

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF

THESE

Présentée à la faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : physique du solide

Par

Mr. Benamrani Ammar

Thème

**Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques
des Semi-conducteurs type II-VI**

Soutenue le : 02/06/2012

Devant la commission d'examen :

Dr. L. Louail	Prof. U. F. A. SETIF	Président
Dr. K. Kassali	Prof. U. F. A. SETIF	Rapporteur
Dr. Kh. Bouamama	Prof. U. F. A. SETIF	Co-Encadreur
Dr. B. Bennecer	Prof. U. Guelma	Examineur
Dr. A. El Akrimi	Prof. U. Annaba	Examineur
Dr. H. Belkhir	Prof. U. Annaba	Examineur

À la mémoire de mon père,

À ma mère, qui m'a enseigné le sens de la patience et de l'espoir,

À ma femme, À toute ma famille

À toute personne qui explore honnêtement les secrets de ce monde vaste,

Je dédie ce modeste travail

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'optoélectronique et des composants à l'université Ferhat Abbas à Sétif. Je tiens à remercier profondément Pr. Kamel Kassali, mon directeur de thèse pour m'avoir proposé ce thème intéressant et pour sa patience durant toutes les années de préparation de la thèse ainsi que ses conseils précieux et ses réponses à toutes mes questions liées à mon sujet de thèse.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Mr. Kh. Bouamama, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, qui m'a grandement fait profiter de ses fructueuses discussions en codes de calcul et dans mon sujet de thèse. Son aide a souvent été précieuse.

Mes grands remerciements s'adressent à Mr L. Louail, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif de me faire l'honneur de présider le jury.

Je remercie également Mr A. El Akrmi , Mr H. Belkhir, Professeurs à l'université Badji Mokhtar de Annaba et Mr B. Bennecer , Professeur à l'université de Guelma d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie Dr A. Muñoz, Professeur à l'université de Tenerife (Espagne) pour son aide en matière du matériel de calcul.

Un remerciement spécial s'adresse à Mr A. Bouhemadou, Professeur à l'université de Sétif pour ces fructueuses discussions que nous avons eues sur quelques parties de mon travail et ses remarques intéressantes. Qu'il trouve ici l'expression de ma cordiale sympathie.

Enfin, un grand remerciement s'adresse à ma mère dont le soutien ne m'a jamais fait défaut durant toutes ces années d'études.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont donné le soutien moral et la volonté pour que ma thèse soit achevée, je citerai notamment mes collègues Mr. M. Kharoubi, Mr. S. Zerroug et tous les autres collègues que je ne peux pas tous les citer ici.

NOMENCLATURE

Liste des abréviations

ADA	Approximation de la densité moyenne (Average density approximation)
CPA	Approximation du potentiel coherent (Coherent potential approximation).
CBM	Minimum de la bande de conduction (Conduction band minimum)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
DP	Dielectric properties
DFPT	Théorie de la fonctionnelle de densité perturbée (Density functional perturbation theory)
EELS	Spectre de perte d'énergie électronique (Electron Energy Loss Spectrum)
EOS	Equation d'état (Equation of state)
FP-LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées tout-potential (Full potential linearised augmented planewave)
FFT	Transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform)
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation)
GS	Etat fondamental (Ground State)
IFC	Constantes des forces interatomiques (Interatomic forces constant)
KSS	Structure de Kohn Sham (Kohn Sham structure)
LDA	Approximation de la densité locale (Local density approximation)
LSD	Densité locale de spin (Local spin density)
LRC	Composante à rang long (Long Rang Component)
MBPT	Théorie de perturbation à plusieurs corps (Many body perturbation theory)
OPW	Ondes planes orthogonales (Orthogonalized plane waves)
PAW	Pseudo potentiel et ondes augmentée (Projector augmented wave)
PBE	Fonctionnelle de Perdew Burke Ernzerhof (Perdew Burke Ernzerhof functional)
PWP	Planewave pseudopotential

RPA	Approximation de la phase aléatoire (Random Phase Approximation)
SCF	Champ self consistent (Self consistent field)
SQS	Approximation quasi aléatoire spéciale (Special quasirandom approximation)
TD-LDA	Approximation de Tamm-Dancoff LDA (Tamm Dancoff LDA)
TDDFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (Time-Dependent Density Functional Theory)
TBT	Théorie de la liaison forte (Tight binding Theory)
USPP	Pseudo-potentiels ultra doux (Ultra Soft Pseudo Potentials)
VBM	Maximum de la bande de valence (Valence band maximum)
VCA	Approximation du cristal virtuel (Virtual cristal approximation)
WDA	Weighted density approximation
SC	La supercellule (Supercell)
TB-LMTO	Tight binding linear muffin-orbital

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure I.1	Organigramme montrant la méthode de résolution de l'équation de Kohn-Sham	12
Figure II.1	Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque	18
Figure II.2	Pseudo-fonction comparée avec le pseudopotentiel et la fonction d'onde	22
Figure III.1	Représentation schématique des modes de vibration dans un solide cristallin ...	33
Figure IV.1	Pentagone de Hedin reliant les fonctions G, W, Σ , Γ et P	56
Figure V.1	Les différentes structures cristallines des chalcogénures de Barium	63
Figure V.2.a	Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections	64
Figure V.2.b	Première zone de Brillouin pour le réseau cubique à faces centrées	64
Figure V.2.c	Réseau cristallin CsCl et ses différentes projections	65
Figure V.3	Variation de l'énergie totale avec le volume dans les phases B1 et B2 pour BaTe, BaSe et BaS	69
Figure V.4	Enthalpie de BaS, BaSe et BaTe en fonction de la pression dans les deux phases B1 et B2	73
Figure V.5	Dépendance en pression des constants élastiques des composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases NaCl et CsCl	77
Figure V.6	Structures de bandes électroniques des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1 (NaCl)	81
Figure V.7	Variation des gaps d'énergie en fonction de la pression pour BaS, BaSe et BaTe dans la phase B2	84

Figure V.8	Organigramme d'un calcul GW	87
Figure V.9	La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés BaS, BaSe et BaTe	91
Figure V.10	La partie réelle de la fonction diélectrique des composés BaS, BaSe et BaTe ...	92
Figure V.11	Coefficient d'extinction $k(\omega)$ des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1	93
Figure V.12	Fonction de perte d'énergie (EELS) des composés BaS, BaSe et BaTe	94
Figure V.13	Indice de réfraction $n(\omega)$ des composés BaS, BaSe et BaTe	95
Figure V.14	Variation de la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B en fonction de la pression pour BaS	99
Figure V.15	Variation de la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B en fonction de la pression pour BaSe	100
Figure V.16	Variation de la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B en fonction de la pression pour BaTe	100
Figure V.17	Dépendance en composition du paramètre de la maille (a_0) de l'alliage BaS _x Se _{1-x} dans les approches VCA et super cellule	109
Figure V.18	Dépendance en composition du module de compressibilité (B_0) de l'alliage BaS _x Se _{1-x} dans les approches VCA et super cellule	109
Figure V.19	Dépendance en composition des constantes élastiques de l'alliage BaS _x Se _{1-x} ...	111
Figure V.20	Dépendance en composition de la Charge effective de Born Z^B et la charge effective écrantée Z^* de l'alliage BaS _x Se _{1-x}	114

Figure V.21	Dépendance en composition des constantes diélectriques haute fréquence et statique ($\epsilon(\infty)$ et $\epsilon(0)$) de l'alliage ternaire $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$	114
Figure V.22	Dépendance en composition des fréquences optiques des phonons de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ au point Γ	117
Figure V.23	Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ au point de haute symétrie X	118
Figure V.24	Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ au point de haute symétrie L	119

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau V.1	Paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée du module de compressibilité des composés BaS, BaSe et BaTe dans les phases NaCl et CsCl.....	67
Tableau V.2	Pression de transition P_T , rapport des volumes $V_T(B_1)/V_0(B_1)$, $V_T(B_2)/V_0(B_1)$ et le changement relatif de volume $\Delta V/V_0$ pour les composés BaS, BaSe et BaTe.....	71
Tableau V.3	Constantes élastiques des composés BaS, BaSe et BaTe dans les phases NaCl et CsCl aux volumes d'équilibre.....	75
Tableau V.4	Dépendance en pression des constantes élastiques C_{ij} pour BaS, BaSe et BaTe dans les phases NaCl et CsCl	79
Tableau V.5	Pression de métallisation P_m des composés BaX (X=S, Se et Te).....	83
Tableau V.6	Gaps d'énergie indirects (Γ -X) des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1	88
Tableau V.7	Indice de réfraction statique $n(0)$ pour les composés BaX (X=S, BaSe et BaTe).....	97
Tableau V.8	Charges effectives de Born Z^B et constantes diélectriques haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ pour BaS, BaSe et BaTe dans les phases B1 et B2 aux volumes d'équilibre	98
Tableau V.9	Fréquences des phonons des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase NaCl et aux points Γ , X et L	102
Tableau V.10	Paramètres en mode Grüneisen γ_i au point Γ pour BaS, BaSe et BaTe dans les phases B1 et B2.....	104

Tableau V.11	Positions des atomes constituant la supercellule de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$	106
Tableau V.12	Valeurs de la constante de maille a_0 et du module de rigidité B_0 de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ dans les deux approches VCA et SC	108
Tableau V.13	Constantes élastiques de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ calculées par VCA et SC au volume d'équilibre.....	110
Tableau V.14	Variation des constantes diélectriques : haute fréquence et statique ($\epsilon(\infty)$ et $\epsilon(0)$), la charge effective de Born Z^B et la charge effective écrantée Z^* de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ en fonction de la concentration du soufre (x)	113
Tableau V.15	Fréquences de phonons des composés binaires BaS, BaSe et leur alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ en fonction de la concentration du soufre (x) aux points de haute symétrie Γ , X et L	116

SOMMAIRE

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
-----------------------	---

CHAPITRE I :**THEORIE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE**

I.1 Introduction	3
I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal	3
I.3 Approximation de Born Oppenheimer	4
I.4 Approche de Hartree	5
I.5 Approximation de Hartree-Fock	7
I.6 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	8
I.6.1 Introduction	8
I.6.2 Théorème de Hohenberg-Kohn	9
I.6.3 Equations de Kohn-Sham	10
I.6.4 Energie d'échange et de corrélation	13
I.6.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	13
I.6.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	15

CHAPITRE II :**ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS**

II.1 Introduction	16
II.2 Ondes planes et théorème de Bloch	17
II.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin	18
II.4 Méthode de Philips et Kleinman	19
II.5 Familles des pseudopotentiels	21
II.5.1 Pseudopotentiels à norme conservée	21

II.5.1.1 Pseudopotentiels de Troullier et Martins	23
II.5.1.2 Pseudopotentiels de Hartwigzen Goedecker Hutter	24
II.5.2 Pseudopotentiels à norme non conservée	26
II.5.2.1 Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)	26
II.5.2.2 Pseudopotentiels PAW	27
II.6 Conclusion	30

CHAPITRE III :

PHONONS ET THEORIE DE FONCTIONNELLE DE LA DENSITE PERTURBATIVE (DFPT)

