SUR LES COMPOSÉS Pb X (X=S, Se, Te et Po)

3.1 *Introduction*

Sous les conditions normales de température et de pression, les chalcogénures de plomb (PbS, PbSe, PbTe et PbPo) cristallisent dans la structure NaCl et à haute pression dans la structure CsCl [1,2]. La première phase à haute pression (phase intermédiaire entre NaCl et CsCl) est toujours un sujet à controverse. Deux différents types de structures ont été proposées, la structure GeS avec le groupe d'espace Pbnm et la structure TlI avec le groupe d'espace CmCm [1,2].

Une nouvelle structure orthorhombique Pnma a été proposée par G. Rousse et al. [3] pour le composé PbTe, cette structure est une variante due à la distorsion de la structure NaCl qui diffère des structures GeS et TlI. De plus la structure TlI peut être similaire à la structure GeS en prenant comme coordonnées de $z = 0, \frac{1}{2}$ pour Pb et Te respectivement. Il est difficile de distinguer expérimentalement entre les deux structures par la technique conventionnelle des rayons X. On note qu'il existe peu de calculs ab-initio [4] portant sur le comportement à haute pression des composés PbX.

3.2 *Transitions de phase :*

A chaque volume la pression a été calculée par la différenciation des courbes $E(V)$. La phase thermodynamique stable à une pression et à une température données est celle de la plus basse énergie libre de Gibbs.

$$G = E + PV - TS \quad (3.2.1)$$

Dans notre étude théorique nous travaillons à la température zéro, de sorte que le potentiel thermodynamique approprié est l'enthalpie :

$$H = E + PV \quad (3.2.2)$$

L'enthalpie en fonction de la pression $H(P)$ calculée pour les structures zinc blende, wurtzite, NaCl, CsCl, PbO, CmCm, GeS, TII et Pnma pour les composés PbS, PbSe, PbTe et PbPo relatifs à la phase NaCl sont montrés sur les figures 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 et 3.2.4.

La première phase à haute pression du composé PbS est la phase Pnma à une pression de 8.132 GPa, la seconde phase est la structure CsCl à une pression de 25.306 GPa. Pour le PbSe on remarque que les transitions de phases sont à plus faibles pressions, elle est de 7.453 GPa de la phase stable NaCl à la phase Pnma et de 18.764 GPa de la phase Pnma à la phase CsCl. Le matériau PbTe transite vers la structure Pnma à 5.403 GPa, puis vers la phase CsCl à 15.437 GPa, alors que le PbPo passe à la structure Pnma à 4.20 GPa, puis à la phase CsCl à 8.499 GPa. Contrairement à certains travaux théoriques et expérimentaux, nos résultats montrent clairement que la première phase à haute pression n'est pas la GeS ou la TII mais la structure orthorhombique Pnma. Le tableau 3.2.1 regroupe les différentes pressions et volumes de transition de la phase stable NaCl vers la première et la seconde phase.

On remarque que plus la masse de l'anion augmente, la pression de la première transition (NaCl→Pnma) diminue de même pour la pression de la seconde transition. Nos calculs pour le PbSe et le PbTe sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus auparavant [1,2,3,5]. Par contre pour le PbS l'expérience suggère une phase intermédiaire de structure GeS, et le travail théorique suppose la structure TII.

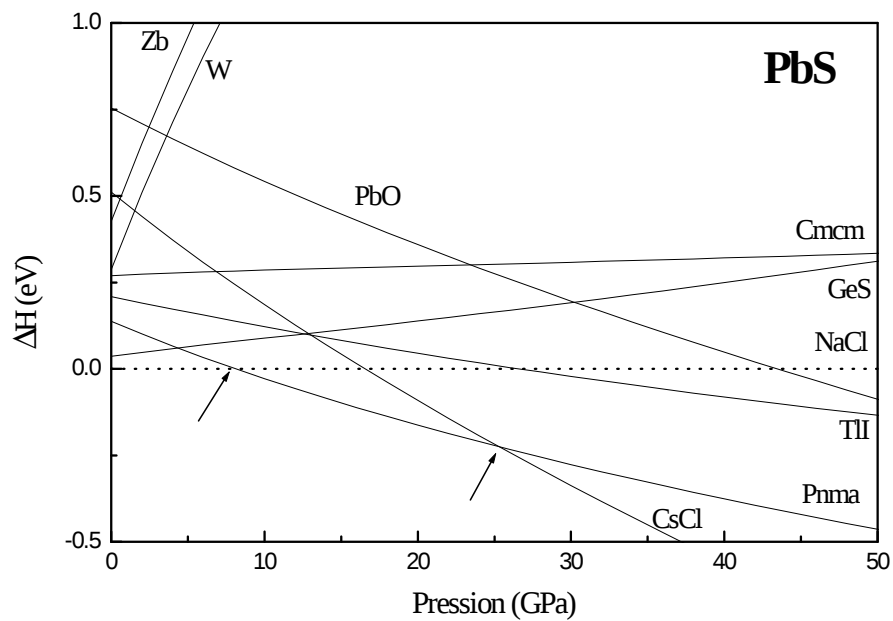


Fig. 3.2.1: Variation de l'enthalpie du composé PbS en fonction de la pression.

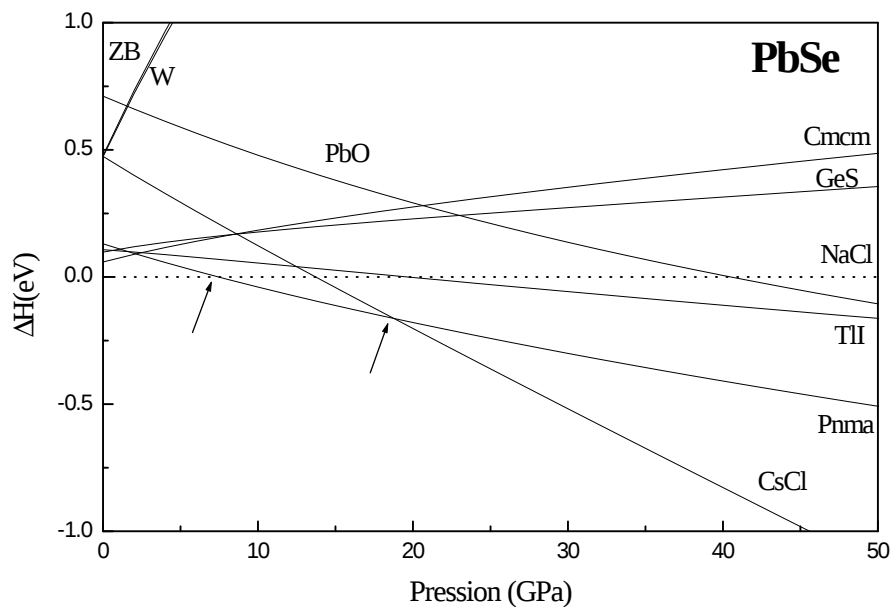


Fig. 3.2.2: Variation de l'enthalpie du composé PbSe en fonction de la pression.

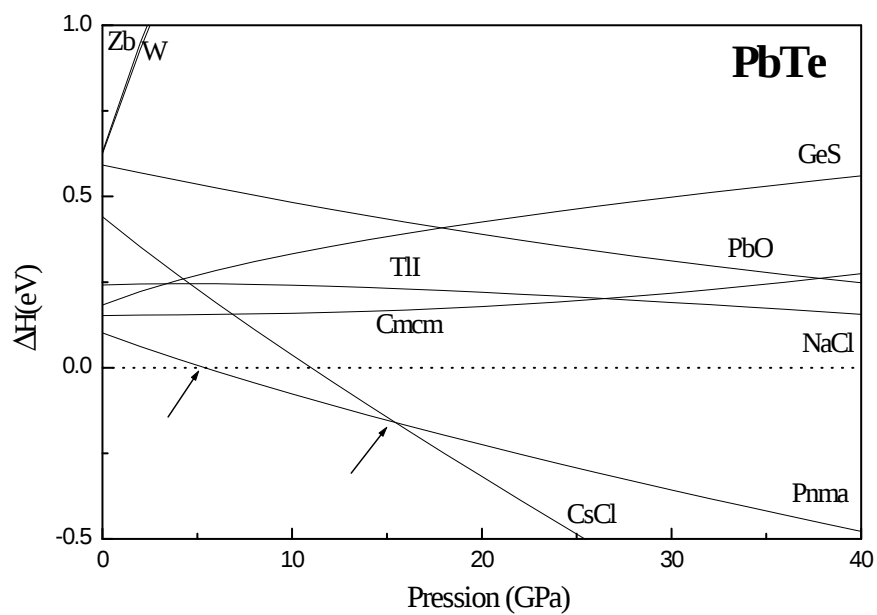


FIG. 3.2.3: Variation de l'enthalpie du composé PbTe en fonction de la pression.

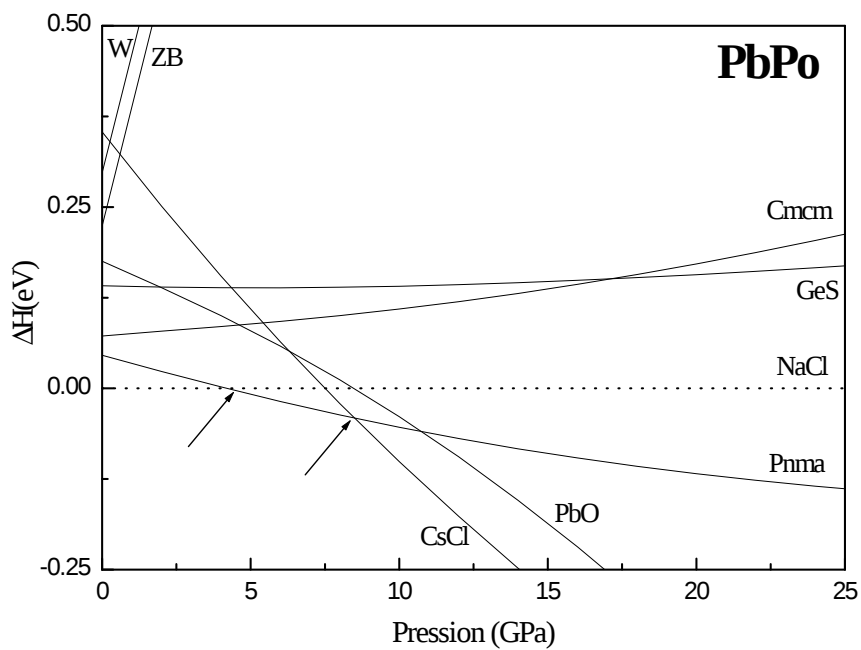


FIG. 3.2.4: Variation de l'enthalpie du composé PbPo en fonction de la pression.

Composé			P (GPa)	$V_I(\text{\AA}^3)$	$V_{II}(\text{\AA}^3)$
PbS	$NaCl \rightarrow Ortho$	<i>Prés.calcul</i>	8.132	48.363	45.909
		<i>Expé.</i>	2.2^f	—	—
	$Ortho \rightarrow CsCl$	<i>Prés.calcul</i>	25.306	40.094	37.994
		<i>Expé.</i>	21.5^f	—	—
PbSe	$NaCl \rightarrow Ortho$	<i>Prés.calcul</i>	7.453	53.378	50.823
		<i>Expé</i>	6.01^h	—	—
	$Ortho \rightarrow CsCl$	<i>Prés.calcul</i>	18.764	45.743	42.715
		<i>Expé.</i>	16^f	—	—
PbTe	$NaCl \rightarrow Ortho$	<i>Prés.calcul</i>	5.4038	63.59	60.79
		<i>Expé.</i>	6.05^f	—	—
			6.7^g	—	—
	$Ortho \rightarrow CsCl$	<i>Prés.calcul</i>	15.437	54.016	50.72
		<i>Expé.</i>	13.0^f	—	—
PbPo	$NaCl \rightarrow Ortho$	<i>Prés.calcul</i>	4.20	68.265	66.604
	$Ortho \rightarrow CsCl$	<i>Expé.</i>	8.499	62.130	57.015

Tab. 3.2.1: Pressions et volumes de transition des composés PbX. $^f[1, 2], ^g[3], ^h[5]$

A partir des courbes de variation du volume en fonction de la pression des composés PbX, représentées sur les figures 3.2.5, 3.2.6, 3.3.7 et 3.3.8, nous avons remarqué que l'augmentation de la pression fait décroître le volume de la phase NaCl à la phase CsCl de 27.2%, 24.9%, 25.3% et 16,48% pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo respectivement. On note que la plage du volume de la phase Pnma diminue de PbS à PbPo.

Le PbS passe, pour la première transition, d'un volume de $48.363 \text{ \AA}^3$ en phase NaCl à un volume de $45.909 \text{ \AA}^3$ en phase Pnma; le volume de la deuxième transition passe de $40.094 \text{ \AA}^3$ pour la phase Pnma à $37.994 \text{ \AA}^3$ en phase CsCl.

Le volume du composé PbSe varie de $53.37 \text{ \AA}^3$ à $50.82 \text{ \AA}^3$ de la phase NaCl à la phase Pnma et de $45.74 \text{ \AA}^3$ à $42.715 \text{ \AA}^3$ de la phase Pnma à la phase CsCl.

Le PbTe passe d'un volume de $63.59 \text{ \AA}^3$ à $50.79 \text{ \AA}^3$ de la phase NaCl à la phase Pnma et se réduit de $54.01 \text{ \AA}^3$ à $50.72 \text{ \AA}^3$ de la phase Pnma à la phase CsCl.

Le volume du PbPo varie de $68.26 \text{ \AA}^3$ à $66.60 \text{ \AA}^3$ de la phase NaCl à la phase Pnma et de $62.13 \text{ \AA}^3$ à $57.01 \text{ \AA}^3$ de la phase Pnma à la phase CsCl.

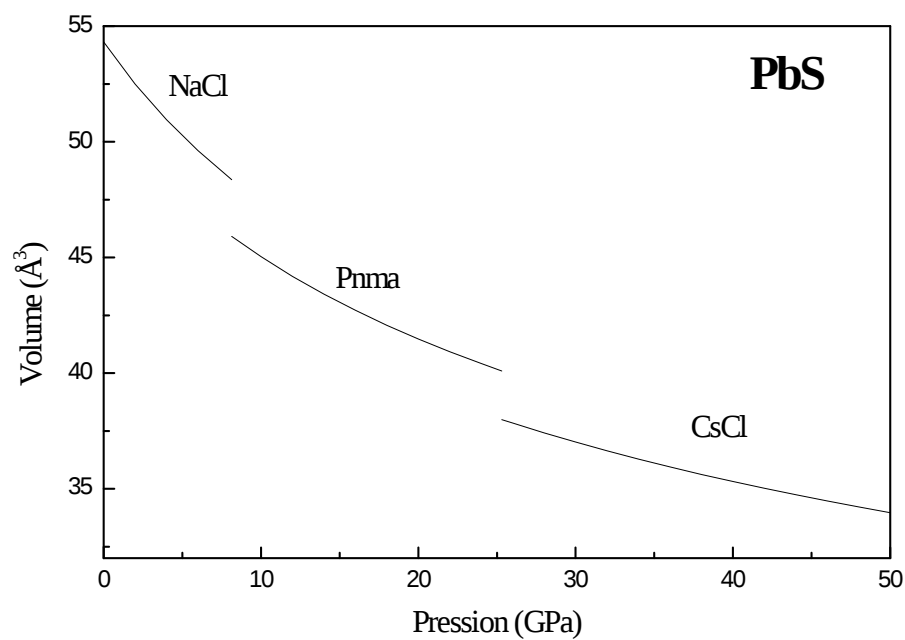


Fig. 3.2.5: Variation du volume du composé PbS en fonction de la pression.