III.1 Introduction	31
III.2 Modes propres de vibration	32
III.2.1 Approximation harmonique	32
III.2.2 Modes de vibrations	33
III.3 Enthalpie électrique et grandeurs physiques	34
III.3.1 Enthalpie électrique	34
III.3.2 Le tenseur diélectrique	36
III.3.3 Le tenseur de la charge effective de Born	36
III.3.4 Les constantes de force interatomique (IFC)	37
III.4 Théorie de perturbation	37
III.4.1 Approche Variationnelle	38
III.5 Théorie perturbative du fonctionnelle de densité (DFPT)	39

III.5.1 Formulation variationnelle	39
III.5.2 Perturbations dues aux phonons	40
III.5.3 Perturbations dues au champ électrique	41
III.5.4 Perturbations mixtes	43
III.6 Conclusion	45

CHAPITRE IV :

PROPRIETES OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS ET LA METHODE GW

VI.1 Introduction	46
IV.2 Relations de dispersion optique	46
IV.3 Description du code DP	48
IV.4 Problème du gap d'énergie	51
IV.5 La théorie des fonctions de Green	52
IV.6 La self-énergie et les équations de Hedin	55
IV.7 Théorie des quasi-particules	57
VI.8 L'approximation GW	58
VI.8.1 Historique	58
VI.8.2 Formalisme	59
VI.9 Conclusion	61

CHAPITRE V :**RESULTATS ET DISCUSSIONS****Première partie : Composés binaires BaS, BaSe et BaTe**

V.I.1 Description du code ABINIT	62
V.I.2 Les structures NaCl et CsCl	63
V.I.3 Paramètres de convergence	65
V.I.4 Propriétés structurales	66
V.I.4.1 Paramètre de maille et équation d'état (EOS)	66
V.I.4.2 Effet de pression et transition de Phase	69
V.I.5 Propriétés élastiques	74
V.I.5.1 Constantes élastiques et critères de stabilité	74
V.I.5.2 Effet de Pression sur les constantes élastiques	77
V.I.6 Propriétés électroniques	80
V.I.6.1 Structures de bandes	80
V.I.6.2 Effet de pression et métallisation	83
V.I.6.3 Correction du gap avec la méthode GW	86
V.I.7 Propriétés Optiques	90
V.I.7.1 Introduction	90
V.I.7.2 La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$	91
V.I.7.3 Le coefficient d'extinction $k(\omega)$	93

V.I.7.4 La fonction de perte d'énergie EELS	94
V.I.7.5 Indice de réfraction	94
V.I.8 Propriétés diélectriques	98
V.I.9 Propriétés vibrationnelles	102
Deuxième partie : Alliage ternaire $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$	
V.II.1 Introduction	105
V.II.2 Méthodes de calcul	105
V.II.2.1 Approximation du Cristal Virtuel (VCA)	105
V.II.2.2 La supercellule	106
V.II.3 Détails de Calcul	107
V.II.4 Propriétés structurales de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$	107
V.II.5 Propriétés élastiques de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$	110
V.II.6 Propriétés diélectriques de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$	112
V.II.7 Propriétés vibrationnelles de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$	116
Conclusion générale	120
Bibliographie	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les chalcogénures de Barium BaX ($X=S, Se$ et Te) sont des semi-conducteurs du type II-VI, cristallisent dans la phase NaCl et sous l'effet de pression ils se transforment à la phase CsCl.

Aussi, ils trouvent leurs applications dans les catalyseurs, en micro-électronique, les composants magnéto-optiques et dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LED) et les diodes Laser (LD) émettant dans le bleu. Leurs propriétés électroniques et optiques sont très intéressantes.

Aujourd'hui, les simulations basées sur les principes physiques permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance préalable des grandeurs expérimentales. D'où elles peuvent être des outils de prédiction en absence de l'expérience. En outre, les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique, par exemple rendre visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies mises en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.).

Le calcul de nouvelles grandeurs physiques, l'efficacité numérique des algorithmes et l'amélioration des approximations pour une plus grande précision sont trois axes majeurs de recherche dans l'approche *ab initio*. Les codes de calculs utilisés par la communauté *ab initio* sont très nombreux pour simuler les différentes propriétés de la matière dans ces divers états. À titre d'exemple on citera les codes VASP, WIEN2K, CPMD, SIESTA, ESPRESSO, ABINIT...

Dans notre travail, la majorité des calculs est faite à l'aide du code ABINIT. Ce dernier est un code de calcul ab-initio basé sur les pseudopotentiels et les ondes planes. Il est robuste, de source ouverte, et la communauté est très active pour développer ce code. Avec ABINIT, on peut calculer l'énergie totale, la densité de charge, la structure électronique, la matrice dynamique, la charge effective, la constante diélectrique, les constantes élastiques, les fréquences des phonons, etc.

Dans cette thèse, on s'est intéressé à l'étude des propriétés structurales, élastiques, dynamiques et optiques des chalcogénures de barium, matériaux semi-conducteurs appartenant à la famille des semiconducteurs type II-VI, ainsi que leur alliage ternaire BaS_xSe_{1-x} .

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, on présentera le cadre théorique dans lequel nos calculs ont été effectués. Particulièrement, on citera les différentes approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger, telles que les approximations de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Par la suite on donnera les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est le "noyau" de la majorité des méthodes *ab-initio*, et qui a certainement contribué à l'avancement de la physique du solide. Cette théorie (i.e DFT) est exacte mais rendue pratique grâce à des approximations bien définies, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) et d'autres approximations qui ne sont pas détaillées ici.

Le deuxième chapitre sera consacré à la notion d'un pseudopotentiel et l'importance des ondes planes. Nous expliquerons dans ce chapitre le concept d'un pseudopotentiel et son rôle majeur dans la simplification du problème de la structure électronique et on citera les grandes familles de pseudopotentiels.

Dans le troisième chapitre, on rappellera la méthode perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT) qui trouve son application dans l'étude des phonons et des propriétés élastiques.

Dans le quatrième chapitre, on rappellera les propriétés optiques des semi-conducteurs en citant quelques relations théoriques pour calculer la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, indices de réfraction n , coefficient d'extinction $k(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$. On cite également, la théorie de la fonction de Green et on verra son importance dans la solution de la self-énergie de la quasi-particule dans l'approximation nommée la GW. Parallèlement, un bref aperçu sera donné aux étapes nécessaires pour calculer la fonction diélectrique comme elles sont implémentées dans le code DP (dielectric properties).

Au Cinquième chapitre, on présentera les résultats de nos calculs pour les différentes propriétés (structurales, électroniques, élastiques, vibrationnelles et optiques) des composés binaires BaS, BaSe et BaTe à l'équilibre et sous pression hydrostatique. Un intérêt particulier sera donné à l'alliage ternaire $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ où on va étudier les propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles en utilisant deux méthodes différentes : la VCA (approximation du cristal virtuel) et la super cellule.

Finalement, notre travail sera clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I

THEORIE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

I.1 Introduction

La compréhension des propriétés complexes des matériaux semi-conducteurs (binaires, ternaires, quaternaires,..) nécessite une connaissance macroscopique et microscopique des états électroniques régissant leurs mouvements et leurs interactions mutuelles.

Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs [1]. La description quantique d'un système à plusieurs corps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Plusieurs approximations ont été proposées pour donner une solution exacte à l'équation de Schrödinger et pour n'importe quel système atomique simple ou complexe.

Dans ce qui suit, on présente en bref l'équation de Schrödinger et les différentes approximations précurseurs avant l'apparition de la DFT qui a prouvé finalement son grand succès dans la prédiction des différentes propriétés des matériaux (structurales, élastiques, thermodynamiques, vibrationnelles,...etc.).

Dans ce qui suit, les équations seront écrites en unités atomiques (u.a) avec le choix $\hbar=m_e=e=1$ où m_e est la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron possède donc une charge égale à -1).

I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal

Pour un système composé de n électrons liés de masse m_i et de N noyaux de charge Z_n et de masse M_n , l'équation de Schrödinger stationnaire et dans le cas non relativiste prend la forme suivante :

$$H\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_N) = E_n\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_N) \quad (1.1)$$

Où :

H : Hamiltonien du système.

ψ_n : Fonction d'onde associée au niveau énergétique E_n

\vec{r}_i : Coordonnées d'espace des électrons

R_N : Coordonnées d'espace des noyaux

Avec :

$$H = -\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{n_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{M_N} \right) + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|R_N - R_{N'}|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|R_N - R_i|} \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes dans l'équation (1.2) représentent l'énergie cinétique respectivement de l' $i^{\text{ème}}$ électron et du $N^{\text{ième}}$ noyau. Les autres termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons.

La fonction d'onde $\psi_n(r_i, R_N)$ dépend du degré de liberté des noyaux $\{R\} = \{R_1, R_2, \dots, R_N\}$ ainsi que des électrons $\{r\} = \{r_1, r_2, \dots, r_n\}$. Donc, on doit résoudre l'équation de Schrödinger (1.1) pour un système à $N_N + n_e$ corps en interaction.

Si on connaît la fonction d'onde $\psi_n(r_i, R_N)$ on peut par ailleurs déterminer l'énergie du système par minimisation de l'opérateur hamiltonien par rapport à la fonction d'onde Ψ (principe variationnel):

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.3)$$

Numériquement, il est très difficile de calculer cette grandeur car le temps de calcul dépend du degré de liberté ainsi que de la finesse de la grille sur laquelle on fait l'intégration :

$$\tau_{\text{calc}} \propto (N_{\text{grille}})^{3N+3n} \quad (1.4)$$

On doit faire donc recours à des approximations avec moins de degré de liberté.

I.3 Approximation de Born Oppenheimer

Dans les calculs de la structure électronique d'un système à plusieurs particules l'approximation de Born Oppenheimer [2] fournit une simplification primaire de l'hamiltonien du système étudié. A cause de la grande différence des masses des noyaux par rapport aux électrons, Born Oppenheimer supposa que les noyaux se meuvent lentement dans le réseau contrairement aux électrons. Ceci permet d'imaginer que les électrons se meuvent dans le champ des noyaux figés c'est-à-dire on peut supposer que l'énergie cinétique des noyaux est égale à zéro et son énergie potentielle est constante. D'où la partie électronique de l'équation de Schrödinger se réduit à :

$$\begin{aligned}
H\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) &= [T + V_{ext} + U_{ee}] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \\
&= \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V(r_i) + \sum_{i \neq j} U(r_i, r_j) \right] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \\
&= E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)
\end{aligned} \tag{1.5}$$

Où :

$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$: Fonction d'onde de l'état électronique stationnaire

U_{ee} : Potentiel d'interaction électron-électron (potentiel de Coulomb)

Dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, la fonction d'onde $\psi(r, r_N)$ peut être écrite comme produit de deux fonctions d'ondes électronique et nucléaire :

$$\psi(r, r_N) = \varphi_{elec}(r) \varphi_{noyau}(r_N) \tag{1.6}$$

Où :

$\varphi_{elec}(r)$: fonction d'onde propre électronique satisfaisante à l'équation aux valeurs propres :

$$H_{elec} \varphi_{elec} = E_{elec} \varphi_{elec} \tag{1.7}$$

$\varphi_{noyau}(r_N)$: fonction d'onde propre nucléaire satisfaisante à l'équation aux valeurs propres :

$$H_{noyau} \varphi_{noyau} = E_{noyau} \varphi_{noyau} \tag{1.8}$$

La solution reste encore compliquée à cause du terme d'interaction U_{ee} (électron-électron) dans l'équation (1.5), surtout pour des systèmes avec un grand nombre de particules.