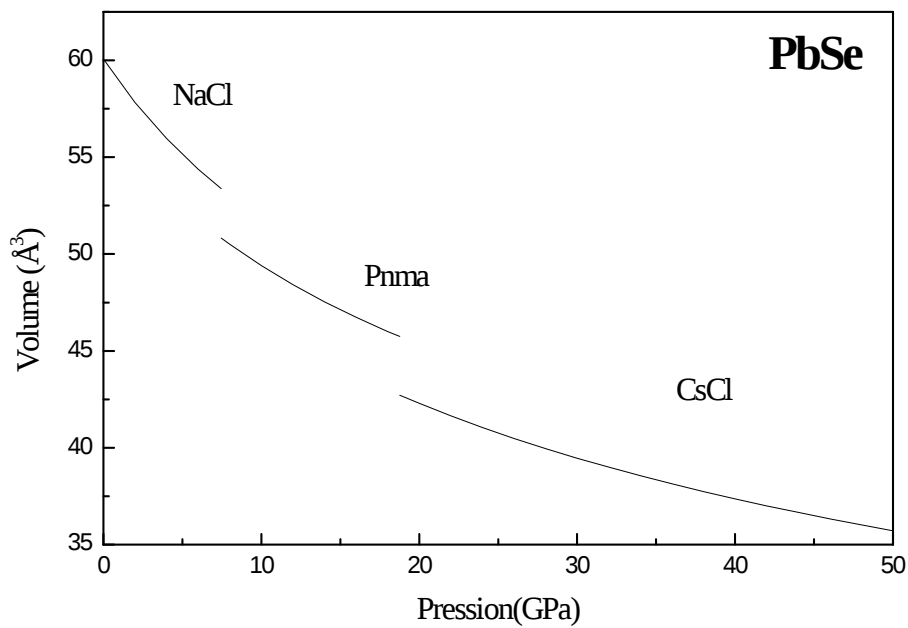


Fig. 3.2.6: Variation du volume du composé PbSe en fonction de la pression.

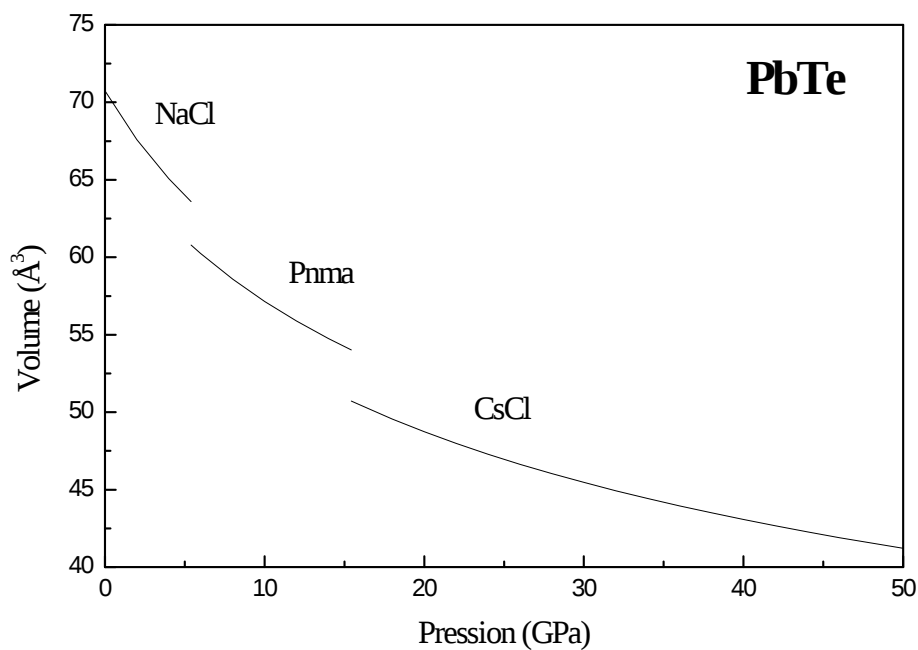


Fig. 3.2.7: Variation du volume du composé PbTe en fonction de la pression.

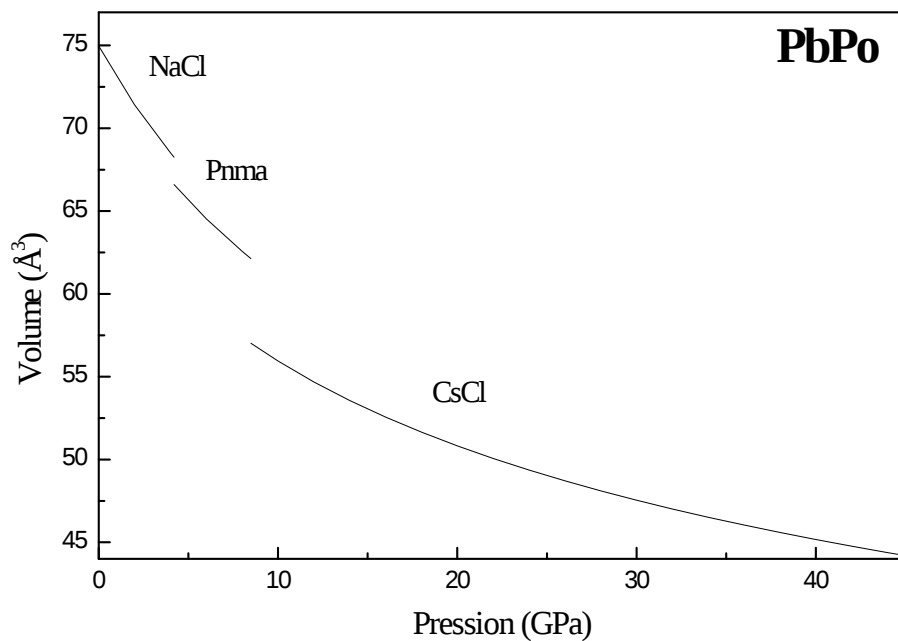


Fig. 3.2.8: Variation du volume du composé PbPo en fonction de la pression.

3.3 *Spectre de dispersion des phonons*

3.3.1 Introduction

Jusque là, nous ne nous sommes pas intéressés aux mouvements des atomes eux-mêmes, puisque nous avons travaillé à géométrie fixe. En réalité, les ions ne sont pas immobiles sur le réseau, mais oscillent autour de leur position d'équilibre. La description de ces mouvements ioniques fait généralement appel au concept de phonons qui traduisent l'occupation des oscillateurs harmoniques quantiques associés aux modes propres de vibration du cristal. Les phonons sont essentiels dans la compréhension de la conductivité thermique ou de la capacité calorifique d'un matériau, mais ils permettent également de caractériser une phase et éventuellement de voir si elle présente des instabilités.

Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons optiques sont très facilement excités par des ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge), ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les phonons optiques qui interagissent de cette manière avec la lumière sont dits actifs dans l'infrarouge. Les phonons optiques qui sont actifs en spectrométrie Raman peuvent aussi interagir avec la lumière au travers de la diffusion Raman.

On se propose d'utiliser le code Quantum-ESPRESSO [6], basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le schéma des pseudopotentiels et des ondes planes. Le potentiel d'échange et de corrélation utilisé dans le cadre de la GGA est celui de Perdew et Wang [7], avec les pseudopotentiels ultra-soft disponibles dans le logiciel.

3.3.2 Spectre de dispersion de la phase NaCl

Les courbes de dispersion des phonons et la densité d'états totale (PDOS) et partielle sont représentées par les figures 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 et 3.3.4 pour PbS, PbSe,

PbTe et PbPo respectivement. A titre de comparaison, nous représentons sur les même figures la dispersion de la spectroscopie Raman [8-10] aux points Γ , X et L de la zone de Brillouin qui sont en bon accord avec les courbes de dispersion calculées.

La courbe de dispersion des phonons pour les quatre matériaux est composée de six branches, trois acoustiques et trois optiques pour tous les vecteurs d'onde et deux modes de vibration, le mode longitudinal et transversal. Cependant il y a deux modes acoustiques et deux optiques le long des directions de haute symétrie Γ -X, M-R et R- Γ en raison de la dégénérescence du mode transversal dans les deux branches acoustiques optiques. Mais aux directions Γ -M et X-M, on constate une séparation des six branches de dispersion des phonons. Aussi bien que les trois branches acoustiques et les trois optiques sont dégénérées dans la direction R pour tous les composés.

Les caractéristiques essentielles des spectres de dispersion des phonons des composés PbX sont les suivantes :

- L'allure des spectres de dispersion des phonons est similaire pour tous les composés.
- On distingue de fortes anomalies pour les branches TO et LO au point Γ .
- Les branches LO et TO pour les quatre composés présentent de faibles élargissements le long des directions $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ et $X \rightarrow W$ contrairement au composés III-V et II-VI.
- Les branches LO et TO sont fortement séparées.
- Disparition des gap entre les modes acoustique et optique pour tous les composés PbX contrairement aux autres composés III-V et II-VI.
- La densité d'état des phonons «PDOS» des composés PbX est continue, pour PbS, PbSe et PbTe les phonons acoustiques sont dus au plomb et les phonons optiques à l'atome chalcogène. Dans le cas du PbPo, la PDOS est un mixing de la contribution des deux atomes constituants.

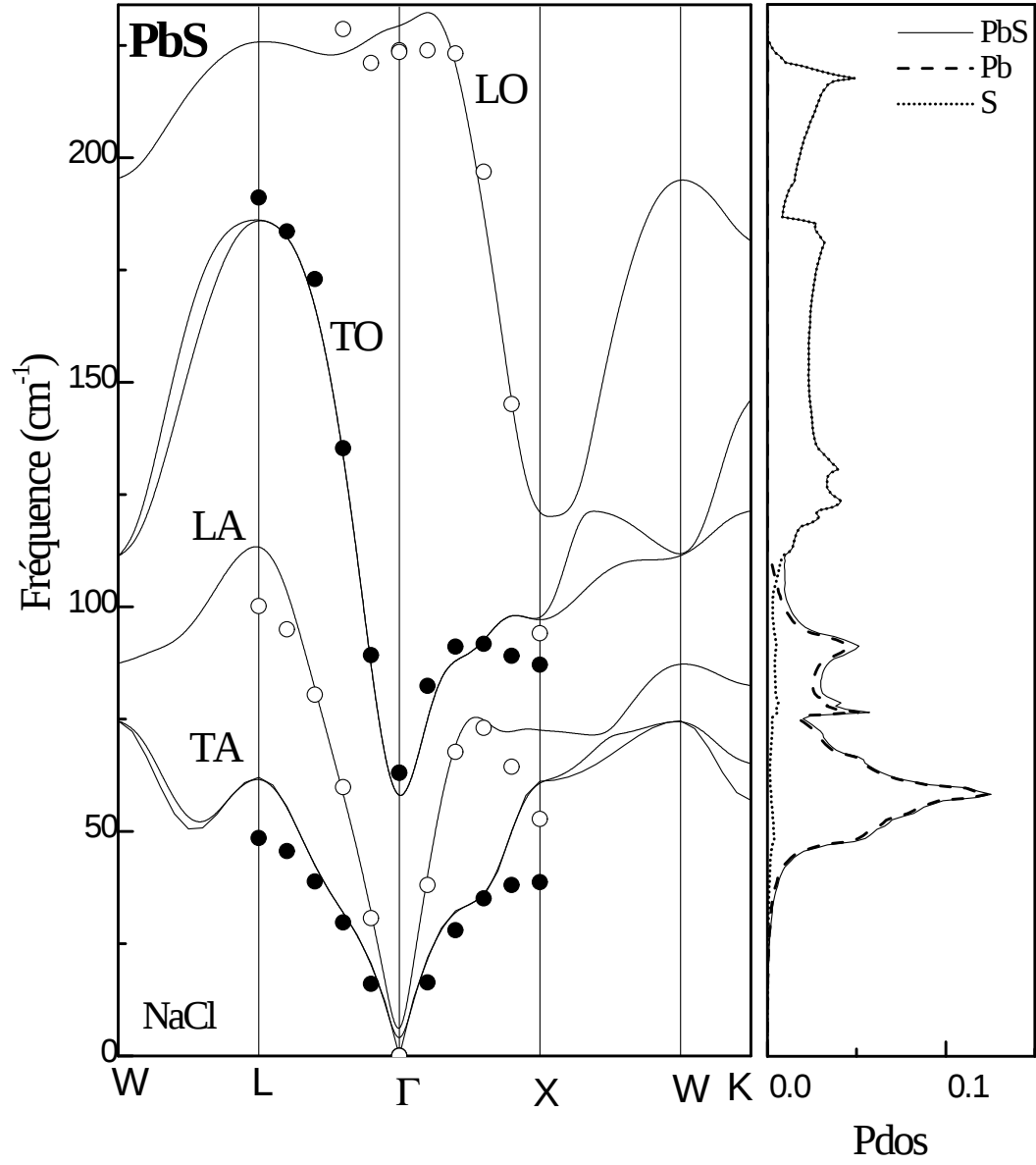


FIG. 3.3.1: Dispersion des phonons comparée aux mesures expérimentales (cercles) et la densité de phonons totale et partielle du composé PbS dans la phase stable .

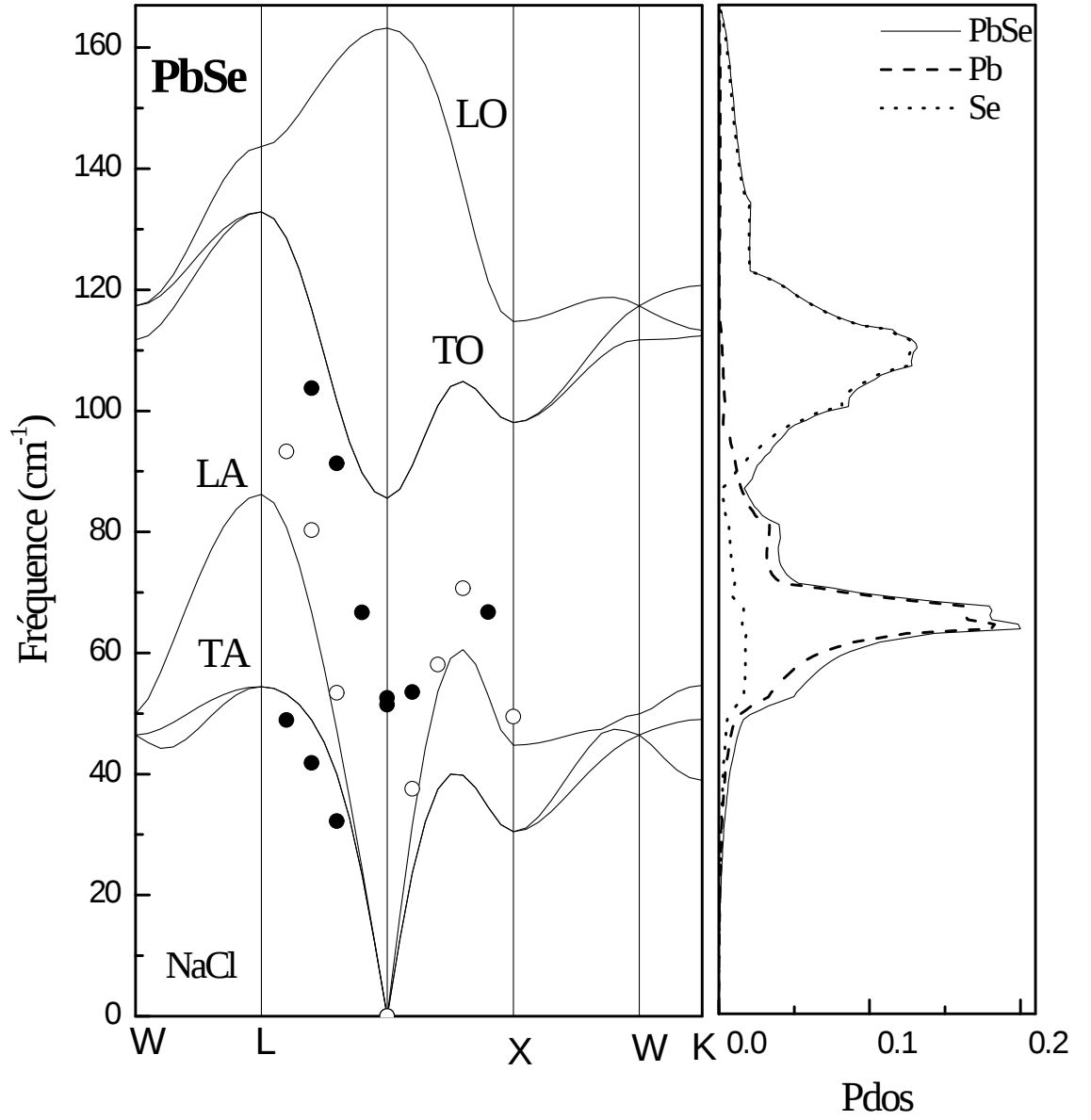


FIG. 3.3.2: Dispersion des phonons comparée aux mesures expérimentales (cercles) et la densité de phonons totale et partielle du composé PbSe dans la phase stable