L'équation de Schrödinger pour un atome de quelques électrons reste matériellement très difficile à résoudre, malgré l'utilisation de la symétrie et les simplifications.

I.4 Approche de Hartree

Le problème se complique lorsque le système étudié s'agit des atomes avec des cortèges électroniques de centaines d'électrons. Donc, il faut chercher une méthode qui réduit le problème à N_e corps à celui d'une seule particule. Dans l'approximation de Hartree, on considère les électrons comme indépendants, et chacun d'eux est supposé évoluer dans le champ créé par les autres électrons (champ moyen).

La fonction d'onde électronique $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ peut se décomposer en fonctions d'onde mono-électroniques (Approximation de Born Oppenheimer) :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (1.9)$$

L'équation de Schrödinger mono-électronique, appelée équation de Hartree, s'écrit :

$$h_i \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.10)$$

Où l'hamiltonien h_i à un électron s'écrit :

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta + V_{ext}(r) + V_i(r) \quad (1.11)$$

Où : $V_{ext}(r)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(r) = \int d^3 r' \frac{\rho_i(r')}{|r - r'|} \quad (1.12)$$

$V_i(r)$ représente le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron.

La densité d'électrons $\rho_i(r)$ dans l'équation (1.12) est donnée par :

$$\rho_i(r) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{n_e} |\varphi_j(r)|^2 \quad (1.13)$$

Dans cette dernière équation la somme est faite sur les n_e états monoélectroniques occupés.

On aura donc les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(r)\right) \varphi_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{n_e} \int d^3 r' \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r - r'|} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.14)$$

Trouver une solution autocohérente dans le cadre de cette approximation est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons est élevé. Les solutions de l'équation de Hartree violent le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que les solutions ne sont pas antisymétriques par rapport à la permutation de deux électrons. Une des termes manquants est l'échange. Ce qui exige d'autres approximations qui vérifient ce critère d'antisymétrie.

I.5 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree traite les électrons comme particules indiscernables. Les électrons sont indiscernables avec spin égal à $-\frac{1}{2}$ (fermions), et le principe de Pauli assure que deux fermions ne peuvent pas avoir le même état quantique car la fonction d'onde électronique pour les deux fermions doit être antisymétrique par rapport à la permutation des fermions, cela veut dire que la fonction d'onde électronique change de signe avec la permutation des particules [15]. L'approximation de Hartree-Fock (1930) soulève le problème du principe de l'antisymétrie qui n'est pas pris en compte dans l'équation de Hartree.

Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde décrivant les fermions doit être antisymétrique par rapport à l'échange de n'importe quelles coordonnées de position et de spin. Une telle fonction d'onde électronique est dite antisymétrique si elle vérifie l'équation suivante :

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{N_e}) = -\varphi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_{N_e}) \quad (1.15)$$

L'expression de la fonction d'onde de Hartree qui est écrite sous forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques dans l'équation (1.9) n'est pas adéquate pour résoudre le problème de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Pour pallier à ce problème, c'est-à-dire le principe de Pauli et l'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique, Hartree et Fock proposèrent une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [152] qui a la forme :

$$\Phi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_{N_e}\sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1\sigma_1) & \varphi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \varphi_1(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \varphi_2(r_1\sigma_1) & \varphi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \varphi_2(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(r_1\sigma_1) & \varphi_{N_e}(r_2\sigma_2) & \dots & \varphi_{N_e}(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin (Up \uparrow ou bien Down \downarrow).

Ce déterminant contient des fonctions d'onde mono-électroniques qui peuvent être exprimées comme produit de fonctions de Hartree obéissant au principe d'exclusion de Pauli.

Une conséquence importante de ce type de fonctionnelle est que tous les électrons sont des particules indiscernables ce qui est en accord avec les énoncées de la mécanique quantique.

La fonction ϕ définie dans l'équation (1.16) nous conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}} \int d^3r' \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r-r'|}\right)\varphi_i(r) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{n_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(r')\varphi_i(r)}{|r-r'|}\varphi_j(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.17)$$

Le problème revient à résoudre N équations intégral-différentielles couplées de Hartree-Fock d'une manière récursive et autocohérente (calcul self consistent).

Le dernier terme à gauche de l'équation (1.17) est à l'origine du déterminant de Slater. Il représente l'échange entre des électrons possédant le même spin. Normalement, on devrait avoir le terme de corrélation qui n'est pas introduit ici.

L'inconvénient de l'approximation de Hartree-Fock est qu'elle ne tient pas en compte les effets de corrélation entre les électrons de spin antiparallèles (opposés). Cependant, Il existe d'autres approches plus efficaces pour traiter les électrons dans un solide.

I.6 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

I.6.1 Introduction

Les structures électroniques des solides périodiques obtenues par des calculs ab-initio ont connues une importante avancée grâce au formalisme de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* DFT) établie dans les années 60 par Hohenberg et Kohn. La DFT a montré son efficacité pour décrire de nombreux semiconducteurs, métaux légers et isolants à transfert de charge.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) a pour but de déterminer l'énergie d'un système d'électrons en interaction en présence d'un champ extérieur créé par les noyaux du cristal.

Le premier travail sur la DFT a été l'objet de deux publications le premier par Hohenberg et Kohn en 1964 [3] et le deuxième par Lu. J. Sham [4] en 1965.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont la base moderne de la théorie de la DFT. Ils affirmaient que toute observable d'un système quantique (y compris l'énergie) est calculée exactement à partir de la densité électronique de son état fondamental, et s'exprime comme fonctionnelle de sa densité et que l'énergie soit minimale si la densité est exactement celle de l'état fondamental.

Malgré que le théorème de Hohenberg et Kohn a démontré l'existence d'une telle fonctionnelle mais elle ne fournit aucune indication sur la forme explicite de cette fonctionnelle.

L'idée principale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde électronique à plusieurs corps par la densité électronique $\rho(r)$ comme une quantité de base. Cette dernière contient toutes les informations requises.

La DFT qui est une théorie de l'état fondamental électronique ne permet donc pas de traiter des phénomènes faisant intervenir les états excités, comme les phénomènes optiques, ou même la mesure des gaps des semi-conducteurs [5]. Il existe d'autres méthodes comme la méthode basée sur l'approximation dite l'approximation GW [6] pour résoudre le problème des excitations.

I.6.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn se divise en trois parties :

- 1- La densité de charge pour l'état fondamental non dégénéré $|\Psi\rangle$ d'un système à plusieurs électrons détermine le potentiel externe $V_{ext}(r)$ à une constante additive près.
- 2- Connaissant le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, il est possible de définir une fonctionnelle universelle F_{HK} (au sens qu'elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur) pour l'énergie totale du système en termes de la densité électronique $\rho(r)$.
- 3- Le minimum de cette fonctionnelle universelle est exactement l'énergie de l'état fondamental E_0 , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est exactement la densité de l'état fondamental c'est-à-dire $E[\rho] \geq E[\rho_0]$.

La première formulation de ce théorème était uniquement restreinte aux cas où l'état fondamental du système est non dégénéré et l'hamiltonien ne contient que des potentiels locaux.

Cependant, il existe d'autres extensions pour ce théorème où il est possible de l'appliquer dans le cas d'un état dégénéré ou non dégénéré comme dans les références [16-18].

I.6.3 Equations de Kohn-Sham

Une année plus tard, après que Hohenberg et Kohn [3] avaient publiés leur travail sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, Kohn et Sham ont proposé une approche pratique pour simplifier encore la théorie de Hohenberg et Kohn.

Ils ont introduit un système auxiliaire des électrons sans interaction où la distribution de la densité de charge à l'état fondamental s'écrit :

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (1.18)$$

La somme est faite sur les états occupés.

Rappelons que la densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive de trois variables d'espace. Elle tend vers zéro quand r tend vers l'infini ($\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0$) et son intégrale dans tout l'espace donne le nombre total des électrons N .

En termes de $\rho(r)$, l'énergie du système à l'état fondamental peut être exprimée comme le minimum de la fonctionnelle auxiliaire :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V(r) \rho(r) d^3r \quad (1.19)$$

Où l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ est exprimée par l'équation suivante:

$$T[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_i^{occ} \int d^3r \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \quad (1.20)$$

E_H : Energie de Hartree (interaction coulombienne des distributions de la densité de charge à l'état fondamental) donnée par l'équation suivante :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r' - r|} d^3r' d^3r \quad (1.21)$$

E_{xc} : Énergie d'échange et de corrélation donnée par l'équation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (1.22)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre de manière autocohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (1.23)$$

Avec :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (1.24),$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (1.25)$$

et

$$V_{ext} = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = -\sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \quad (1.26)$$

Avec : Z_I, R_I désignent charge et position du noyau I. ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

D'une autre manière, les orbitales de Kohn Sham sont solutions de l'équation de Kohn-Sham :

$$H_{SCF}\psi_i(r) \equiv \left(-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{eff}(r)\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i(r)\psi_i(r) \quad (1.27)$$

H_{SCF} est l'hamiltonien d'un électron sous le potentiel self consistent V_{eff} défini par l'équation :

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(\rho(r)) = V_{ext}(r) + \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{XC}(\rho(r)) \quad (1.28)$$

L'énergie cinétique est approximée par un système fictif d'électrons indépendants dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ qui possède la même densité que les électrons en interaction dans le potentiel extérieur produit par les noyaux.

Ce qui reste comme un problème est l'estimation du terme d'échange et de corrélation qui n'est pas connu, or sa contribution dans l'expression de l'énergie totale n'est pas importante, comparée avec celle de l'énergie cinétique des électrons dans le système.

Pour déterminer le terme d'échange et de corrélation, on doit faire recours à des approximations. En supposant que ce terme est défini, la résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière itérative et self-consistante en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est nécessaire parce qu'au début le potentiel à introduire dans les équations de Kohn-Sham dépend de la densité. Cette dernière est à son tour inconnue au début, et ne sera déterminée qu'après résoudre des équations de Kohn Sham.