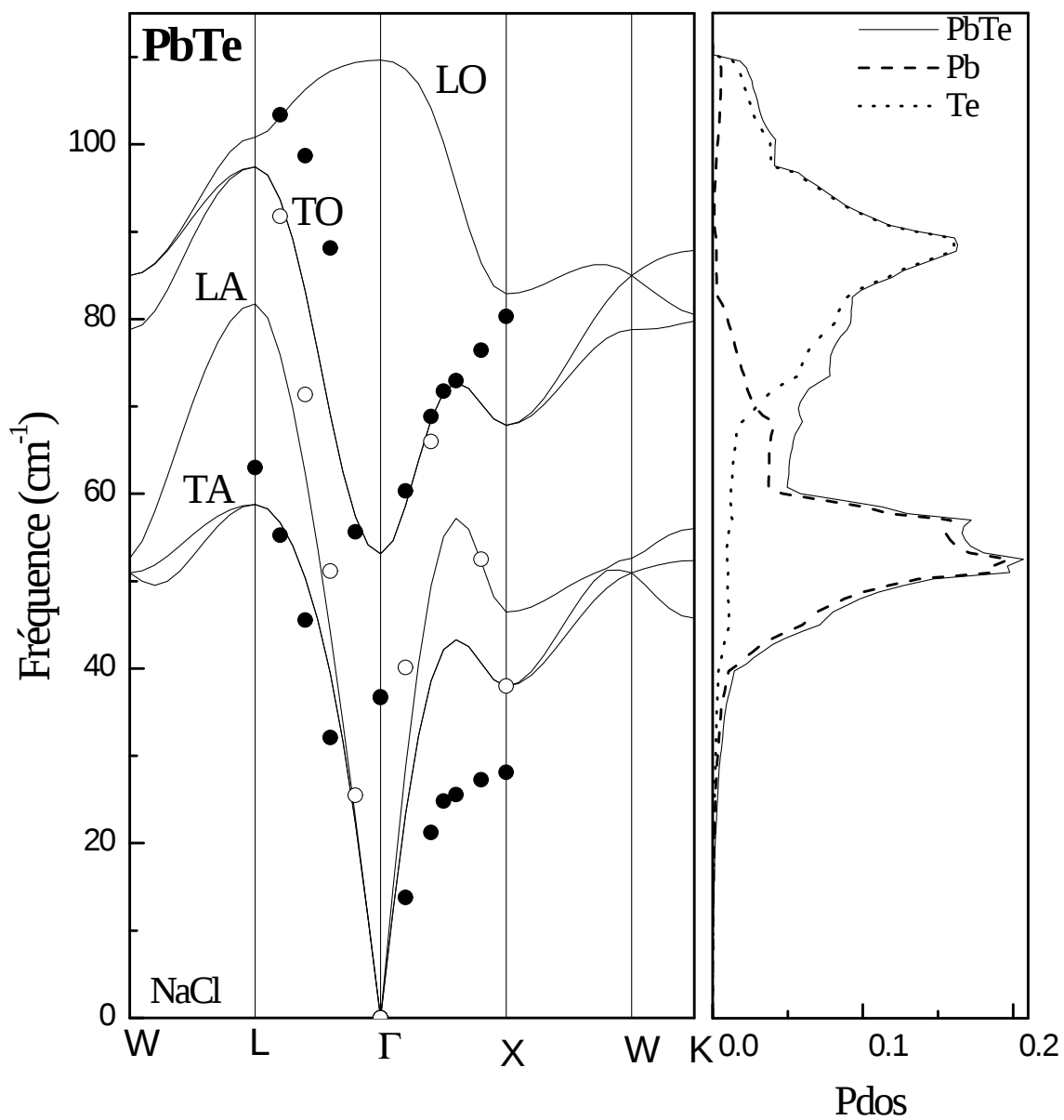


FIG. 3.3.3: Dispersion des phonons comparée aux mesures expérimentales (cercles) et la densité de phonons totale et partielle du composé PbTe dans la phase stable

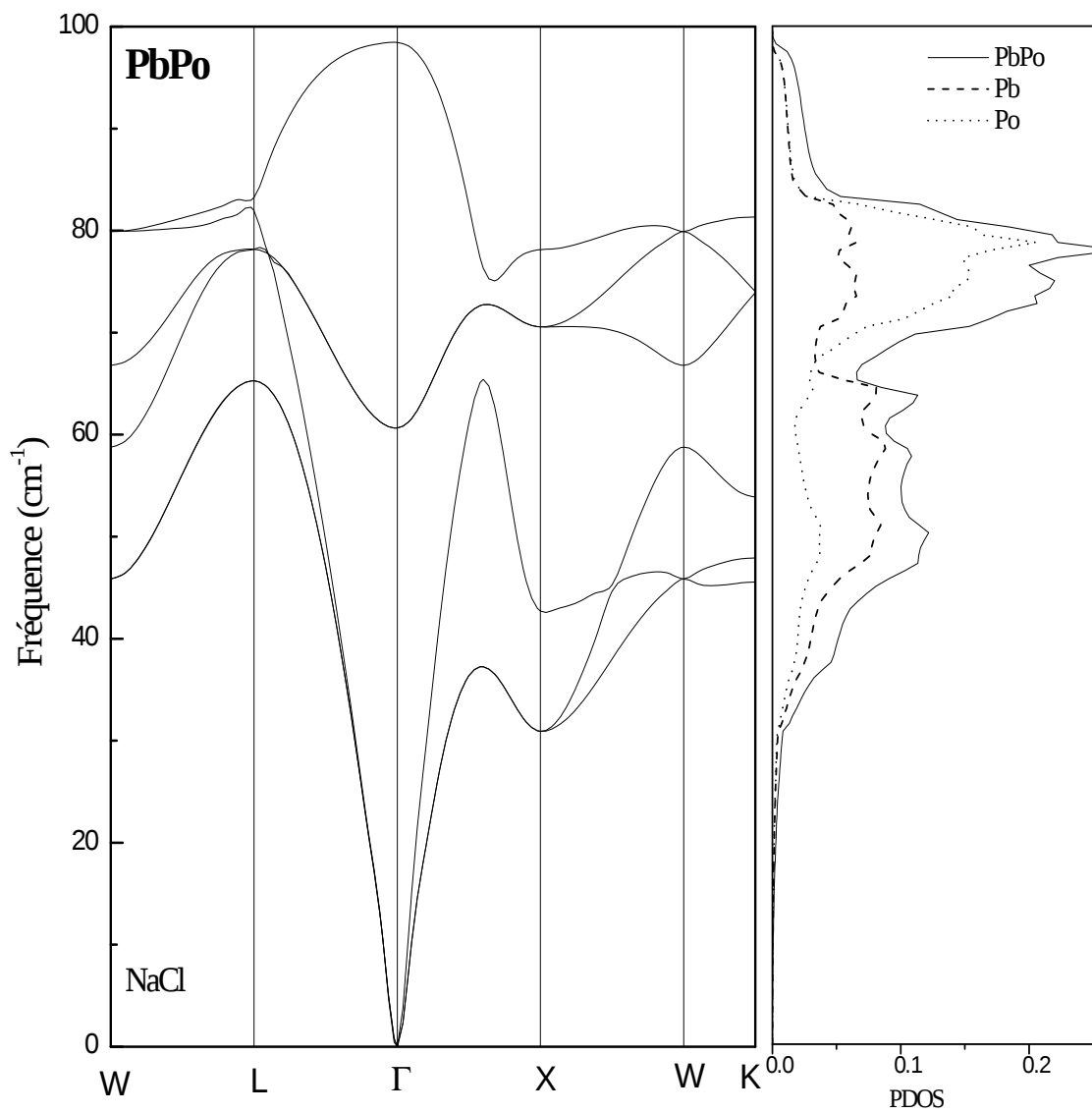


FIG. 3.3.4: Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbPo dans la phase stable.

Les fréquences des phonons obtenues aux points de haute symétrie dans la phase NaCl comparées aux données expérimentales regroupées dans le tableau 3.3.1 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

	<i>Prés.</i>	<i>Résultats</i>	<i>Prés.</i>	<i>Résult</i>	<i>Prés.</i>	<i>Résultats</i>	<i>Prés.</i>
<i>Mode</i>	<i>Calcul</i>	<i>Exp^a(cm⁻¹)</i>	<i>Calcul</i>	<i>Exp^b</i>	<i>Calcul</i>	<i>Exp^c(cm⁻¹)</i>	<i>Calcul</i>
<i>Phonon</i>	(<i>cm⁻¹</i>)		(<i>cm⁻¹</i>)	(<i>cm⁻¹</i>)	(<i>cm⁻¹</i>)		(<i>cm⁻¹</i>)
	<i>PbS</i>		<i>PbSe</i>		<i>PbTe</i>		<i>PbPo</i>
<i>TO</i> (Γ)	55,312	65,045 $\pm$ 5,003	85,600	49,368	53,114	31,689 $\pm$ 1,334	60.648
<i>LO</i> (Γ)	229,210	205,143 $\pm$ 5,003	163,257	132,993	109,660	114,080 $\pm$ 1,668	98.443
<i>TA</i> (<i>X</i>)	64,515	40,028 $\pm$ 1,001	30,458	35,992	37,963	24,017 $\pm$ 0,667	30,928
<i>LA</i> (<i>X</i>)	72,484	54,705 $\pm$ 1,334	44,741	49,101	46,456	69,382 $\pm$ 1,334	42,719
<i>TO</i> (<i>X</i>)	96,831	88,395 $\pm$ 3,336	98,045	69,982	67,851	32,690 $\pm$ 1,001	70,560
<i>LO</i> (<i>X</i>)	119,897	92,398 $\pm$ 1,668	114,780	85,993	83,392	24,0168 $\pm$ 0,667	78,134
<i>TA</i> (<i>L</i>)	62,0367	49,368 $\pm$ 1,001	54,448	–	58,794	54,371 $\pm$ 1,001	65,277
<i>LA</i> (<i>L</i>)	113,943	101,738 $\pm$ 3,336	86,190	102,505	81,744	90,730 $\pm$ 1,668	78,172
<i>TO</i> (<i>L</i>)	186,320	194,136 $\pm$ 5,671	132,863	115,014	97,431	91,397 $\pm$ 2,668	81,951
<i>LO</i> (<i>L</i>)	225,851	237,832 $\pm$ 5,003	143,650	132,493	100,847	95,400 $\pm$ 2,335	83,251

TAB. **3.3.1:** Fréquences des phonons obtenues aux points de haute symétrie pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo comparées aux données expérimentales.

^a[8], ^b[9], ^c[10]

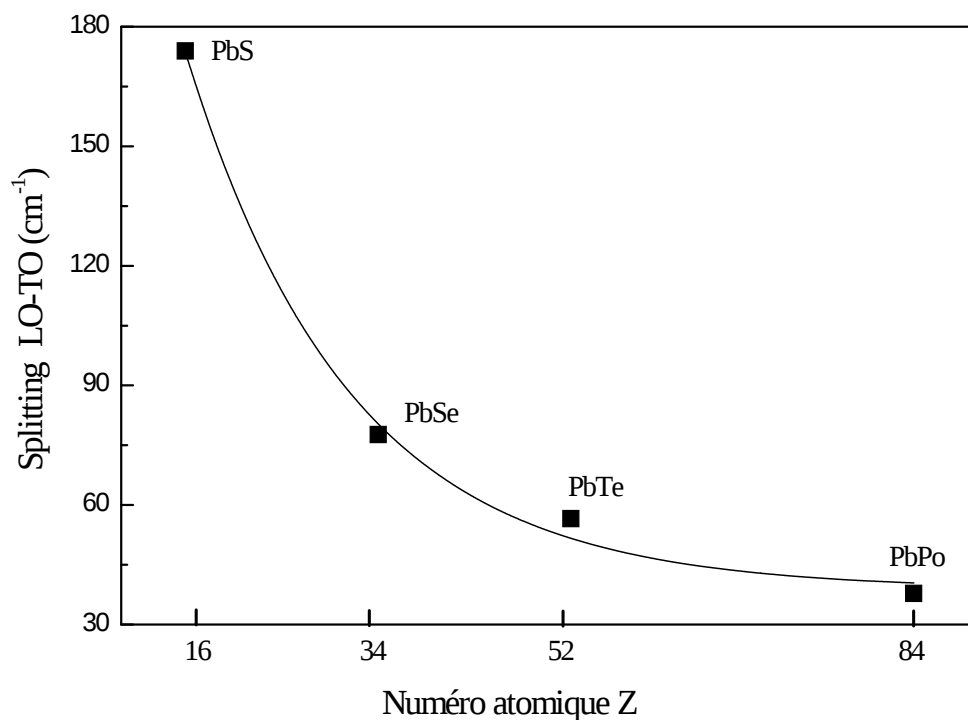


Fig. 3.3.5: Le splitting LO-TO en fonction du numéro atomique

La valeur du splitting LO-TO au centre de zone est de 173.89, 76.72, 56.70 et 37.8 cm^{-1} pour le PbS, le PbSe, le PbTe et le PbPo respectivement. Ce splitting, particulièrement pour le composé PbS, est fort comparé aux semi-conducteurs III-V et décroît en passant de l'atome chalcogène le plus léger au plus lourd (figure 3.3.5).

3.3.2.1 *Effet de la pression sur les modes de vibration et la charge effective*

La variation des modes de phonon LO et TO et le splitting LO-TO en fonction de la pression pour les composés PbX sont représentés sur les figures 3.3.6, 3.3.7, et 3.3.8. On assiste à une variation polynomiale (voir figures) des courbes de LO et TO en fonction de la pression. Les branches LO et TO croient avec la pression, on remarque que les branches TO sont plus sensibles à la pression. Le splitting décroît faiblement avec l'augmentation de la pression.

Le changement de la charge effective sous pression des composés PbX est représentée par la figure 3.3.9. Elle est aussi attribuée à la charge effective dynamique, c'est le changement de la polarisation électronique dû au déplacement ionique. La charge effective croît avec la pression pour tous les composés PbX, contrairement à la majorité des composés III-V et II-VI (à l'exception du SiC, AlN, GaN et BBi) [11]. Le comportement de la charge dynamique sous pression indique un transfert de charge électronique du plomb aux atomes S, Se, Te et Po pour les composés PbS, PbSe, PbTe et PbPo respectivement, ce transfert se traduit par une réduction de l'ionicté [12].

Contrairement à l'ordre établi des courbes selon la masses de l'anion (du plus léger au plus lourd) ; on remarque que la courbe du PbPo se situe en dessous de celle du PbTe, à une pression $P=5,69$ GPa les deux courbes s'entrecroisent.

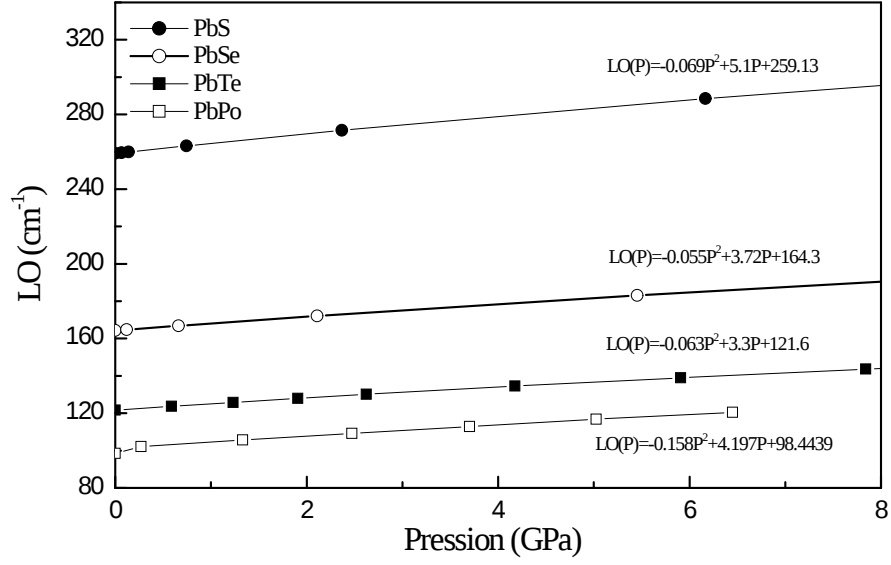


FIG. 3.3.6: Variation de la branche longitudinale optique (LO) des composés PbX en fonction de la pression.

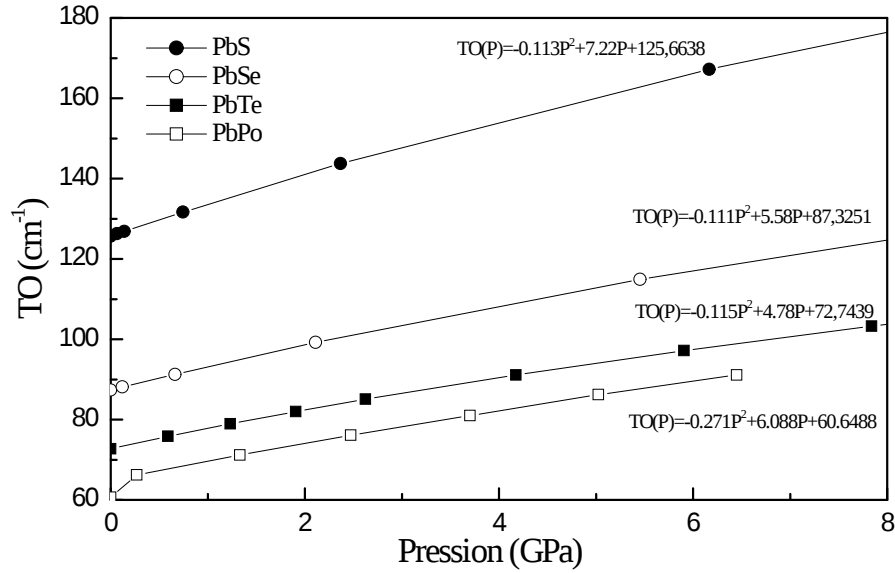


FIG. 3.3.7: Variation de la branche transversale optique (TO) des composés PbX en fonction de la pression.

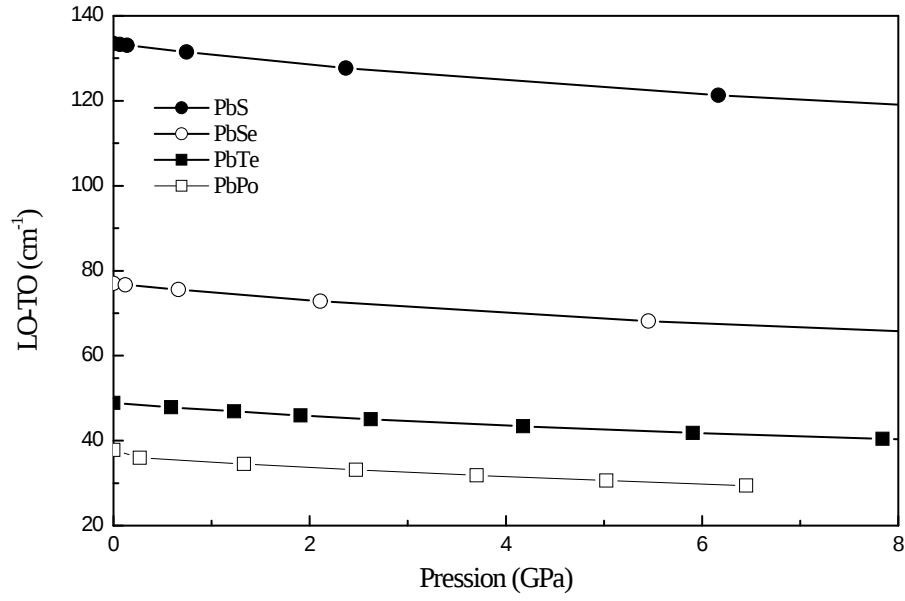


FIG. 3.3.8: Variation du splitting LO-TO des composés PbX en fonction de la pression.

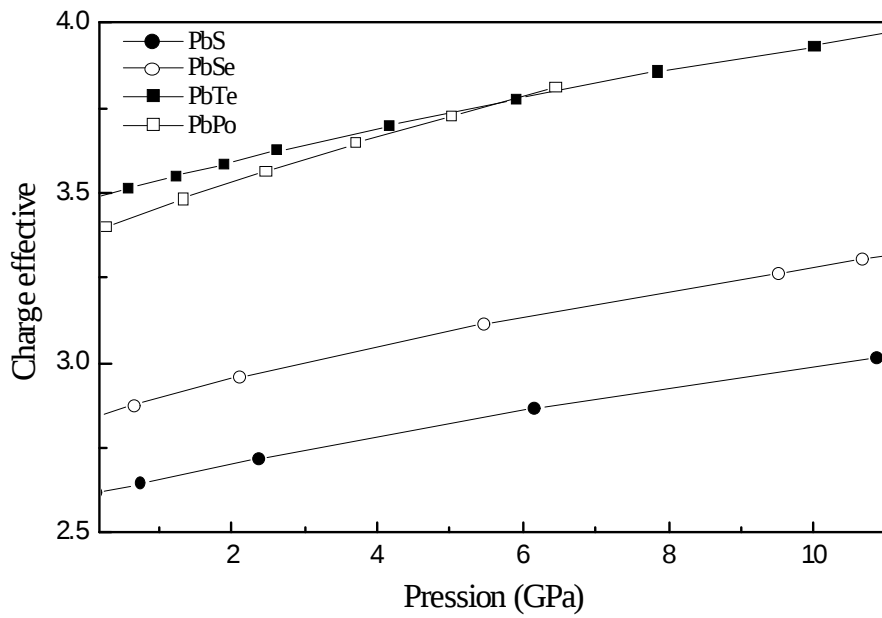


FIG. 3.3.9: Variation de la charge effective des composés PbX en fonction de la pression.

3.3.3 Spectre de dispersion de la phase CsCl

La stabilité ou l'instabilité de la phase prédite à haute pression est déterminée par l'étude du spectre de dispersion des phonons.

Les figures 3.3.10, 3.3.11, 3.3.12 et 3.3.13 représente les courbes de dispersion des phonons et les DOS correspondants de la structure CsCl à haute pression des composés PbX, on remarque que ces courbes ne présentent aucune fréquence imaginaire, ce qui nous permet de conclure que la phase CsCl est dynamiquement stable pour tous les composés PbX.

On constate que l'éclatement des branches acoustiques dans la direction M varie de PbS à PbPo (61.24, 31.41, 6.99 et 11.18 cm^{-1} pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo respectivement). Les branches optiques varient peu (24.49 cm^{-1} , 23.54 cm^{-1} , 19.54 et 26.57 cm^{-1} pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo respectivement), cependant à la direction Γ elles diminuent de PbS au PbPo (58.41, 21.09, 5.33 et 2.74 cm^{-1} pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo respectivement). On note pour le PbS l'apparition d'un gap entre les branches acoustiques et optiques à haute pression, contrairement aux composés III-VI et III-V où le gap apparait dans la phase stable NaCl [13-15].

La densité d'états (PDOS) des phonons est caractérisée par un pic pointu pour PbS et PbSe en raison de la différence entre les masses de Pb et les deux autres atomes. Tandis que pour le PbTe nous voyons juste un sommet aiguisé à 65 cm^{-1} et les autres sont étendus probablement parce que l'atome Te est aussi lourd.

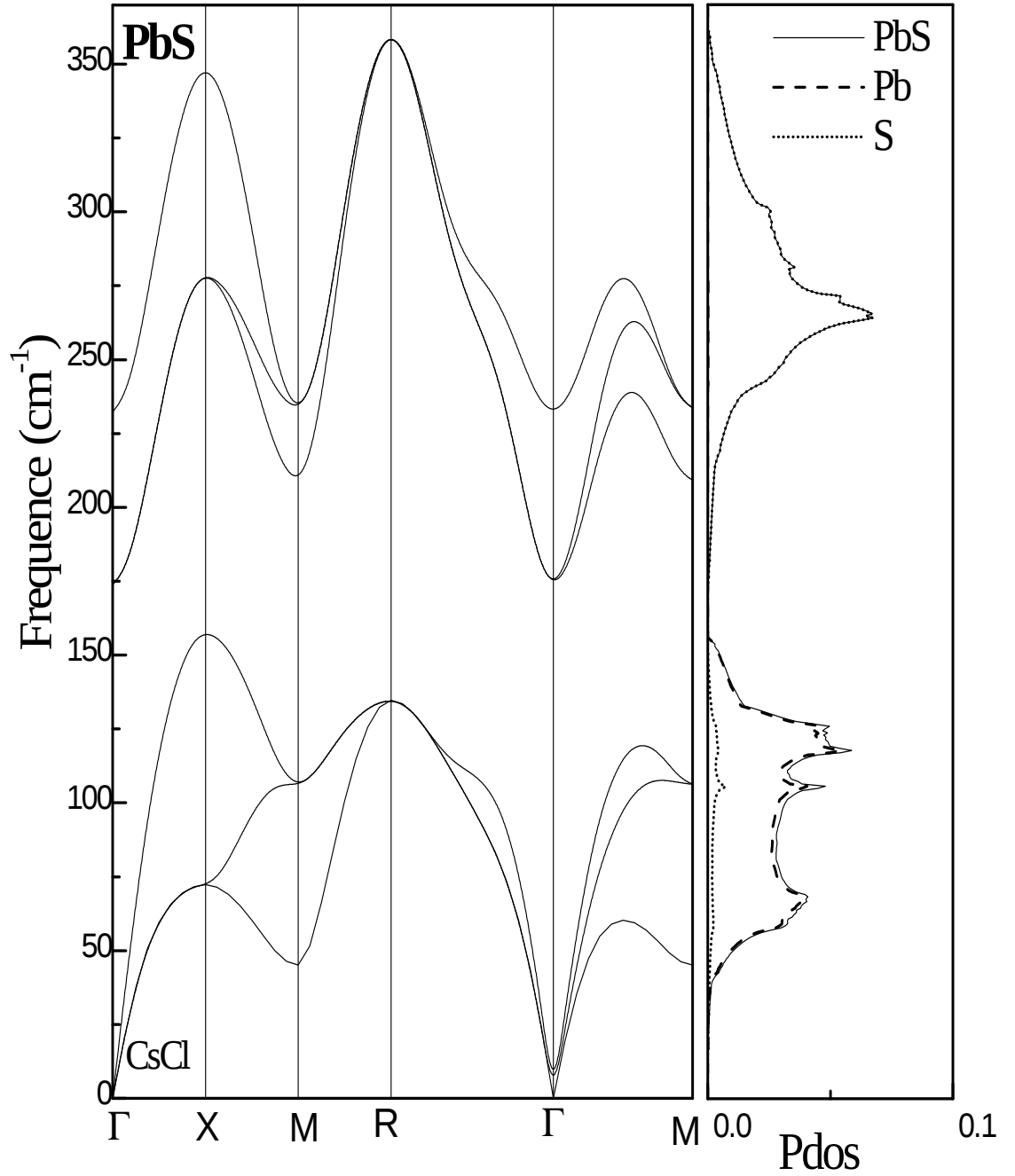


FIG. 3.3.10: Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbS dans la phase CsCl

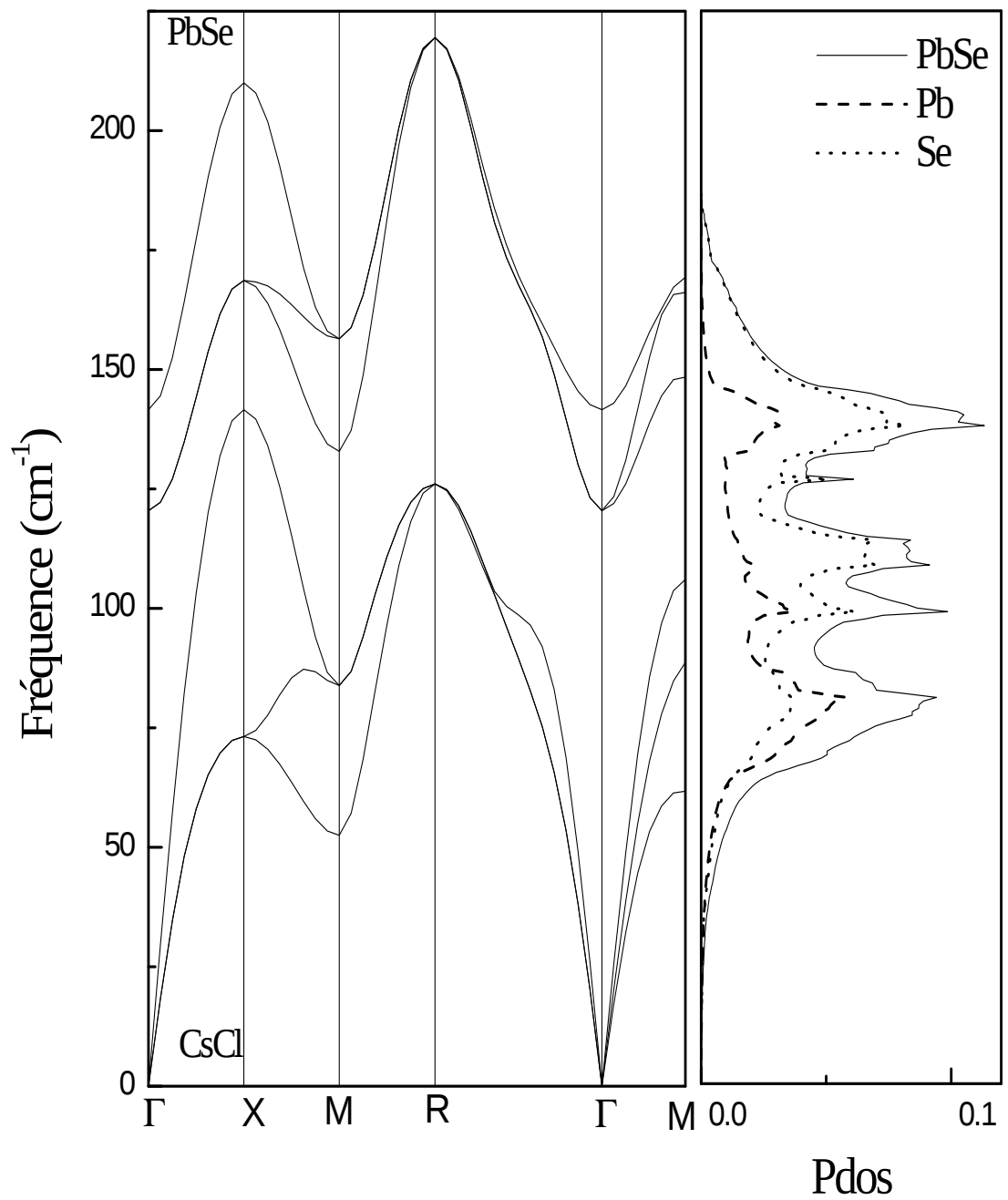


FIG. 3.3.11: Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbSe dans la phase CsCl