L'organigramme schématisé sur la figure I.1 nous montre les étapes de résolution de l'équation de Kohn Sham :

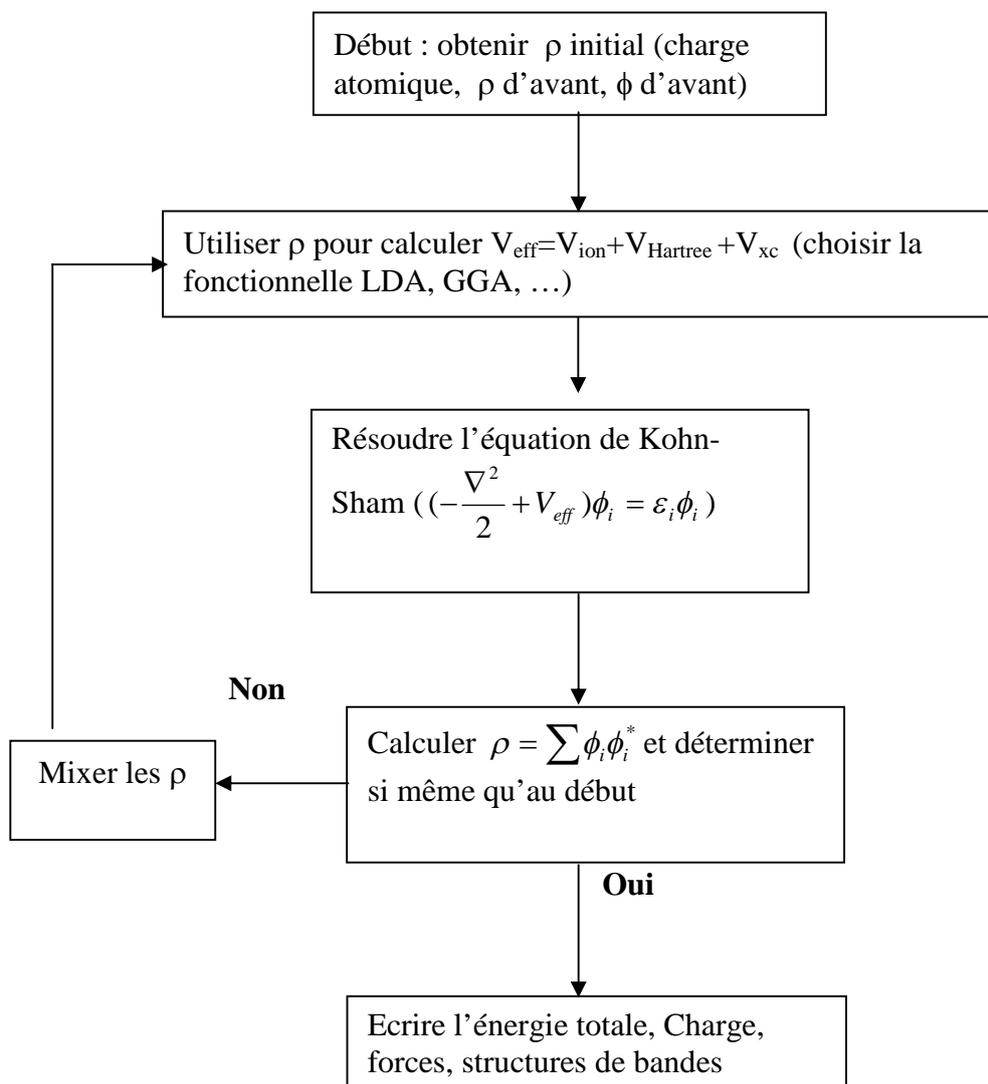


Fig I.1 Organigramme montrant la méthode de résolution de l'équation de Kohn-Sham

Pour le calcul self-consistent, on injecte la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (1.29)$$

H représente la matrice hamiltonienne, S la matrice de recouvrement et C_i coefficients de développement des orbitales de Kohn Sham c'est-à-dire :

$$\varphi(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (1.30)$$

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (équation 1.18).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (1.31)$$

i : représente l' $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage.

Afin d'éviter le problème de l'augmentation du rayon de la convergence avec l'augmentation de la taille de la cellule (volume de la maille élémentaire), un algorithme sophistiqué de mixage qui tient en compte toute information précédente dans les itérations précédentes est utilisé. Pour accélérer la convergence, l'algorithme de Broyden [7] est utilisé.

Ainsi la procédure itérative se poursuit jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

I.6.4 Energie d'échange et de corrélation

I.6.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans un gaz uniforme d'électrons où la densité électronique varie lentement, Kohn et Sham ont proposé une forme pour le terme d'énergie d'échange corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) d^3r + \int [|\nabla \rho(r)|]^2 \varepsilon_{xc}(r) d^3r + \dots \quad (1.32)$$

Avec :

ε_{xc}^{LDA} : Contribution de l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz homogène. $\rho(r)$ représente la densité électronique.

L'approximation LDA considère que le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle locale de la densité $\rho(r)$, C'est-à-dire :

$$\varepsilon(r) = \varepsilon[\rho(r)] \quad (1.33)$$

Les termes du gradient pour des ordres d'un et plus seront omis ce qui donne :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho \varepsilon_{xc}(r) d^3(r) \quad (1.34)$$

En unité atomique, la partie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ est donnée par l'équation :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{0,458}{r_s} \quad (1.35)$$

Où r_s est un paramètre du gaz électronique qui représente le rayon d'une sphère contenant un électron et peut être calculé de l'équation suivante :

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)r_s^3 = \rho^{-1} \quad (1.36)$$

La partie de corrélation a été exprimée pour la première fois par E . P. Wigner [8] :

$$\varepsilon_c[\rho] = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad (1.37)$$

D. M. Ceperley [9] a donné une forme plus précise (± 1) au terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ en utilisant les méthodes de Monte Carlo.

Ils existent d'autres fonctionnelles de corrélation dans l'approximation LDA telles que de Vosko-Wilk-Nusair [10], M. Teter-Pade [11] et Perdew-Zunger [12]. Ces fonctionnelles ne sont pas très différentes puisqu'elles sont toutes basées sur les données de Ceperley-Alder.

L'extension de l'approximation de la densité locale (LDA) pour les systèmes au spin prend le sigle LSD (Local Spin Density) où la densité dépend du sens du spin (up \uparrow ou down \downarrow) :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) d^3(r) \quad (1.38)$$

Malgré que l'approximation de la densité locale (LDA) est simple dans sa forme et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle connaît des défaillances dans quelques cas du fait qu'elle néglige certains effets relatifs à la non-localité de la densité, l'erreur reliée au gap des isolants et des semi-conducteurs est estimé à 100 % de même pour l'énergie de cohésion des solides l'approximation de la densité locale (LDA) surestime de 10 % le terme d'échange et de 100% le terme de corrélation.

I.6.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

On a vu dans la section I.6.4.1 que l'approximation de la densité locale LDA est basée sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène (théorie de Thomas Fermi 1927) où la densité électronique est localement homogène, ce qui n'est pas tellement vraie pour un système réel d'où on doit tenir compte de l'inhomogénéité de la densité de charge électronique $\rho(r)$ à travers son gradient et des dérivées spatiales d'ordres supérieures de la densité de charge totale.

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho(r))$ peut être développée en série de Taylor en fonction du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ selon l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr + \int F_{xc}[\rho(r),\nabla\rho(r)]dr \quad (1.39)$$

Ce type d'approximation améliore les valeurs des énergies de cohésion. Elle peut aussi améliorer la description des longueurs de liaisons et les paramètres du réseau malgré les corrections qui sont dues au gradient donnent des résultats surestimés par rapport aux résultats de l'approximation LDA [153].

Parmi les fonctionnelles de l'approximation du gradient généralisé GGA on cite les fonctionnelles de Perdew-Wang [13] et de Perdew-Burke-Enzerhof [14].

Il existe d'autres approximations pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} telles que WDA [142], ADA [143-145], LDA+U[151], GGA+U etc.. qui ne sont pas détaillées.

Chapitre II

ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS

II.1 Introduction

Il a été remarqué que les calculs numériques sur l'état électronique (dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham) deviennent onéreux dès que le système étudié possède un grand nombre d'électrons. Quelques problèmes techniques apparaissent par exemple dans le cas des métaux de transitions où le problème de la localisation des orbitales d intervient [1].

L'un des problèmes récurrents dans les calculs de la structure électronique est la variation rapide des fonctions d'ondes au voisinage du noyau pour les électrons du cœur fortement localisés. Pour éviter de représenter explicitement cette variation rapide, les physiciens ont cherché à remplacer les fonctions d'onde par des pseudo fonctions d'onde qui varient lentement. Les pseudopotentiels ont été originalement introduits pour simplifier les calculs de la structure électronique pour éliminer la nécessité d'introduire les états du cœur électronique et potentiels forts responsables de leurs liaisons [19]. Le principe duquel est inspirée l'approximation du pseudopotentiel est que les propriétés chimiques sont liées directement aux électrons de valence d'où on peut séparer les électrons en deux catégories : électrons de valence et électrons du cœur. Cette séparation suppose que les électrons du cœur peuvent être négligés dans la majorité des cas, d'où on peut ressembler l'atome à un noyau fictif (noyau + électrons du cœur) qui interagit avec les électrons de valence : c'est donc l'approximation du cœur gelé (*Frozen Core Approximation*). En terme de la densité, on écrit

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

L'interaction effective (pseudopotentiel) a été étudiée pour la première fois par Fermi en 1934 et puis par Hellman en 1935 qui proposa une formule empirique du pseudopotentiel de l'atome de Potassium. Plus tard en 1959, Philips et Kleinman [20,21] ont généralisé la forme du pseudopotentiel en introduisant les ondes planes orthogonalisées (OPW) d'Herring [22].

L'approximation du pseudopotentiel fournit une solution logique pour isoler le rôle fondamental joué par les électrons de valence dans le problème de la structure électronique.

II.2 Ondes planes et théorème de Bloch

Pour un solide périodique supposé infini, la base d'ondes planes choisie doit satisfaire les conditions de périodicité du cristal. La fonction d'onde électronique peut être écrite sous la forme d'une fonction de Bloch comme étant le produit d'une onde plane et d'une fonction du réseau réciproque $u_n(k, r)$ suivant l'équation :

$$\Psi_{n, k_i}(r) = e^{ik_i r} u_{n, k_i}(r) \quad (2.1)$$

Avec :

r : vecteur en espace réel

k : vecteur d'onde du réseau réciproque

Ω : volume de la maille élémentaire dans l'espace réciproque.

n : indice de la bande d'énergie.

La fonction $u_k(r)$ doit satisfaire le théorème de Bloch d'où elle doit être périodique et avoir la même période du réseau cristallin.

$$u_k(r + R_L) = u_k(r) \quad (2.2)$$

R_L est le vecteur de maille directe.

Pour traiter un nombre infini d'électrons on doit alors exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin. Les fonctions d'ondes électroniques des points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin s'expriment en fonction d'une base discrète d'ondes planes décrites par une série infinie de Fourier selon l'équation :

$$\Psi_{n, k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum C_{n, k}(G) e^{i(k+G)r} \quad (2.3)$$

Où G est le vecteur du réseau réciproque.

Pour des raisons pratiques, la base d'ondes planes doit être finie pour contenir un nombre fini d'ondes planes, ceci est fait par un seuil d'énergie de coupure (*Energy Cut-off*) E_{cut} qui représente l'énergie cinétique maximale de coupure limitant l'ordre de développement de la fonction d'onde électronique.

Une contrainte est posée par ce paramètre (E_{cutoff}) sur les ondes planes. Les ondes planes appartenant à la sphère de rayon $r_c = E_{\text{cut}}$ doivent obéir à la condition suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cutoff} \quad (2.4)$$

Les ondes planes ayant une énergie cinétique supérieure à l'énergie de coupure E_{cutoff} ne sont pas prises en compte. Comme nous montre qualitativement la figure II.1.