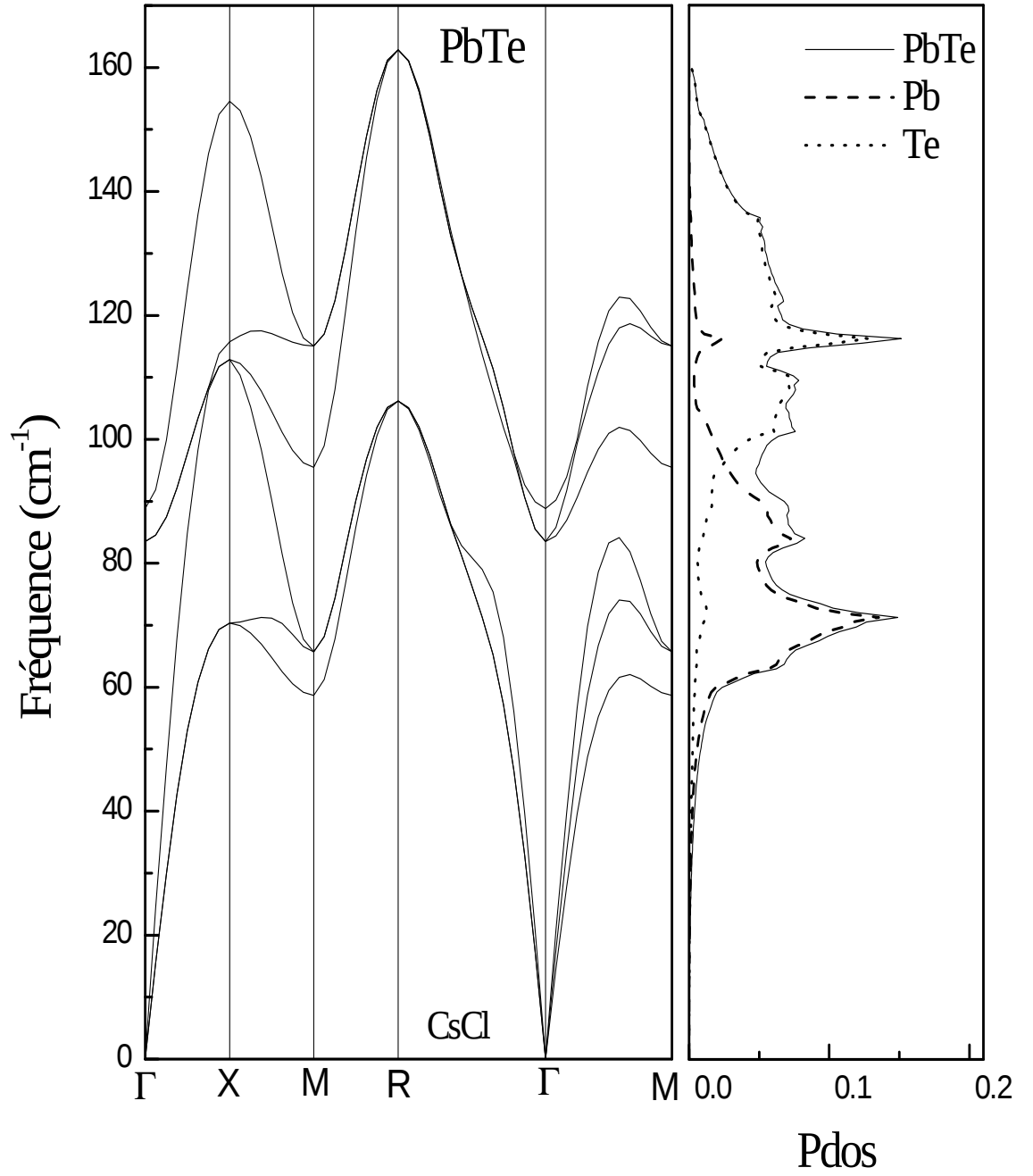


FIG. 3.3.12: Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbTe dans la phase CsCl

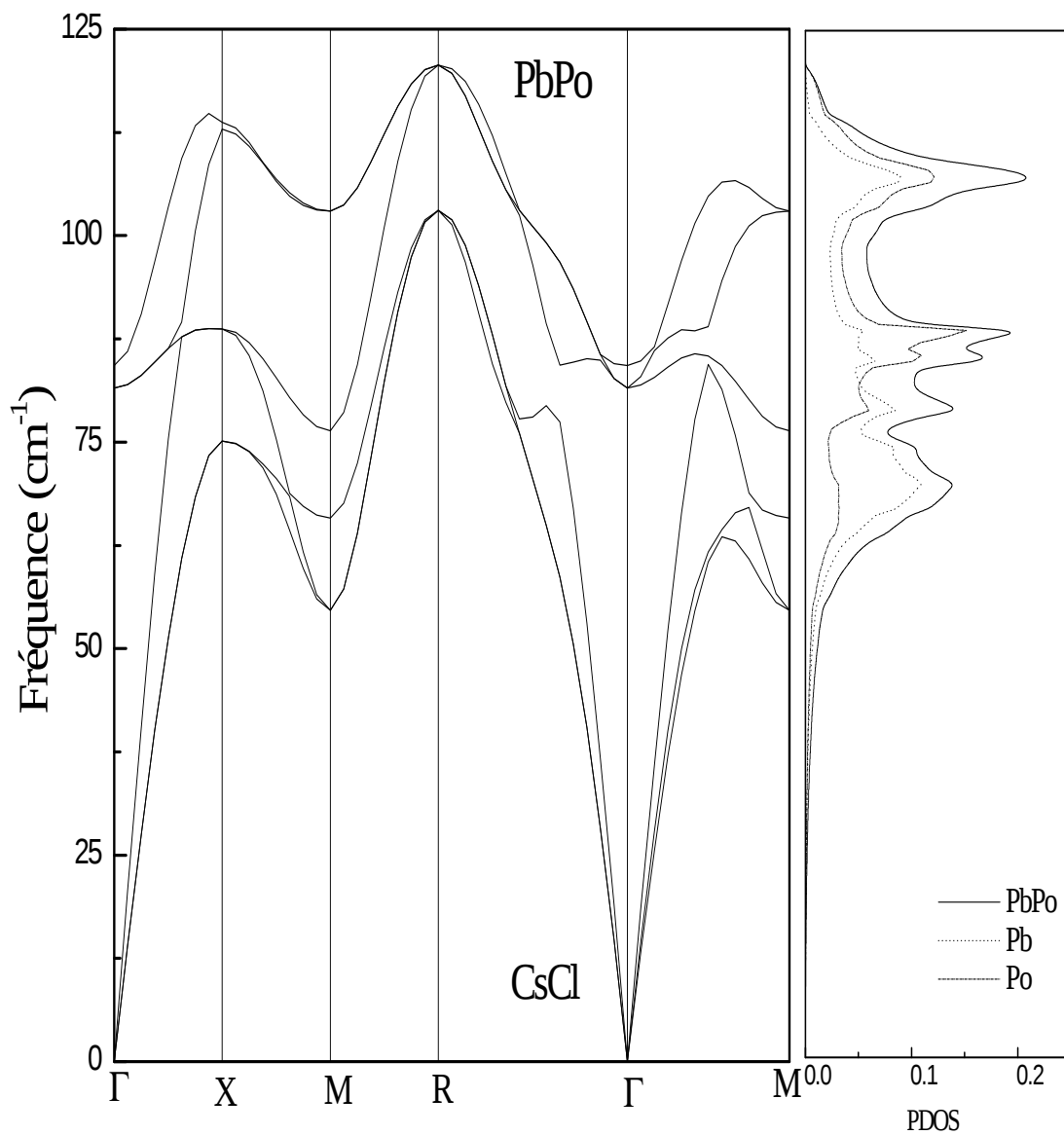


FIG. 3.3.13: Dispersion des phonons et la densité de phonons totale et partielle du composé PbPo dans la phase CsCl.

Références :

- [1] T. Chattopadhyay, A. Werner, *Revue Phys. Appl.* 19, 807-813 (1984)
- [2] T. Chattopadhyay, H.G. Von Schnering, W.A. Grosshans and W.B. Holzapfel, *Physica* 139 & 140B (Amsterdam), 356-360 (1986)
- [3] G. Rousse, S. Klotz, A. M. Saitta, J. Rodriguez-Carvajal, M. I. McMahon, B. Couzinet, and M. Mezouar, *Phys. Rev B* 71, 224116 (2005).
- [4] R. Ahuja, *Phys. Status Solidi B* 235, 341-347 (2003).
- [5] S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, A. Y. Manakov, A. Y. Likhacheva, I. F. Berger, A. I. Ancharov, and M. A. Sheromov, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244, 279 (2007).
- [6] S. Baroni, A. dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, <<http://www.pwscf.org>>.
- [7] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [8] W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling, and M. M. Elcombe, *Proc. Roy. Soc. A* 293, 433 (1966).
- [9] P. R. Vijayraghavan, S. K. Sinha, and P. K. Iyengar, *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys.(India)* 16C, 208 (1973).
- [10] M. M. Elcombe, *Proc. Roy. Soc. A* 300, 210 (1967).
- [11] K. Karch and F. Bechstedt *Phys. Rev. B* 77, 1660 (1996).
- [12] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag *Phys. Stat. Sol. (b)* 185, 163 (1994).
- [13] F. Soyalp, *Comp. Mat. Sci.* 44, 1371 (2008).
- [14] F. Soyalp, and S. Ugur, *J. Phys. Chem. of sol.* 69, 791 (2008).
- [15] G. Gökoglu, *Journal of Alloys and Compounds*, 478, 653 (2008).

Chapitre IV

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES COMPOSÉS Pb X (X=S, Se, Te et Po)

4.1 *Introduction*

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques et donc à l'influence de la température sur des grandeurs liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin. Nous avons étudiés la variation de la capacité thermique, de l'entropie, de l'énergie interne et enfin de l'énergie de vibration des phonons dans le réseau pour les quatre composés PbS, PbSe, PbTe et PbPo dans la phase stable NaCl en utilisant l'approximation quasi-harmonique (QHA).

L'approximation harmonique a été largement utilisée pour le calcul de l'énergie libre de vibration. Dans cette approximation l'interaction phonon est ignorée, l'énergie libre de vibration peut être exprimée analytiquement par la fréquence des phonons. L'approximation quasi-harmonique (QHA) considère que le volume dépend des fréquences, mais ignore l'effet de la température sur les fréquences. Il a été montré que le calcul issu de l'approximation QHA en utilisant des méthodes numériques basées sur la DFT est en bon accord avec les résultats expérimentaux particulièrement à haute pression [1-5].

4.2 *Propriétés thermodynamiques*

Un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, et aucun mode de phonon n'est excité. A une température supérieure au zéro absolu, l'énergie du réseau cristallin n'est pas constante mais fluctue de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues aux vibrations aléatoires du réseau, qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire

des atomes du réseau correspond à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés « phonons thermiques ».

4.2.1 La capacité thermique

La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie :

$$C_V = \left| \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_{V=cste} = \frac{dU}{dT} \quad (4.2.1)$$

et

$$C_P = \left| \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_{P=cste} = \frac{dH}{dT} \quad (4.2.2)$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad (4.2.3)$$

C_V : capacité thermique à volume constant

C_P : capacité thermique à pression constante

Q : la quantité de chaleur

H : l'enthalpie

U : l'énergie interne

Les coefficients de dilatation des corps solides sont généralement suffisamment faibles pour qu'on néglige la différence entre C_P et C_V et $\gamma \simeq 1$. Dans le cas des solides, la loi de « Dulong et Petit » (à haute température $C \simeq R$ constante des gaz parfaits) est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température, $C_V \sim T^3$ du fait de la contribution des phonons. Si le solide est un métal, il faut ajouter la contribution des électrons qui est proportionnelle à la température.

Le calcul des courbes de dispersion des phonons par le code PWscf est limité à la température $T=0$ K. Alors que les propriétés thermodynamiques sont déterminées en détail par l'étude des phonons. A cette fin, nous avons utilisé un

programme basé sur l'approximation quasi-harmonique [6], au sein de cette approximation la capacité thermique est obtenue à partir de la densité d'états de phonons $g(\omega)$ (où ω est la fréquence) donnée par l'équation suivante [7-10] :

$$C_V = k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} d\omega \quad (4.2.4)$$

Les variations des capacités thermiques totales et partielles en fonction de la température pour les quatre composés PbS, PbSe, PbTe et PbPo sont illustrées sur les figures 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 et 4.2.4 respectivement. La capacité totale est égale à la somme des capacités thermiques de chacun des deux atomes constitutants.

On constate que la capacité thermique obtenue pour les quatre composés ; au delà de la température ambiante (à $T=300$ K) ; obéit bien à la loi de «Dulong-Petit» puisque sa limite tend vers une valeur constante à haute température ($C_V \sim 50 \text{ Jmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), qui concorde parfaitement avec certains travaux théoriques [11-13]. L'allure des courbes de la capacité thermique est typiquement similaire à celles des composés II-VI [14].

Aux faibles températures la capacité partielle du plomb (Pb) est supérieure à celle de l'atome chalcogène, mais l'ordre s'inverse aux températures de 177.51 K, 57.86 K, 117.698 K pour PbS, PbSe et PbTe respectivement. Au delà de ces températures la capacité du Plomb se situe pour les trois composés en dessous de celle de l'atome chalcogène.

Dans le cas du PbPo, les capacités partielles du Pb et du Po varient de manière similaire, et l'écart entre les deux courbes est très réduit, il atteint son maximum pour $T=30$ K puis diminue progressivement en fonction de la température, cela est dû principalement aux valeurs des masses des deux atomes qui sont très proches.

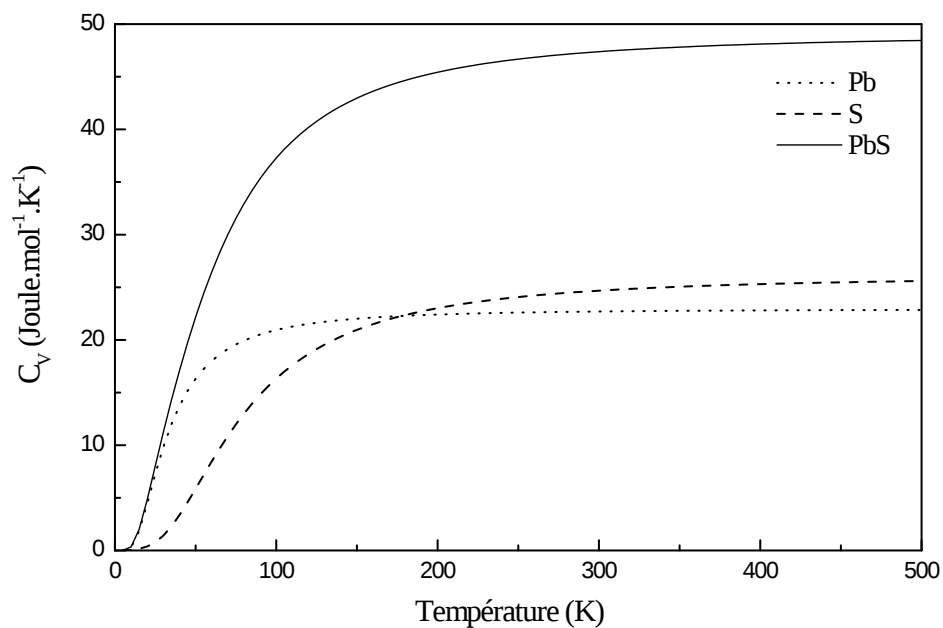


FIG. 4.2.1: Variation de la capacité thermique du composé PbS en fonction de la température.