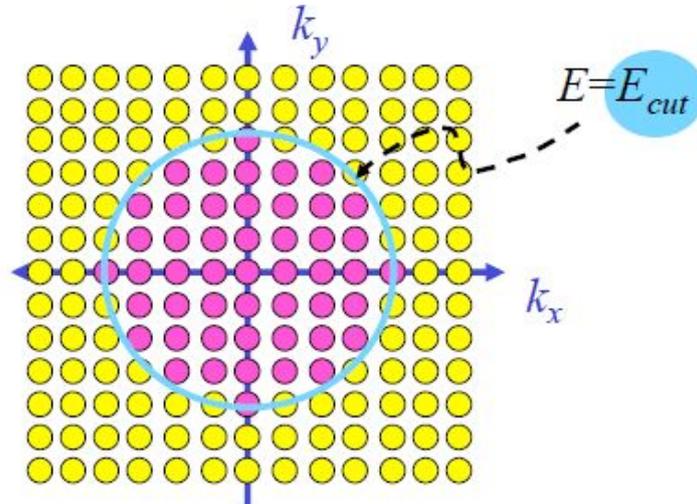


Figure II.1 Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque [76]

Le Cut-off d'énergie cinétique dépend du système étudié et particulièrement du choix du pseudopotentiel décrivant le potentiel ressenti par les électrons de valence. Si le cut-off d'énergie est faible, le nombre d'ondes planes n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge, ce qui induit une erreur sur l'estimation de l'énergie totale du système. On aura donc besoin à augmenter le rayon de coupure jusqu'à ce que la convergence soit aboutie.

Le choix d'une base d'ondes planes présente quelques avantages tels que :

- Il simplifie l'évaluation des dérivées et des intégrales, menant à un calcul facile des éléments de la matrice hamiltonienne.
- Le passage entre l'espace direct et l'espace réciproque ou inversement se fait en profitant de la transformée de Fourier rapide FFT.
- Les ondes planes forment un ensemble complet et orthonormal, indépendantes des positions atomiques.

II.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Selon l'équation (1.20) et pour calculer la densité électronique d'un tel système électronique, il faut intégrer les carrés des modules des fonctions de Bloch sur tous les états occupés n et sur toute la zone de Brillouin. L'intégration sur l'espace réciproque nécessite la

connaissance des fonctions de Bloch sur des points k infinis. Pour des raisons pratiques, l'intégration sur la zone de Brillouin se fait sur un nombre fini de points k . Pour échantillonner la zone de Brillouin dans l'espace réciproque, de nombreuses techniques existent pour générer les points k telles que celles de Chadi et Cohen [23] et de Monkhorst et Pack [24].

Dans l'espace réciproque, les points générés par la méthode de Monkhorst et Pack sont également espacés dans la zone de Brillouin et ne sont pas reliés par aucune opération de symétrie.

La technique de Monkhorst et Pack est largement utilisée pour le calcul des intégrales ce qui permet de définir judicieusement une grille de points k dans chaque direction en tenant compte de la symétrie du système. Pour avoir des calculs plus exacts, il faut augmenter la densité de points dans la zone de Brillouin pour que l'énergie totale du système converge.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique qui est implémentée dans le code ABINIT.

II.4 Méthode de Philips et Kleinman

L'approche moderne du pseudopotentiel a commencé lorsqu'en 1959, Philips et Kleinman [20] ont donné une forme à la fonction d'onde de valence $|\psi_v\rangle$ en se basant sur la méthode des ondes planes orthogonales (OPW) introduite par Herring [22] en 1940. Ils ont mis une distinction entre les états du cœur $|\psi_c\rangle$ et les états de valence $|\psi_v\rangle$.

Ils ont montré qu'il est possible d'exprimer la fonction de valence $|\psi_v\rangle$ comme étant la somme d'une fonction lisse (appelée pseudo fonction d'onde) $|\phi_v\rangle$, et une fonction oscillante résultante de l'orthogonalisation des orbitales de valence avec les orbitales de cœur selon l'équation :

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \quad (2.5)$$

Avec :

$|\phi_v\rangle$ est la pseudo fonction d'onde.

Le deuxième terme de l'équation (2.5) représente la partie oscillante résultante de l'orthogonalisation des orbitales de valence et de conduction et le coefficient α_{cv} est donné par :

$$\alpha_{cv} = -\langle \psi_c | \phi_v \rangle \quad (2.6)$$

En appliquant l'hamiltonien \hat{H} sur le pseudo fonction d'onde $|\varphi_v\rangle$ on obtient :

$$\hat{H}|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\varphi_v\rangle \quad (2.7)$$

Les états du pseudo fonction d'onde $|\varphi_v\rangle$ satisferont l'équation modifiée de Schrödinger avec un pseudo hamiltonien dépendant de l'énergie propre selon l'équation :

$$\hat{H}^{PS}(E) = \hat{H} - \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (2.8)$$

Le potentiel associé donné par l'équation :

$$V^{PS}(E) = \hat{V}_{eff} - \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (2.9)$$

est nommé un pseudopotentiel.

\hat{V}_{eff} est le pseudopotentiel effectif et le deuxième terme de l'équation (2.9) représente le terme non local qui diffère d'un potentiel normal par son dépendance de l'énergie à travers E_v . C'est un potentiel répulsif qui rend le pseudopotentiel $V^{PS}(E)$ plus faible que le vrai potentiel au voisinage du cœur atomique [41].

En dehors de la région de cœur, les fonctions d'onde de cœur s'annulent d'où V^{PK} devient égal au pseudo potentiel effectif \hat{V}_{eff} . Par conséquent, il y'a un certain rayon r_c autour de l'atome au-delà duquel la contribution de cet atome au deuxième terme de l'équation (2.9) est négligeable.

Il est clair que ce pseudopotentiel agit différemment sur les fonctions d'onde avec différents moments angulaires.

Le potentiel de Philips et Kleinman a été plus tard généralisé [25,26] sous la forme :

$$V^{PS} = V_{eff} + \sum_c |\psi_c\rangle\langle\xi_c| \quad (2.10)$$

Où : ξ_c est une sorte de fonctions d'ondes.

Le pseudo potentiel s'écrit dans ce cas :

$$V(r, r') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{r}) V_l(r, r') Y_{lm}(\hat{r}') \quad (2.11)$$

Avec : Y_{lm} sont les harmoniques sphériques et $V_l(r, r')$ est une fonction qui dépend du moment angulaire l et qui a la forme séparable de Kleinman et Bylander [40] suivante :

$$V_l(r, r') = v_l(r) \cdot v_l(r') \quad (2.12)$$

II.5 Familles des pseudopotentiels

Généralement, on distingue trois grandes familles de pseudopotentiels : pseudopotentiels à norme conservée, pseudopotentiels de Vanderbilt [27] appelés pseudopotentiels ultra-doux et pseudopotentiels projetés PAW (*Projector Augmented waves* en anglais) qui sont des pseudopotentiels à norme non conservée [28].

Dans notre travail nous avons choisi d'utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

II.5.1 Pseudopotentiels à norme conservée

L'objectif de l'utilisation des pseudopotentiels est de reproduire le potentiel réel d'un solide. Le concept de *transférabilité* exige que notre pseudopotentiel puisse décrire correctement le comportement des électrons de valence dans des environnements chimiques différents. On sait d'abord, et dans le cadre de la théorie DFT que l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité, il fallait donc que la pseudo-fonction d'onde loin du cœur atomique ($r > r_c$) génère la même densité que la fonction d'onde réelle.

Les pseudopotentiels à norme conservée jouent un rôle important dans l'étude efficace des électrons de cœur. L'approche fut développée à la fin des années 70 parallèlement par Hamann, Schlüter et Chiang [29] et par Kerker [30].

La génération d'un bon pseudopotentiel se fait en deux étapes : tout d'abord un calcul "tout-électron" de l'atome seul dans une configuration atomique de référence, généralement on prend l'atome dans son état fondamental, puis la pseudisation des fonctions d'ondes "tout-électron" obtenues, afin de générer les paramètres du pseudo-potentiel. Lors de ce dernier processus, un certain nombre de conditions sont imposées [29] :

- 1- Pour une configuration atomique référence, les valeurs propres des énergies de valence pour les pseudo fonctions d'onde et celles des fonctions d'ondes tout-électron réelles sont égales.

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l \quad (2.13)$$

- 2- Les pseudo fonctions d'onde atomiques et les fonctions d'onde réelles sont égales au-delà d'un rayon de cœur atomique appelé rayon de coupure r_c .

$$\varphi_l^{pp}(r) = \varphi_{n,l}(r) \quad r > r_c \quad (2.14)$$

- 3- Les intégrales de 0 à r de la densité de charge réelle et le pseudo densité de charge sont identiques pour $r > r_c$ et pour chaque état de valence. On écrit alors :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi^{PS}_{n,l}(r)|^2 dr \quad (2.15)$$

Cette dernière équation présente le principe de la conservation de la norme.

- 4- La dérivée logarithmique des fonctions d'onde définie par :

$$D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln r} \quad (2.16)$$

Vérifie l'équation :

$$D(\varepsilon, r_c) = D^{PS}(\varepsilon, r_c) \quad (2.17)$$

Les deux derniers critères (3) et (4) sont indispensables pour que le pseudopotentiel construit soit transférable parmi une variété des environnements chimiques dans les calculs self-consistent dans lesquels la pseudo densité de charge est traitée comme étant un objet physique réel [31].

D'une autre manière, pour qu'un pseudopotentiel soit intéressant à utiliser, il doit être transférable c'est-à-dire qu'une fois créée dans un environnement chimique donné, généralement l'atome isolé, il doit pouvoir donner des calculs précis pour d'autres environnements chimiques, comme le solide [32].

Le tracé de la pseudo-fonction d'onde comparée avec le pseudopotentiel et la fonction d'onde exacte est schématisé dans la figure ci-dessus (figure II.2).

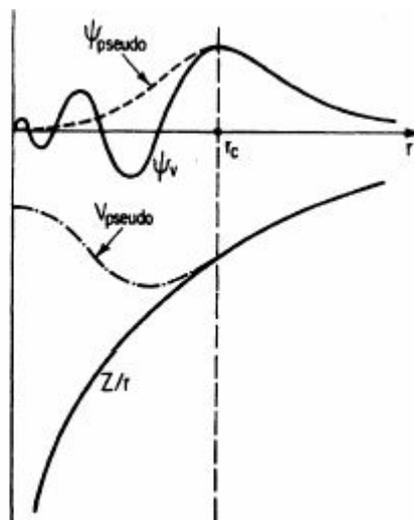


Fig II .2 Pseudo-fonction comparée avec le pseudopotentiel et la fonction d'onde [34]

Dès que la pseudo fonction d'onde est obtenue, on inverse l'équation radiale de Schrödinger pour avoir le pseudopotentiel écranté pour les électrons de valence :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{PS}[\rho](r) \right] \varphi_l^{PS}(r) = \varepsilon_l \varphi_l^{PS}(r) \quad (2.18)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \varphi_l^{PS}(r)}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \varphi_l^{PS}(r) + V_{(scr),l}^{PS}(r) \varphi_l^{PS}(r) = \varepsilon_l \varphi_l^{PS}(r) \quad (2.19)$$

$$-\frac{1}{2\varphi_l^{PS}(r)} \frac{d^2 \varphi_l^{PS}(r)}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{(scr),l}^{PS}(r) = \varepsilon_l \quad (2.20)$$

$$V_{(scr),l}^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\varphi_l^{PS}(r)} \frac{d^2 \varphi_l^{PS}(r)}{dr^2} \quad (2.21)$$

L'inversion est possible car la condition de la non-singularité (absence du nœud) du pseudopotentiel est vérifiée sauf à l'origine.

Finalement, le pseudopotentiel ionique est obtenu en soustrayant du pseudopotentiel écranté les pseudopotentiels de Hartree et de l'échange et de corrélation due aux écrantages des électrons de valence, on obtient :

$$\begin{aligned} V_l^{PS} &= V_{(scr),l}^{PS} - V_{Hartree}[\rho_v] - V_{XC}[\rho_v] \\ &= V_{(scr),l}^{PS} - \int \frac{\rho_v(r')}{|r-r'|} dr' - V_{XC}[\rho_v] \end{aligned} \quad (2.22)$$

La pseudo densité de charge de valence est calculée suivant l'équation suivante :

$$\rho_v(r) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l |\varphi_{nl}^{PS}(r)|^2 \quad (2.23)$$

II.5 .1.1 Pseudopotentiels de Troullier et Martins

La méthode de Troullier et Martins [34, 35] est considérée comme étant une prolongation de la méthode de Kerker [30] pour générer les pseudopotentiels à norme conservée en imposant à la fonction analytique des conditions de régularité supplémentaires en $r = 0$. On espère ainsi obtenir des potentiels plus doux, c'est à dire décrits avec un nombre réduit d'ondes planes.

À l'intérieur de rayon de coupure r_c , la pseudofonction d'onde $\varphi_l^{PS}(r)$ prend la forme :

$$\varphi_l^{PS}(r) = \begin{cases} \varphi_{n,l}(r) & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.24)$$

Où $\varphi_{n,l}$ est la fonction d'onde réelle ou fonction d'onde tout-électron.

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (2.25)$$

Les coefficients C_n du polynôme $p(r)$ défini par l'équation (2.25) sont ajustés en imposant les conditions suivantes [43] :

1) - Conservation de la charge à l'intérieur de la sphère c'est à dire pour $r < r_c$:

$$2c_0 + \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_c} |\varphi_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.26)$$

2) - Continuité de la pseudofonction d'onde et ses quatre premières dérivées pour $r = r_c$ c'est-à-dire :

$$p(r_c) = \ln \left[\frac{p(r_c)}{l+1} \right] \quad (2.27)$$

$$p'(r_c) = \frac{p'(r_c)}{p(r_c)} - \frac{l(l+1)}{r_c} \quad (2.28)$$

$$p''(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - 2\varepsilon_1 - \frac{2(l+1)}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (2.29)$$

$$p'''(r_c) = 2V'_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (2.30)$$

$$p^{(4)}(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (2.31)$$

3) - le pseudopotentiel écranté possède une courbure nulle à l'origine ($V''_{scr,l}(0) = 0$) ce qui implique la condition :

$$C_2^2 + C_4 \cdot (2l+5) = 0 \quad (2.32)$$

Cette dernière condition est l'origine de lissage du pseudopotentiel de Troulier et Martins.

II.5 .1.2 Pseudopotentiels de Hartwigzen Goedecker Hutter

En 1982, Bachelet, Hamann et Schlüter [42] publièrent une liste des pseudopotentiels pour tous les éléments jusqu'à l'élément Plutonium ($Z=94$). Plusieurs essais ont été succédés pour améliorer la transférabilité des pseudopotentiels et leurs efficacités numériques. L'une des avancements majeurs était l'introduction d'une forme séparable proposée par Kleinman et Bylander [40], qui a réduit l'effort computationnel lors du calcul de la partie non locale du

pseudopotentiel. Hartwigzen, Goedecker et Hutter [43] on introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudopotentiel Bachelet et al. [42] en gardant la norme conservée.

La forme locale du pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = -\frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times [C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6] \quad (2.33)$$

Où : erf : est la fonction erreur.

Z_{ion} : La charge ionique du cœur atomique (la différence entre la charge totale et la charge des électrons de valence).

C_1, C_2, C_3, C_4 : Paramètres du pseudopotentiel.

La contribution non locale $V_l(r, r')$ au pseudopotentiel est une somme des termes séparables.

Il s'écrit comme :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(\hat{r}) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(\hat{r}') \quad (2.34)$$

Où :

$Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques

l est le numéro quantique associé au moment angulaire.

$p_i^l(r)$ sont les projecteurs qui ont pour formes Gaussiennes :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (2.35)$$

Ces projecteurs définis par l'équation (2.35) obéissent à la condition de normalisation, c'est-à-dire :

$$\int_0^{\infty} p_i^l(r) p_i^l(r) r^2 dr = 1 \quad (2.36)$$

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

Il existe d'autres classes de pseudopotentiels pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée.

II .5.2 Pseudopotentiels à norme non conservée

II.5.2.1 Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)

Il est très difficile dans le contexte pseudopotentiel de traiter tous les éléments chimiques avec des états de valence sans noeuds (en particulier ceux avec les états de valence 2p et 3d). Pour ces éléments les pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'ondes tout-électron sont presque identiques. Puisque ces électrons de valence sont fortement localisés dans la région du cœur ionique. Un très grand nombre d'ondes planes est requis pour une bonne représentation de leurs fonctions d'onde qui rend les calculs coûteux pour certains éléments. Pour surmonter ce problème, Vanderbilt a construit de nouveaux types de pseudopotentiels qui n'obéissent pas à la règle de la conservation de la norme. Ce type de pseudopotentiels est appelé pseudopotentiels ultradoux « *Ultrasoft* » ou bien pseudopotentiels de Vanderbilt [27]. L'avantage de ce type de pseudopotentiels réside dans la description des orbitales localisés qui ne demande pas une grande énergie de coupure (*Energy Cut-Off*) avec un grand rayon de coupure r_c comparé avec les pseudopotentiels à norme conservée, en plus ce type de pseudopotentiels (à norme non conservée) nécessite peu d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes et donc moins en temps de calcul.

Dans le formalisme de Vanderbilt, le critère d'orthonormalisation doit être substitué par l'équation :

$$\langle \psi_i | S(\{R_l\}) | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.37)$$

Où la matrice S s'écrit :

$$S(\{R_l\}) = I + \sum_{nm,l} q_{nm} |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (2.38)$$

Avec :

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3 \vec{r} Q_{nm}(\vec{r}) \quad (2.39)$$

I: Opérateur « identité » .

β_n^l : Fonctions représentant les projecteurs localisés dans la région du cœur.

n, m : Indices qui courent sur le nombre total de ces fonctions.

$Q_{nm}(\vec{r})$: Fonctions d'augmentation localisées dans la région du cœur et définies par l'équation :

$$Q_{nm}(\vec{r}) = \sum_L C_{nm}^L Y_L(\vec{r}) Q_{nm}^{rad}(\vec{r}) \quad (2.40)$$

Avec :

C_{nm}^L : Coefficients de Clebsch-Gordan [36].

Y_L : Harmoniques sphériques.

Q_{nm}^{rad} : la partie radiale des fonctions d'augmentation.

Pour reconstruire la densité électronique, on augmente la pseudo-densité par une fonction adéquate localisée dans la région du cœur :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \left\{ \left| \varphi_i(\vec{r}) \right|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(\vec{r}) \langle \varphi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \varphi_i \rangle \right\} \quad (2.41)$$

L'énergie totale du système est :

$$E_{tot} = \sum_i \langle \varphi_i | \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{NL} \right] | \varphi_i \rangle + \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) V_L^{ion}(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{ext} + E_{xc} \quad (2.42)$$

Avec :

$V_{NL} = \sum_{nm} D_{nm}^0 \left| \beta_n^N \right\rangle \langle \beta_m^N |$ Partie non local du pseudopotentiel.

D_{nm}^0 : Coefficient qui caractérise cette partie non locale V_{NL} .

Le pseudopotentiel est caractérisé par les coefficients β_n , β_m , les coefficients D_{nm}^0 et la composante locale du pseudopotentiel $V_L(\vec{r})$.

II.5.2.2 Pseudopotentiels PAW

Le formalisme PAW a été développé par Peter Blöchl en 1994 [37]. Il est relativement récent et a pour but d'améliorer le formalisme 'norme conservée' dans deux axes : la rapidité (faire minimiser l'énergie de coupure E_{cut}) et la précision (prendre en compte tous les électrons explicitement).

Cette approche semble comme une fusion de l'approche LAPW (Linear Augmented Plane Wave) inventé par Slater [38] et les méthodes pseudo-potentiels de Vanderbilt [27].

Ce formalisme a été implémenté dans le code ABINIT grâce à Marc Torrent et al. [39].

La méthode PAW utilise une stratégie complexe mais plus performante : les données sont à la fois développées sur une base d'ondes planes et d'orbitales localisées. Elle décrit les fonctions d'ondes par une superposition de différents termes : partie d'onde plane, pseudo onde plane, et des développements en orbitales atomiques et pseudo-atomiques à chaque atome. La partie

d'onde plane décrit bien la fonction d'onde loin du noyau par contre elle ne décrit pas correctement les oscillations de la fonction d'onde au voisinage du noyau.

En DFT et pour les solides périodiques, il est nécessaire de calculer les fonctions d'ondes de Bloch self consistent $\Psi_{nk}(r)$, où n, k représentent l'indice de bande et le vecteur d'onde respectivement.

La pseudo fonction d'onde correspondante peut être représentée sous forme de développement en ondes planes comme :

$$\tilde{\psi}_{nk}(r) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_G A_{nk}(G) e^{i(k+G)r} \quad (2.43)$$

Avec :

Ω : Volume de la maille élémentaire.

\vec{G} : vecteur du réseau réciproque.

Le formalisme des pseudopotentiels PAW de Blöchl [37] est basé sur une relation entre les fonctions d'ondes (réelles) $|\psi_{nk}\rangle$ et les pseudo-fonctions d'ondes lisses $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$ à travers une transformation linéaire et inversible τ :

$$|\psi_{nk}\rangle = \tau |\tilde{\psi}_{nk}\rangle \quad (2.44)$$

La fonction d'onde réelle $|\psi_{nk}\rangle$ est connue par sa forte oscillation au voisinage du noyau alors que la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$ ne l'est pas.

La transformation τ introduite dans l'équation (2.44) et reliant la fonction d'onde réelle avec la pseudo-fonction d'onde est donnée par l'équation :

$$\tau = I + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \quad (2.45)$$

L'indexe i est utilisé pour identifier les différentes ondes partielles aux différentes positions atomiques \mathbf{R} , du moment angulaire (l, m) .