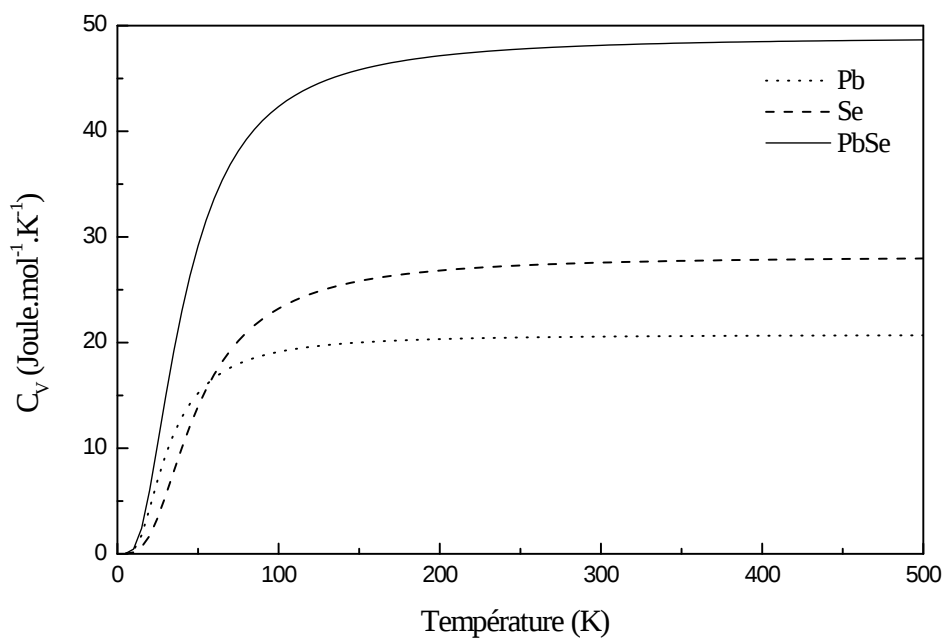


FIG. 4.2.2: Variation de la capacité thermique du composé PbSe en fonction de la température.

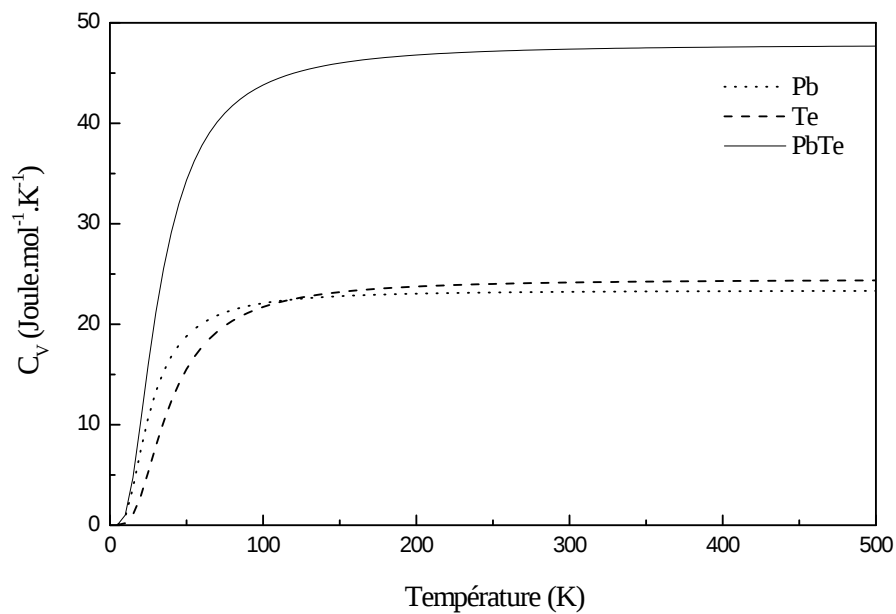


FIG. 4.2.3: Variation de la capacité thermique du composé PbTe en fonction de la température.

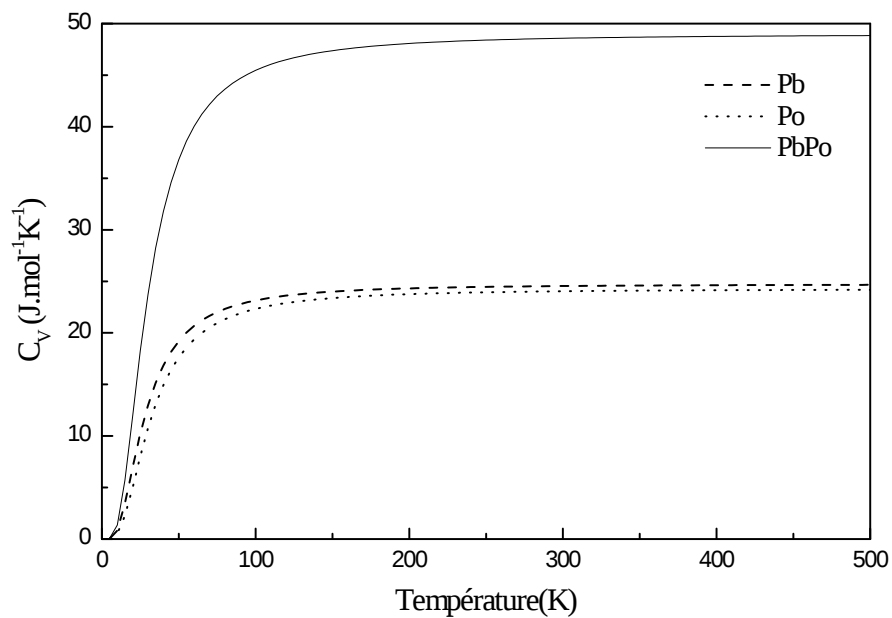


FIG. 4.2.4: Variation de la capacité thermique du composé PbPo en fonction de la température.

La capacité calorifique suit le modèle de Debye pour de faibles températures ($T < 60$ K), il serait plus pratique de lire avec précision ces valeurs en traçant le rapport C_V/T^3 en fonction de la température (figure 4.2.5). A partir de cette figure, on remarque que les capacités thermiques totales des quatre composés sont classées selon l'ordre croissant de la masse du chalcogène.

La valeur de C_V/T^3 croît avec l'augmentation de la température pour des valeurs inférieures à 20 K et diminue progressivement au delà. Elle est maximale au alentour de 16 K pour les composés PbPo et PbTe et passe à 19 K pour les deux autres composés. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles trouvées par M. Cardona et al [15] et A.H. Romero et al [11].

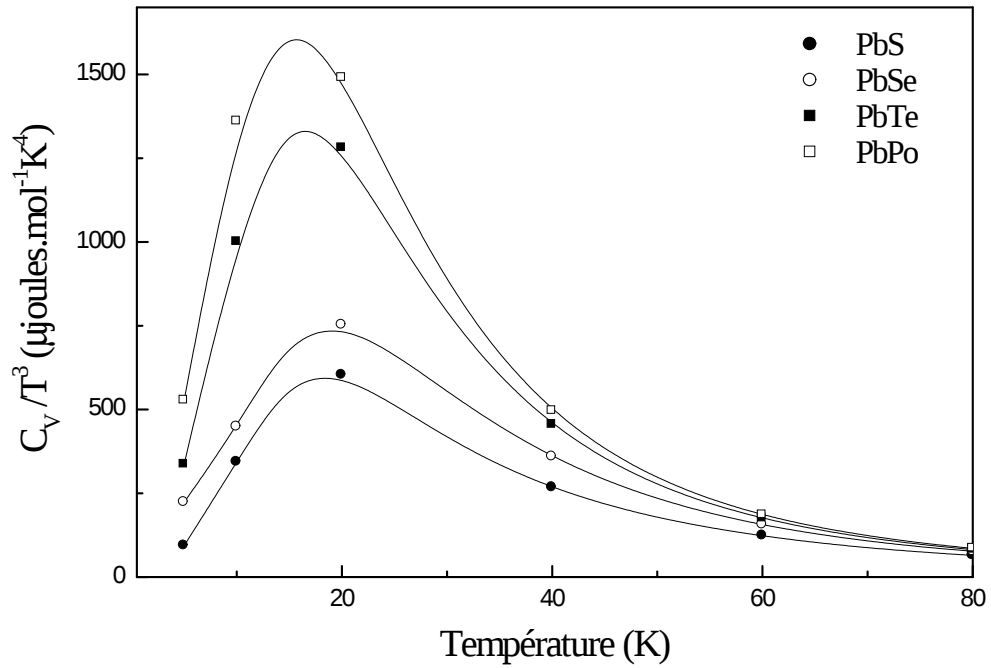


FIG. 4.2.5: Variation du rapport C_V/T^3 en fonction de la température des composés PbX .

4.2.2 L'entropie

L'entropie est une fonction d'état du système ; elle mesure le degré de désordre d'un système physique à l'échelle microscopique. Si un système reçoit ∂Q joules de chaleur lors d'une transformation infinitésimale réversible à la température T , alors son entropie augmente de dS tel que :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\partial Q_{\text{rév}}}{T} \quad (4.2.5)$$

Pour une transformation réversible effectuée à la température T constante :

$$\Delta S_{\text{système}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} \quad (4.2.6)$$

L'entropie est définie dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique en fonction de la fréquence de vibration et de la température par [7-10] :

$$S = k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \left\{ \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right\} d\omega \quad (4.2.7)$$

Les variations des entropies totales et partielles en fonction de la température des quatre composés PbX sont présentées sur les figures 4.2.6, 4.2.7, 4.2.8 et 4.2.9.

Les entropies totales et partielles des composés PbS, PbTe et PbPo varient de manière similaire. L'entropie du PbSe fait exception à cette règle.

En effet, entre les températures 5K et 163.07 K l'entropie partielle du Pb est en dessus de celle du Se ; à partir de la température de 163.07 K l'ordre des deux courbes s'inverse. On remarque que pour les hautes températures l'écart est inversement proportionnel à la masse de l'atome chalcogène, à faible température sa variation est aléatoire.

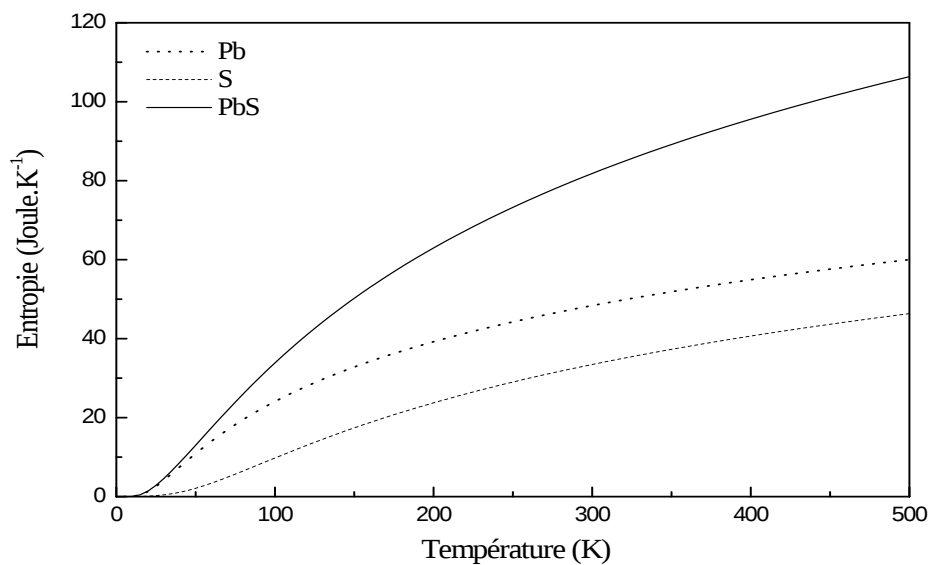


FIG. 4.2.6: Variation de l'entropie du composé PbS en fonction de la température.

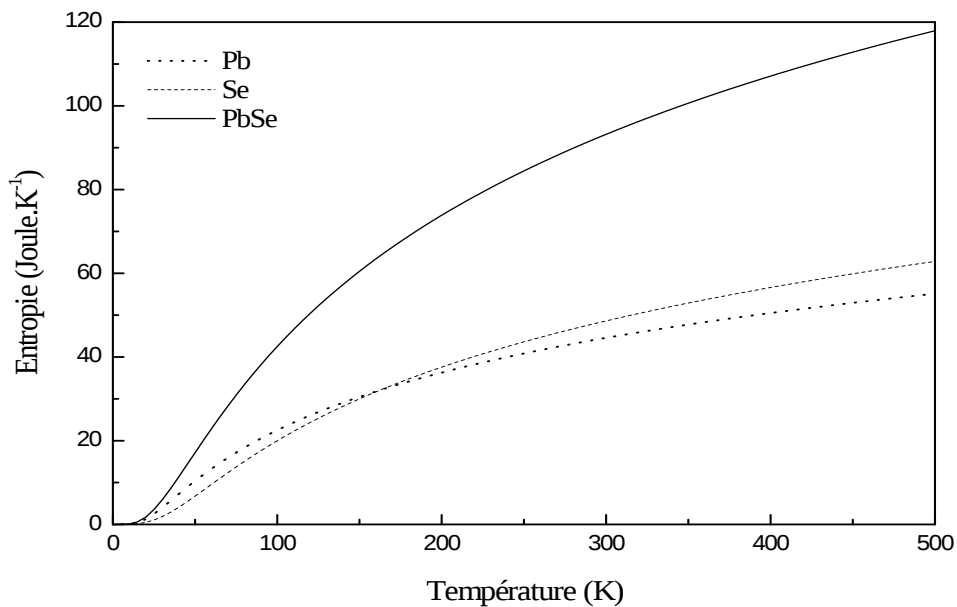


FIG. 4.2.7: Variation de l'entropie du composé PbSe en fonction de la température.

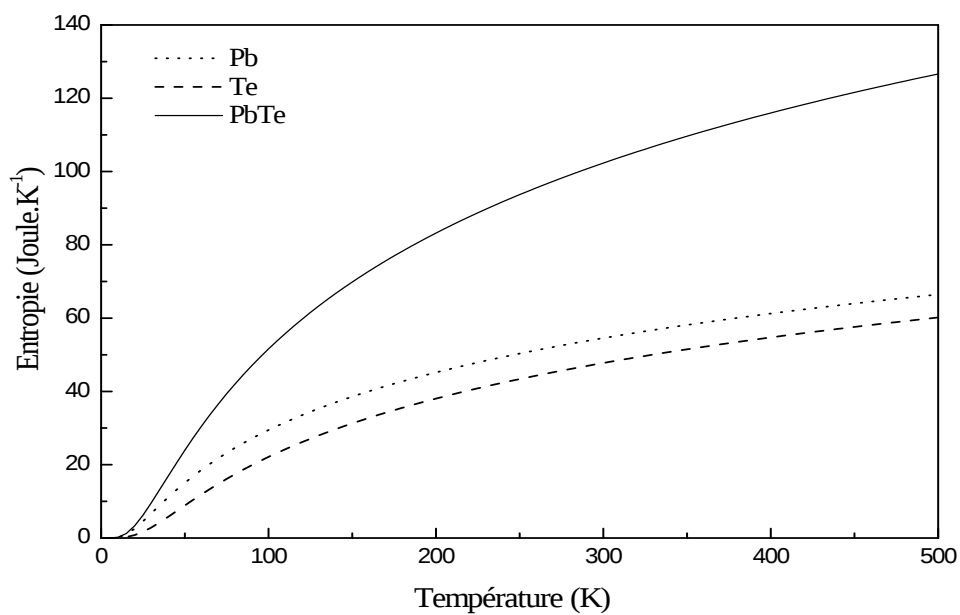


FIG. 4.2.8: Variation de l'entropie du composé PbSe en fonction de la température.

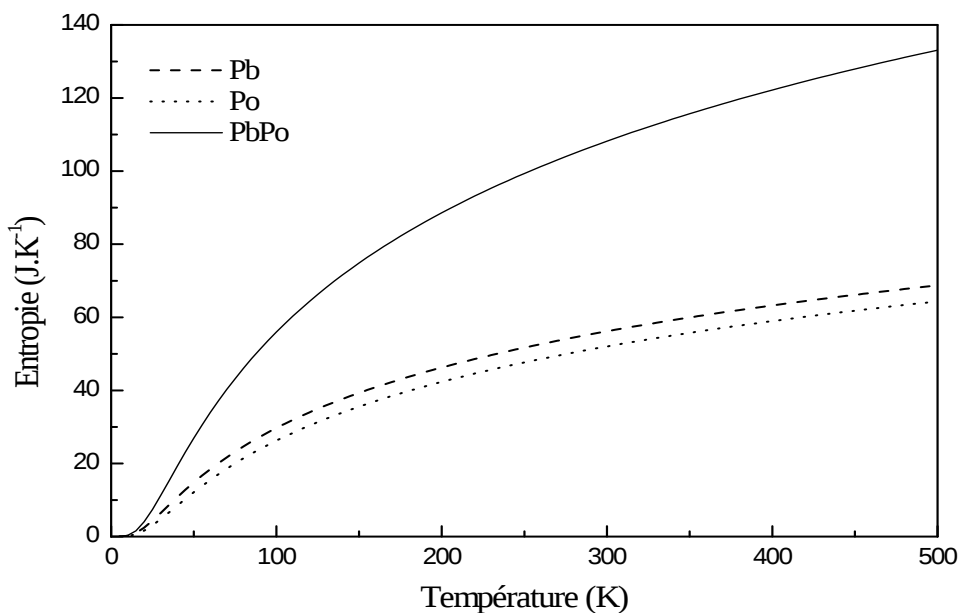


FIG. 4.2.9: Variation de l'entropie du composé PbPo en fonction de la température.