Connaissant la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$, les fonctions de base $|\phi_i\rangle$, $|\tilde{\phi}_i\rangle$ et les projecteurs $|\tilde{p}_i\rangle$:

$$|\psi_{nk}\rangle = |\tilde{\psi}_{nk}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{nk} \rangle \quad (2.46)$$

Cette dernière relation est basée sur la définition des sphères atomiques (régions d'augmentation) de rayons r_c autour des atomes du système dans lequel les ondes partielles ϕ_i forment une base des fonctions d'ondes atomiques.

Il est donc possible de calculer toute quantité dépendante de la fonction d'onde $|\psi_{nk}\rangle$ telles que la densité de charge, l'énergie totale et l'hamiltonien comme fonction de la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$.

La densité électronique $\rho(r)$ s'écrit alors :

$$\rho(r) = \tilde{\rho}(r) + \sum_R (\rho^a(r) - \tilde{\rho}^a(r)) \quad (2.47)$$

$\tilde{\rho}(r)$ est la pseudo-densité qui peut être exprimée en série de Fourier comme un développement en ondes planes dans la maille élémentaire :

$$\tilde{\rho}(r) = \sum_{nk} f_{nk} |\tilde{\psi}_{nk}(r)|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_G \tilde{n}(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.48)$$

Les termes ρ^a et $\tilde{\rho}^a$ représentent les contributions aux centres atomiques. Elles se calculent en termes des coefficients des occupations projetées W_{ij}^a :

$$\rho^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \phi_i^*(r) \phi_j(r) \quad (2.49),$$

$$\tilde{\rho}^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \tilde{\phi}_i^*(r) \tilde{\phi}_j(r) \quad (2.50)$$

Avec:

$$W_{ij}^a \equiv \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\psi}_{nk}(r) | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{nk} \rangle \quad (2.51)$$

f_{nk} : représente les poids d'occupation définis par les volumes échantillonnés de la zone de Brillouin.

La méthode PAW possède donc deux avantages importants :

- De la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$, il est possible d'obtenir la vraie fonction d'onde 'tout-électron' $|\psi_{nk}\rangle$.
- La convergence est comparable à celle d'un pseudopotentiel doux.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons expliqué le concept d'un pseudopotentiel qui vient pour éliminer la nécessité d'introduire les états du cœur dans les calculs ainsi que la simplification des calculs. Nous avons aussi cité les différents types des pseudopotentiels qui se classifient en deux grandes catégories : pseudopotentiels à norme conservée tels que les pseudopotentiels de Troullier et Martins (TM) et les pseudopotentiels de Hartwigzen Goedecker Hutter (HGH) et les pseudopotentiels à norme non-conservée comme ceux de Vanderbilt (USPP) et les pseudopotentiels PAW. Chaque pseudopotentiel possède sa propre forme mathématique et sa construction doit obéir à certaines conditions.

Chapitre III

**PHONONS ET THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE
PERTURBATIVE (DFPT)**

III.1 Introduction

Les propriétés vibrationnelles d'un solide ont un grand impact sur ses caractéristiques physiques, comme par exemple l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température ou les effets de dilatation thermique [44].

L'énergie d'une vibration du réseau ou onde élastique est quantifiée. Le quantum d'énergie d'onde élastique est appelé *phonon*. Les phonons sont des bosons, ils n'obéissent pas au principe de Pauli.

Les phonons contribuent à la chaleur spécifique et à la conduction thermique, et en raison de leurs interactions avec les autres excitations énergétiques. Par exemple, les phonons dispersent les électrons et donc contribuent à la résistivité électrique. La dispersion des phonons, quelque soit le mode, limite en général la conductivité thermique [45].

Dans le premier chapitre on a vu que la DFT est une théorie de base pour prédire des propriétés physiques d'un tel système périodique à l'état fondamental. Dans ce chapitre on s'intéresse à la réponse d'un système périodique (cristal) aux différents types de perturbations (ex. champ électrique macroscopique appliqué, déplacement atomique, contrainte appliquée, etc.). On se limite à deux types de perturbations, champ électrique macroscopique appliqué et déplacement atomique et à leur mixage comme troisième type de perturbation.

Dans ce qui suit, on va exposer la théorie sur laquelle est basé notre calcul des propriétés dynamiques des composés BaX (X=S, Se et Te), c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative DFPT. La DFPT est implémentée dans le code ABINIT [46] pour calculer la matrice dynamique, les fréquences des phonons, les charges effectives, le tenseur diélectrique, et les constantes élastiques.

III.2 Modes propres de vibration

III.2.1 Approximation harmonique

L'approximation de Born Oppenheimer déjà traitée dans la section I.3, les mouvements des électrons et des noyaux sont séparées. Le traitement quantique du mouvement des noyaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour les noyaux (équation 1.8). Néanmoins, il est possible de traiter les noyaux d'une façon classique où le problème se réduit à un système d'équations couplées :

$$M_j \frac{d^2 R_j}{dt^2} = F = -\frac{\partial E}{\partial R_j} \quad (3.1)$$

L'approximation harmonique suppose que la réponse élastique du système autour de la position d'équilibre $\{R_0\}$ est une fonction linéaire des forces.

Le développement limité de l'énergie autour de la position d'équilibre $\{R_0\}$ donne :

$$E(\{R\}) = E(\{R_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial R_{i,\alpha} \partial R_{j,\beta}} \quad (3.2)$$

Dans cette dernière équation (3.2), on ne voit pas le terme d'ordre un qui s'annule à l'équilibre géométrique du système par construction (la force s'annule à l'équilibre) et le terme :

$$C_{i,\alpha;j,\beta} \equiv \left[\frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial R_{i,\alpha} \partial R_{j,\beta}} \right] = -\frac{\partial F_{i,\alpha}}{\partial R_{j,\beta}} \quad (3.3)$$

représente la matrice des constantes de forces interatomiques (IFC) et l'équation du mouvement est alors :

$$-\omega^2 M_j u_{i,\alpha} = -\sum_{i,\beta} C_{i,\alpha;j,\beta} u_{j,\beta} \quad (3.4)$$

Cette équation (3.4) possède dans l'espace réciproque et pour un cristal périodique, une solution de la forme :

$$u_{j,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_j}} A(q) \varepsilon_{j,\alpha}(q) \exp(i(q \cdot r - \omega(q)t)) \quad (3.5)$$

Avec :

$A(q)$: L'amplitude du mode propre de vibration

ε : Polarisation du mode de vibration

ω est la pulsation du phonon, q étant le nombre d'onde.

La pulsation ω du mode de vibration peut être calculée en résolvant l'équation suivante :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} C_{i,\alpha;j,\beta} - \omega^2 \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} \right| = 0 \tag{3.6}$$

Le premier terme dans le déterminant $\frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} C_{i,\alpha;j,\beta}$ représente la matrice dynamique du système.

III.2.2 Modes de vibrations

Pour un cristal constitué de N atomes, il existe 3N modes de vibrations. Dans notre cas où la maille élémentaire contient 2 types d'atomes (pour la structure NaCl ou CsCl), il existe 6 modes de vibrations. Dans un solide, on distingue deux catégories de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques.

Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau alors que les phonons optiques tirent leur nom 'optiques' du fait que dans les cristaux ioniques (NaCl par exemple) sont facilement excités par les ondes lumineuses (domaine infrarouge IR) ou par diffusion Raman. Nous avons donc des phonons acoustiques longitudinaux (LA) et transversaux (TA), et les phonons optiques transversaux (TO) et longitudinaux (LO).

Le schéma figuré ci-après (fig. III.1) présente les différents modes de vibration dans un cristal.

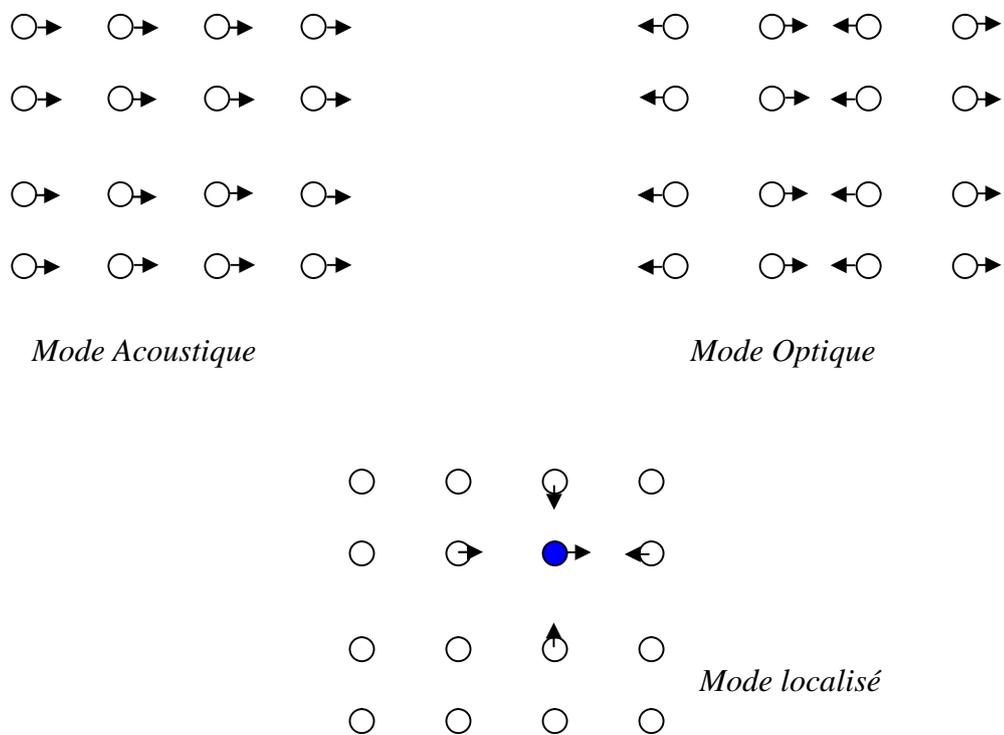


Figure III.1 Représentation schématique des modes de vibration dans un solide cristallin

Les phonons optiques associés à des vibrations des atomes sont en opposition de phase et les phonons acoustiques associés à des vibrations des atomes sont en phase.

Parfois, on trouve un autre mode, qui est le mode localisé lié à la vibration d'un défaut qui peut avoir lieu dans un solide.