Les écarts entre les entropies partielles du Pb et des atomes chalcogène à 5 K et à 500 K pour les quatre composés sont regroupés dans le tableau 4.2.1.

	$\Delta S_{Pb-S}(J/K)$	$\Delta S_{Pb-Se}(J/K)$	$\Delta S_{Pb-Te}(J/K)$	$\Delta S_{Pb-Po}(J/K)$
5K	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$
500K	13.673	7.708	6.291	4.393

Tab. 4.2.1: L'écart entre les entropies des différents atomes à 5K et 500K

Sur la figure 4.2.10; nous avons comparé les entropies des quatre composés étudiés, les quatre courbes suivent des variations similaires. Cependant, on observe que l'écart entre les quatre entropies s'élargit vers les températures moyennes et devient presque constant au delà de la température ambiante ($T=300$ K).

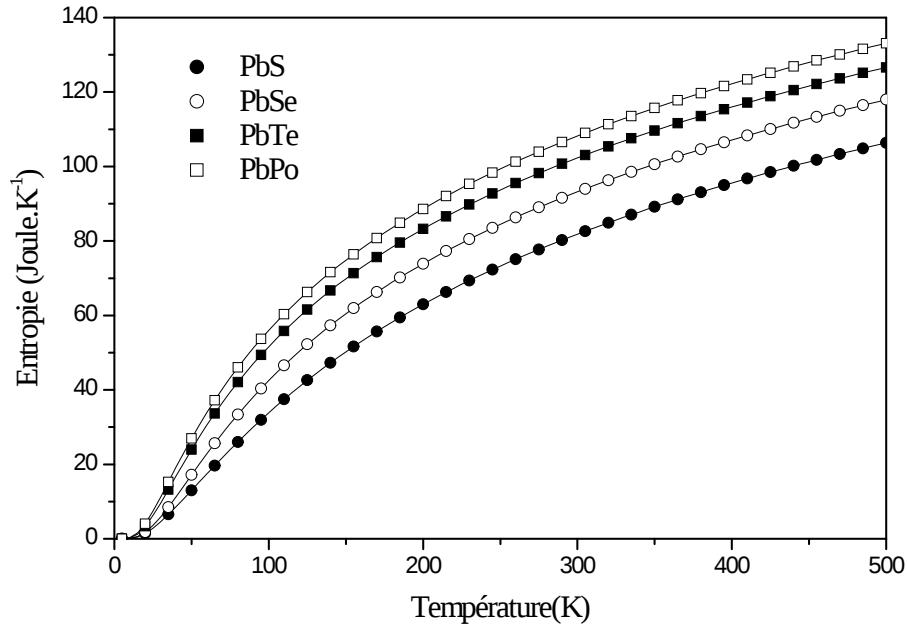


FIG. 4.2.10: Variation de l'entropie des quatre composés PbX en fonction de la température.

4.2.3 L'énergie interne

L'énergie interne U d'un système thermodynamique, c'est-à-dire son énergie propre correspond à la somme de ses énergies microscopiques :

$$U = \sum E_{c,micro} + \sum E_{p,micro} \quad (4.2.8)$$

avec :

$$dU = TdS - pdV \quad (4.2.9)$$

Dans l'approximation quasi-harmonique l'énergie interne est déterminée par l'équation suivante [7-10] :

$$U = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} g(\omega)(\hbar\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega \quad (4.2.10)$$

Les énergies internes totales et partielles des composés PbX en fonction de la température calculée dans le cadre de la QHA sont représentées par les figures 4.2.11, 4.2.12, 4.2.13 et 4.2.14. On constate que, au dessus de la température ambiante, les énergies internes totales et partielles croient linéairement avec la température. Les contributions du plomb et des atomes Te et Po à l'énergie interne sont presque identiques, c'est un comportement similaire aux composés II-VI où les contributions du cation et des atomes chalcogènes sont identiques [7]. Pour le plomb et les atomes S et Se leurs contributions à l'énergie interne sont différentes.

Dans le tableau 4.2.2 nous avons noté la variation de l'écart entre les énergies partielles des atomes constituants à 5 K, 300 K et 500 K.

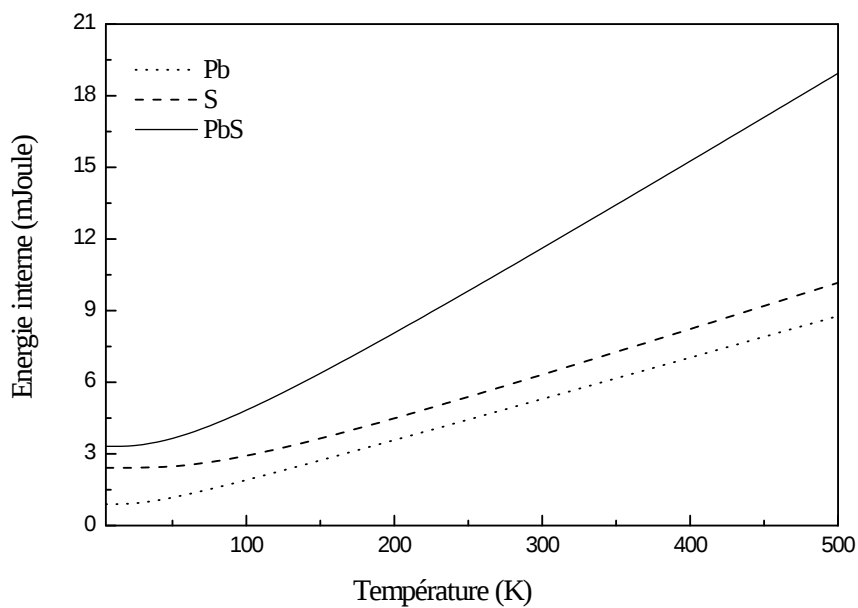


FIG. 4.2.11: Variation de l'énergie interne du composé PbS en fonction de la température.

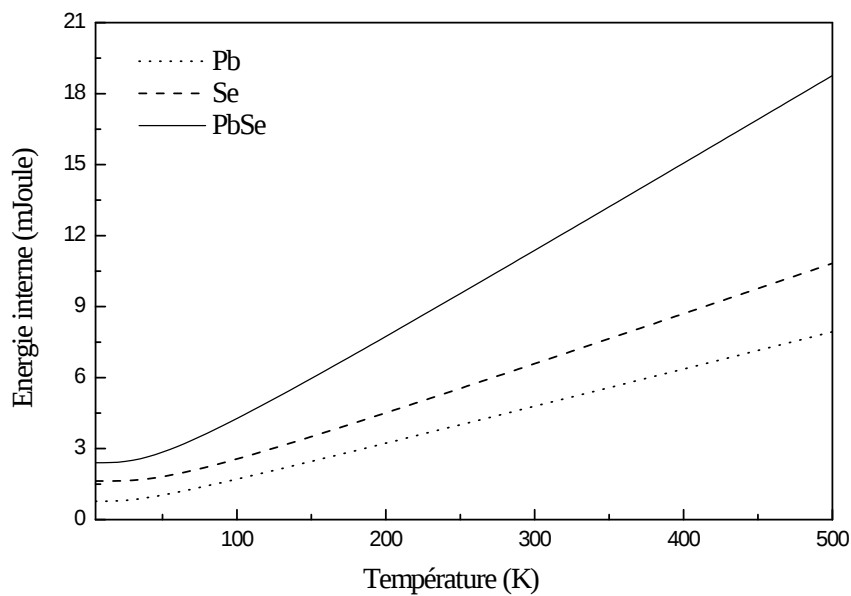


FIG. 4.2.12: Variation de l'énergie interne du composé PbSe en fonction de la température.

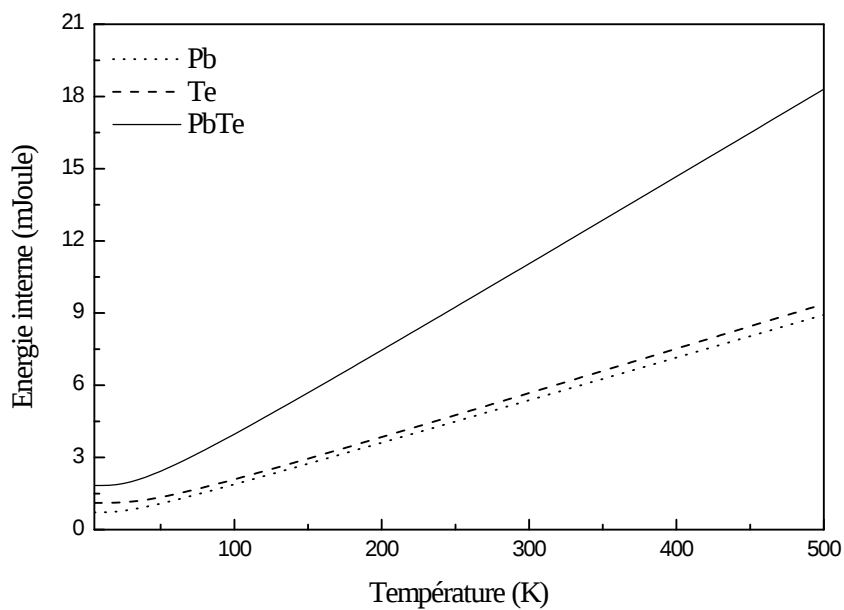


FIG. 4.2.13: Variation de l'énergie interne du composé PbTe en fonction de la température.

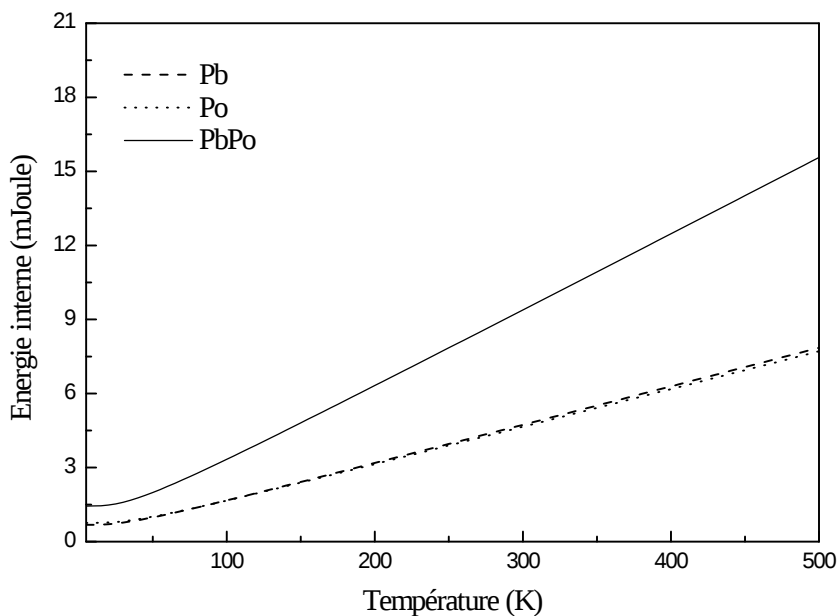


FIG. 4.2.14: Variation de l'énergie interne du composé PbPo en fonction de la température.

On remarque que dans le cas du PbS et PbTe l'écart diminue de 5 à 300 K ensuite augmente de 300 à 500 K, l'écart minimale est à 180 et 120 K pour le PbS et PbTe respectivement. De plus l'écart ($U_S - U_{Pb}$) est plus important que l'écart ($U_{Te} - U_{Pb}$) ; cela est du à la faible différence de masse entre le plomb et le tellure dans le PbTe contrairement au soufre dans PbS (tableau 4.2.2).

Pour le PbPo, l'écart entre les énergies partielles du Pb et du Po est très faible à toutes les températures, à 90.848 K les deux courbes s'inversent.

Le PbSe se distingue par rapport aux autres composés par le faite que l'écart minimale se situe à faible température (environ $T=60$ K), au delà de cette température le PbSe présente des écarts plus importants.

La différence entre les quatre matériaux, visible aux basses températures diminue progressivement pour les hautes températures. Les courbes du PbS et PbSe se confondent presque au delà de 300 K. La courbe représentant le PbPo se situe en dessus de celle du PbTe et se confond au delà de la température ambiante avec celles du PbS et PbSe.

$T(K)$	PbS	$PbSe$	$PbTe$	$PbPo$
	$U_S - U_{Pb}(J)$	$U_{Se} - U_{Pb}(J)$	$U_{Te} - U_{Pb}(J)$	$U_{Po} - U_{Pb}(J)$
5	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$8.56 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$
300	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$-7.9 \cdot 10^{-4}$
500	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$-1.41 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4.2.2: L'écart entre les énergies internes des différents atomes

4.2.4 L'énergie libre de vibration

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique l'énergie libre de vibration est définie par l'équation suivante [7-10] :

$$E_{Libre} = k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (4.2.11)$$

Les variations des énergies libres de vibrations totales et partielles des quatre composés et de leurs atomes constitutants sont représentées par les figures 4.2.16, 4.2.17, 4.2.18 et 4.2.19. Les profils des différents composés sont semblables et l'énergie libre décroît quand la température croît. On note des valeurs négatives de l'énergie libre de vibration après une certaine température en dessous de la température ambiante.

L'écart entre la courbe de l'énergie de vibration du plomb et celle du soufre est relativement plus important par rapport à celui des autres composés ; d'autant plus qu'il augmente en fonction de la température. Pour le PbSe, on remarque que les valeurs des courbes des énergies de vibrations partielles se confondent.

Pour le PbTe (PbPo) la différence entre les énergies du plomb et le tellure (polonium) devient sensiblement visibles avec l'augmentation de la température et suit la même variation que pour le PbS sauf que l'écart entre les énergies partielles est plus faible.

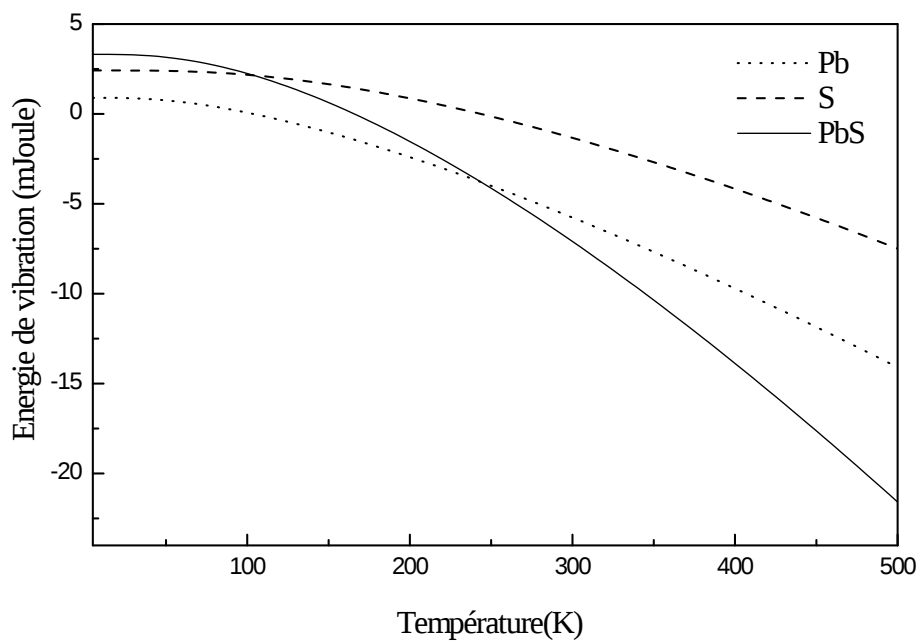


FIG. 4.2.15: Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbS en fonction de la température.

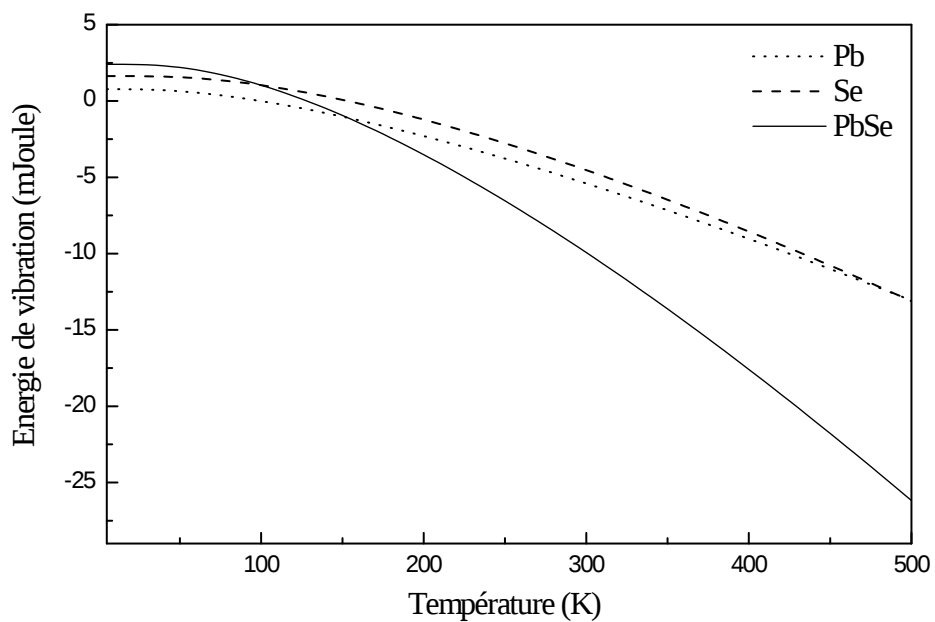


FIG. 4.2.16: Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbSe en fonction de la température.

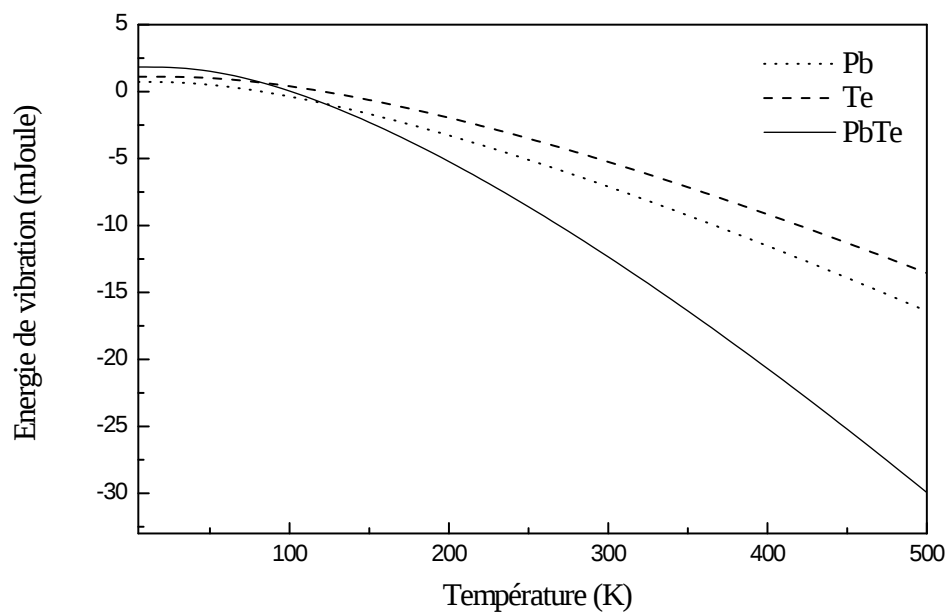


FIG. 4.2.17: Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbTe en fonction de la température.

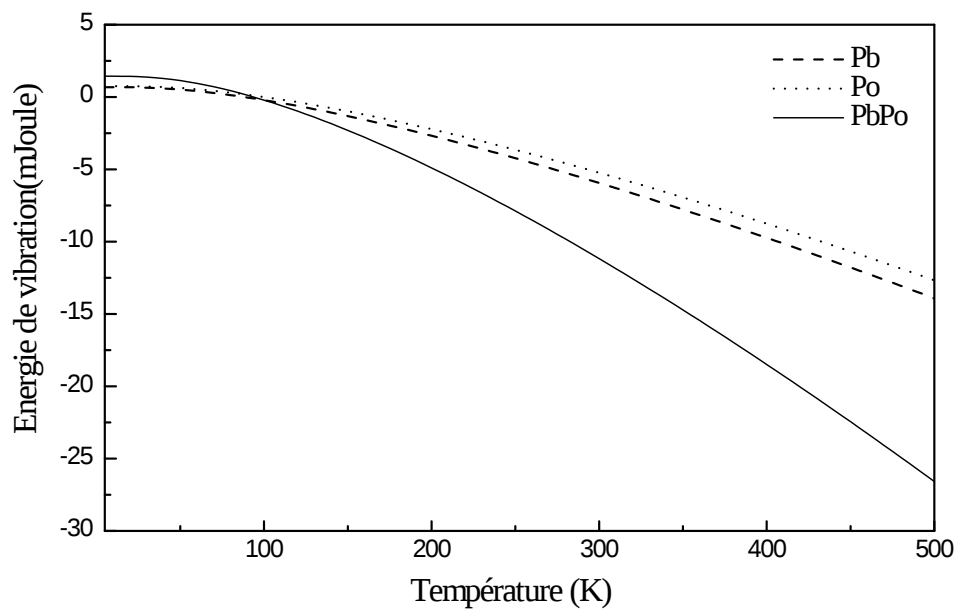


FIG. 4.2.18: Variation de l'énergie libre de vibration du composé PbPo en fonction de la température.

Dans le tableau 4.2.3 nous avons regroupé les températures auxquelles les énergies deviennent négatives pour les quatre composés.

	<i>PbS</i>			<i>PbSe</i>			<i>PbTe</i>			<i>PbPo</i>		
	<i>PbS</i>	<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>PbSe</i>	<i>Pb</i>	<i>Se</i>	<i>PbTe</i>	<i>Pb</i>	<i>Te</i>	<i>PbPo</i>	<i>Pb</i>	<i>Po</i>
$T(K)$	166	105	245	128	100	155	101	82	121.1	94	88	100

TAB. 4.2.3: Température auxquelles les énergies deviennent négatives pour les composés PbX et leurs atomes constituants

Sur la figure 4.2.19, nous avons comparé les énergies libres des quatre composés en fonction de la température. Le classement des courbes est inversement proportionnel à la masse du plus lourd atome chalcogène au plus léger.

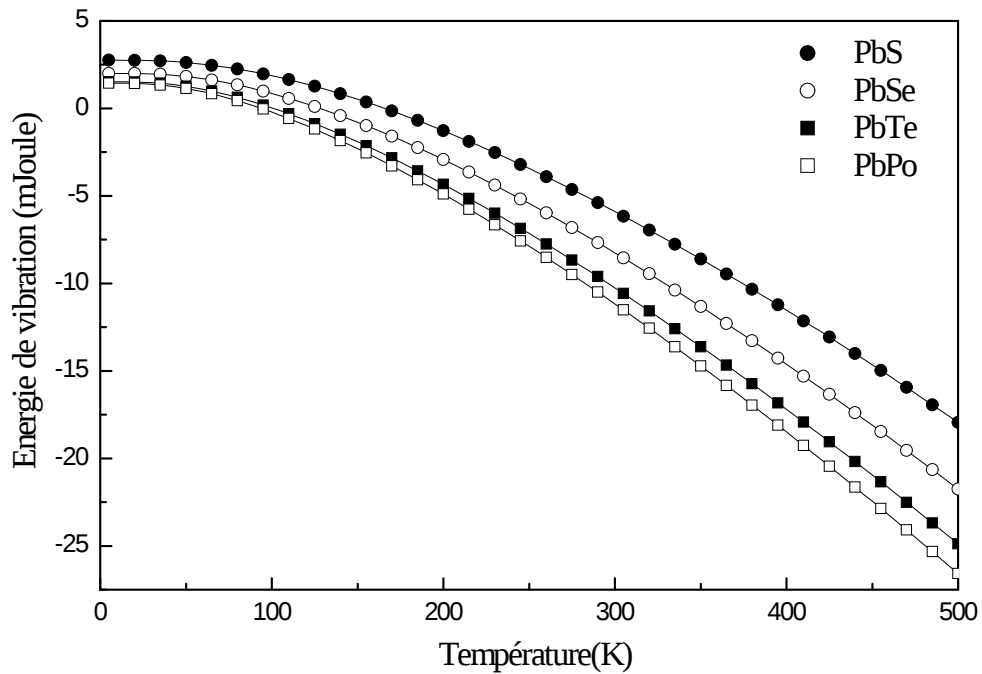


FIG. 4.2.19: Variation de l'énergie libre de vibration des quatre composés PbX en fonction de la température.

Références

- [1] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, and R. M. Wentzcovitch, *Earth Planet Sci. Lett.* 224, 241(2004).
- [2] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, and S. Baroni, *Science* 286, 1705(1999).
- [3] A. R. Oganov, J. P. Brodholt, and G. D. Price, *Phys. Earth Planet. Inter.* 122, 277(2000).
- [4] A. Chopelas, *Phys. Earth Planet. Inter.* 98, 3(1996).
- [5] O. L. Anderson and K. Masuda, *Phys. Earth Planet. Inter.* 85, 227(1994).
- [6] Le code QHA a été écrit et développé par E. I. Isaev, <https://qe-forge.org>.
- [7] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deligoz, Y.O. Ciftci, *J. Phys. Chem. Soli.*(2008).
- [8] <<http://wolf.ifj.edu.pl/phonon>>.
- [9] G. Tréglia and M.-C. Desjonquères, *J. Physique* 46 (1985) 987.
- [10] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipavota, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, (Academic Press, New-York, 1971).
- [11] A. H. Romero and al, *Phys. Rev, B* 78, 224302 (2008).
- [12] C. T. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 107 (1932).
- [13] A. J. Bevolo, H. R. Shanks, and D. E. Eckels, *Phys. Rev. B* 13, 3523 (1976).
- [14] A. Al Shaikhi and G. P. Srivastava, *Phys. stat. sol. (c)* 6, 1495 (2006).
- [15] M. Cardona, R. K. Kremer et al, *Phys. Rev, B* 76, 075211(2007).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électro-niques dynamiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et PbPo, lesquelles ont été déterminées par un calcul de premier principe en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

L'étude a été consacrée en premier lieu aux propriétés structurales des composés PbX. Nous avons entrepris une étude systématique de la stabilité de ce composés dans les phases zinc blende, wurzite, NaCl, CsCl, PbO, Cmc₂m, Tl₂GeS et Pnma . Nous avons calculé le paramètre de maille, l'énergie du gap, le module de rigidité et sa dérivée première de la phase stable NaCl. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les autres travaux théoriques et expérimentaux.

Les propriétés électroniques ont été déterminées par des calcul de structures de bandes. Nous avons remarqué que le bas de la bande de valence (BV) est dominé par le caractère d du plomb avec l'apparition de quelque états s et p minoritaires des anions (S, Se, Te et Po). L'effet du spin-orbite dans le cas du PbPo se traduit par l'apparition de deux états d localisés situés entre -15 et -20 eV.

Le milieu de la même bande est partagé par des états s des anions et pour des énergies supérieures des états p du plomb. Par contre les énergies du sommet de la BV sont constituées des états p des anions avec une faible contribution des états p du plomb au centre de la BV.

Dans la deuxième région, le minimum de la bande de conduction (BC) est constitué essentiellement des états p de l'atome Pb et d'états s de l'anion (S, Se, Te et Po). Le haut de la BC est caractérisé par un mélange de caractères (s, p, d) des deux atomes, ceux du plomb et des anions, où les états p prédominent.

A partir du calcul de la densité de charge, on a constaté que le transfert de charge se fait de l'anion vers le cation. La charge autour du site de l'anion (S, Se, Te et Po) est dominée par les états s et p par contre autour du site du cation (Pb) elle est à caractère s. On note que l'effet de la contribution spin-orbitale a été mis en évidence dans le cas du PbPo. Le caractère ionique prédominant des liaisons chimiques entre le plomb et les atomes chalcogènes se traduit par l'absence totale de la densité de charge électronique dans les sites interstitiels.

Nous avons étudié l'effet de la pression sur les sels de plomb et spécialement les phases intermédiaire et stable à haute pression qui restent jusqu'à présent un sujet à controverse. Contrairement à certains travaux théoriques et expérimentaux, nos résultats montrent clairement que la première phase à haute pression n'est pas la GeS ou la TII mais la structure orthorhombique Pnma. La première phase à haute pression du PbS est la phase Pnma à une pression de 8.132 GPa. On remarque que la seconde phase est la structure CsCl à une pression de 25.306 GPa. Pour PbSe on remarque que les transitions de phases sont à plus faibles pressions, 7.453 GPa, de la phase stable NaCl à la phase Pnma et à 18.764 GPa de la phase Pnma à la phase CsCl. Le PbTe transite vers la structure Pnma à 5.4038 GPa, puis vers la phase CsCl à 15.437 GPa. Le PbPo transite vers la structure Pnma à 4.20 GPa, puis vers la phase CsCl à 8.499 GPa. On constate également que plus la masse de l'anion augmente la pression de la première transition (NaCl→Pnma) diminue, de même pour la pression de la seconde transition.

Afin de prédire la stabilité ou l'instabilité des phases aux conditions normales et à hautes pressions ; nous avons étudié la dispersion des phonons dans les phases NaCl et CsCl. Les caractéristiques essentielles des spectres de dispersion des phonons des composés PbX sont les suivantes :

- L'allure des spectres de dispersion des phonons est similaire pour tous les composés.
- On distingue de fortes anomalies pour les branches TO et LO au point Γ .

- Les branches LO et TO pour les quatre composés présentent de faibles élargissements le long des directions $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ et $X \rightarrow W$ contrairement aux composés III-V et II-VI.

- Les branches LO et TO sont fortement séparées.

- Le splitting LO-TO au centre de zone est de 173.89, 76.72, 56.70 et 37.8 cm^{-1} pour PbS, PbSe, PbTe et PbPo respectivement. Ce splitting, particulièrement pour le PbS, est fort comparé aux semi-conducteurs III-V et décroît en passant de l'atome chalcogène le plus léger au plus lourd.

- Disparition des gap entre les modes acoustique et optique pour tout les composés PbX (i.e, la densité d'état des phonons « PDOS » des composés PbX est continue) contrairement aux autres composés III-V et II-VI.

En dernier lieu nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques des quatre composés, par le calcul des grandeurs physiques qui les caractérisent telles que la capacité calorifique, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre de vibration dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique. On peut retenir les résultats suivants :

La capacité thermique obtenue pour les quatre composés ; au delà de la température ambiante ; obéit bien à la loi de Dulong-Petit. Aux faibles températures la capacité partielle du plomb est supérieure à celle de l'atome chalcogène. La valeur du rapport C_V/T^3 croît avec l'augmentation de la température pour des valeurs inférieures à 20K et diminue progressivement au delà. Elle est maximal pour une température proche de 16 K pour les composés PbPo et PbTe et passe à 19 K pour les deux autres matériaux.

On note une variation similaire de l'entropie en fonction de la température des quatre composés. On remarque que pour les hautes températures l'écart entre les valeurs de l'entropie de l'anion et du cation est inversement proportionnel à la masse de l'atome chalcogène, à faible température sa variation est aléatoire.

Les énergies internes partielles des deux atomes sont très proches dans le cas du PbTe et presque identique pour PbPo contrairement aux autres composés.

L'énergie de vibration diminue en fonction de la température; on note des valeurs négatives de l'énergie libre de vibration en dessous de la température ambiante. L'écart entre la courbe de l'énergie de vibration du plomb et celle du soufre est relativement plus important par rapport à celui des autres composés.