III.3 Enthalpie électrique et grandeurs physiques

III.3.1 Enthalpie électrique

Dans ce qui précède au premier chapitre, on est familiarisé d'exprimer l'énergie totale en fonction des positions atomiques. Cette énergie totale est obtenue à partir de l'expression microscopique de l'énergie électronique et de l'énergie ionique notée E_{e+i} qui a la forme suivante :

$$E_{e+i} = \min E_{e+i}(R_k, [\varphi]) \quad (3.7)$$

En présence d'un champ électrique macroscopique externe appliqué ξ_{app} , l'énergie totale du système (solide) $E_{e+i}(R_k, \xi_{app})$ est l'énergie des électrons et des ions en présence de ce champ externe plus l'énergie électrostatique propre associée à ce champ externe :

$$E_{e+i}(R_k, \xi_{app}) = \frac{1}{8\pi} \int |\xi_{app}(r)|^2 dr + \min E_{e+i}(R_k, \xi_{app}, P) \quad (3.8)$$

Dans le solide, le champ appliqué induit un champ électrique macroscopique polarisant P associé à un champ dépolarisant $\xi_{dép}$ où le champ dépolarisant $\xi_{dép}$ s'exprime comme:

$$\xi_{dép,i} = -4\pi n_i P_i \quad (3.9)$$

où n_i sont les facteurs de forme [154] qui décrivent la dépendance du champ dépolarisant $\xi_{dép}$ à la forme géométrique du solide et l'énergie associée au champ électrique macroscopique E_{mac} est :

$$E_{mac}(\xi_{app}, P) = \frac{1}{8\pi} \int |\xi_{app}(r) + \xi_{dép}(r)|^2 dr \quad (3.10)$$

Dans la limite macroscopique d'un ellipsoïde l'énergie macroscopique s'écrit donc :

$$E_{mac}(\xi_{app}, P) = \frac{1}{8\pi} \int |\xi_{app}(r)|^2 dr - V \xi_{app} P + \frac{4\pi}{2} V \sum_{i=1}^3 n_i P_i^2 \quad (3.11)$$

V étant le volume du solide macroscopique.

Le premier terme de l'équation (3.11) présente l'énergie propre associée au champ appliqué et les deux derniers termes sont dus à l'interaction du champ avec le solide.

On définit une nouvelle fonction $\tilde{E}_{e+i}(R_k, P)$ dans laquelle la contribution due aux champs électriques macroscopiques est enlevée :

$$\tilde{E}_{e+i}(R_k, P) = E_{e+i}(R_k, \xi_{app}, P) - \left(\frac{4\pi}{2} V \sum_{i=1}^3 n_i P_i^2 - V \xi_{app} P \right) \quad (3.12)$$

Cette nouvelle fonction \tilde{E}_{e+i} est indépendante du champ appliqué ξ_{app} et de la forme du matériau (n_i).

En plus, de la définition de cette énergie \tilde{E}_{e+i} , on écrit :

$$\tilde{E}_{e+i} = \min_{\varphi \rightarrow P} \tilde{E}_{e+i}(R_k, [\varphi]) \quad (3.13)$$

Où : \tilde{E}_{e+i} est l'énergie du solide E_{e+i} dans laquelle les contributions dues aux champs électriques macroscopiques faisant introduire la polarisation sont éliminées.

Pour simplifier le problème au lieu de minimiser l'énergie totale E_{e+i} et dans la limite macroscopique d'un ellipsoïde, on introduit une quantité appelée l'enthalpie électrique $F_{e+i}(R_k, \xi)$ définie par [52]:

$$F_{e+i}(R_k, \xi) = E_{e+i}^{in}(R_k, \xi_{app}) - \frac{1}{4\pi} \int \xi(r) D(r) dr \quad (3.14)$$

Avec :

$\xi(r)$: Champ électrique total.

E_{e+i}^{in} : Partie de l'énergie totale au sein du solide.

$D(r)$: Champ électrique macroscopique de déplacement défini par l'équation :

$$D(r) = \zeta(r) + 4\pi P(r) \quad (3.15)$$

L'enthalpie électrique correspond à :

$$F_{e+i}(R, \zeta) = \min_P \left[-\frac{V}{8\pi} |\zeta|^2 - V \cdot \zeta \cdot P + \min_{\varphi \rightarrow P} \tilde{E}_{e+i}(R_k, [\varphi]) \right] \quad (3.16)$$

Sous la condition du champ électrique macroscopique nul l'enthalpie électrique devient :

$$\begin{aligned} F_{e+i}(R_k, \zeta = 0) &= \min_P \left[\min_{\varphi \rightarrow P} \tilde{E}_{e+i}(R_k, [\varphi]) \right] \\ &= \min_{\varphi} \tilde{E}_{e+i}(R_k, [\varphi]) \end{aligned} \quad (3.17)$$

III.3.2 Le tenseur diélectrique

En électrostatique, la relation qui relie le champ électrique macroscopique, la polarisation macroscopique et le champ électrique macroscopique de déplacement est définie par l'équation :

$$\vec{D}_\alpha = \vec{\xi}_\alpha + 4\pi \vec{P}_\alpha \quad (3.18)$$

Le tenseur diélectrique s'écrit :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\partial D_\alpha}{\partial \xi_\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial P_\alpha}{\partial \xi_\beta} \quad (3.19)$$

Par dérivation de l'enthalpie électrique $F_{e+i}(R_k, \zeta)$ par rapport au champ ζ_α défini dans l'équation (3.16) on obtient :

$$\frac{\partial F_{e+i}}{\partial \xi_\alpha} = -\frac{V}{4\pi} \xi_\alpha - VP_\alpha = -\frac{V}{4\pi} D_\alpha \quad (3.20)$$

En combinant les équations (3.19) et (3.20), on obtient l'expression du tenseur diélectrique en fonction de l'enthalpie électrique F_{e+i} :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = -\frac{4\pi}{V} \frac{\partial^2 F_{e+i}}{\partial \xi_\alpha \partial \xi_\beta} \quad (3.21)$$

Dérivant l'équation (3.20) par rapport au champ ξ_β et prenant en compte l'équation reliant l'énergie totale avec l'enthalpie diélectrique (Eq. 3.16) on obtient:

$$\frac{\partial^2 F_{e+i}}{\partial \xi_\alpha \partial \xi_\beta} = -\frac{V}{4\pi} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial^2 \tilde{E}_{e+i}}{\partial \xi_\alpha \partial \xi_\beta} \quad (3.22)$$

De l'équation (3.21) et (3.22) le tenseur diélectrique s'écrit :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{V} \frac{\partial^2 \tilde{E}_{e+i}}{\partial \xi_\alpha \partial \xi_\beta} \quad (3.23)$$

III.3.3 Le tenseur de la charge effective de Born

Par définition, la charge effective de Born est définie comme étant la variation de la polarisation accompagnant un déplacement atomique ou bien d'une autre manière le coefficient de proportionnalité reliant, à un ordre linéaire, la polarisation par maille élémentaire créée le long de la direction β , et le déplacement selon la direction α des atomes appartenant au sous-réseau k sous la condition du champ nul [54].

On écrit :

$$Z_{k,\alpha\beta}^B = V \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{k,\alpha}} (q=0) \quad (3.24)$$

De l'équation (3.20) et (3.24), il s'ensuit que :

$$Z_{k,\alpha\beta}^B = - \frac{\partial^2 F_{e+i}}{\partial \xi_\beta \partial \tau_{k,\alpha}} \quad (3.25)$$

Ou en fonction de l'énergie \tilde{E}_{e+i} :

$$Z_{k,\alpha\beta}^B = - \frac{\partial^2 \tilde{E}_{e+i}}{\partial \xi_\beta \partial \tau_{k,\alpha}} \quad (3.26)$$

III.3.4 Les constantes de force interatomique (IFC)

Les constantes de force interatomique sont définies comme :

$$C_{\alpha\beta}(k, k') = \frac{\partial F_{k,\alpha}}{\partial \tau_{k',\beta}} \quad (3.27)$$

En l'absence du champ électrique macroscopique ξ_{app} , \tilde{E}_{e+i} est égale à E_{e+i} donc on obtient :

$$C_{\alpha,\beta}(k, k') = \frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau_{k,\alpha} \partial \tau_{k',\beta}} \quad (3.28)$$

III.4 Théorie de perturbation

On imagine qu'on a résolu le problème de l'état fondamental d'un tel système (équations de Kohn Sham) comme a été déjà cité au premier chapitre et que tous les paramètres associés à l'état fondamental sont connus (la densité, la fonction d'onde, l'énergie, ...).

On suppose qu'on a effectué une petite perturbation contrôlée par un paramètre λ , un déplacement infinitésimal d'un atome dans une telle direction ou un potentiel externe appliqué au système en équilibre par exemple.

Le potentiel extérieur V_{ext} sera ainsi affecté et peut être développé sous la forme :

$$V_{ext} = V_{ext}^{(0)} + \lambda V_{ext}^{(1)} + \lambda^2 V_{ext}^{(2)} + \lambda^3 V_{ext}^{(3)} + \dots, \quad (3.29)$$

Les autres grandeurs perturbées E , H , Ψ_{kn} , $\rho(r)$ peuvent être aussi développées d'une façon analogue.

Le problème à résoudre est l'ensemble des équations de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle \quad (3.30)$$

On cherche donc à déterminer les dérivées successives de l'énergie totale qui sont liées aux différentes quantités qui nous intéressent telles que la charge effective de Born, le tenseur diélectrique, les constantes de force interatomiques, etc... En résolvant le développement de l'équation (3.30) aux différents ordres.

Dans ce qui suit, on verra quelques résultats de la théorie de perturbation. Pour le système étudié, les électrons sont supposés indépendants.

On aura donc besoin à résoudre un ensemble d'équations de Schrödinger à un corps. Il existe deux méthodes pour résoudre ces équations : méthode de Sternheimer [47] et l'approche variationnelle [48]. Il est suffisant d'exposer uniquement une méthode, la méthode variationnelle.

III.4.1 Approche Variationnelle

On sait qu'à l'état fondamental au lieu de résoudre directement l'équation de Schrödinger, il est possible de minimiser l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes de l'état fondamental afin d'avoir l'énergie du système.

En présence de la perturbation, Gonze [48] a récemment développé la méthode explorée par Sinagolu [49] et qui est basée sur la minimisation des expressions variationnelles des dérivées de l'énergie avec différents ordres de perturbations.

Quand on applique la théorie de perturbation à une quantité dans le cas où le théorème variationnel est vérifié, deux théorèmes peuvent être dérivés, le premier théorème annonce qu'il est possible de montrer le principe variationnel pour un ordre pair de perturbation c'est à dire :

$$E^{(2n)} = \min_{\varphi^{(n)}} \left\{ \tilde{E}_{(\lambda)} \left[\sum_{i=0}^n \lambda^i \varphi_0^{(i)} + \lambda^n \varphi^{(n)} \right] \right\}^{(2n)} \quad (3.31)$$

Selon, ce théorème on peut extraire les fonctions d'onde d'ordre un à partir de la minimisation de l'expression variationnelle de l'énergie $E^{(2n)}$.

Le deuxième théorème appelé théorème à l'ordre $2n+1$, l'énergie à cet ordre peut être exprimée en connaissant les fonctions d'ondes à l'ordre n uniquement et elle s'écrit comme :

$$E^{(2n+1)} = \left\{ \tilde{E}_{(\lambda)} \left[\sum_{i=0}^n \lambda^i \varphi_0^i \right] \right\}^{(2n+1)} \quad (3.32)$$

La démonstration de ces deux théorèmes est détaillée dans la référence [48].

Pour un système des électrons indépendants, l'énergie de l'état fondamental se détermine par minimisation de l'expression variationnelle suivante :

$$E^{(0)} = \min_{\varphi_{\alpha}^{(0)}} \left\{ \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | H^{(0)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \right\} \quad (3.33)$$

Sous la condition :

$$\langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\beta}^{(0)} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.34)$$

Cependant, dans le cas où le système est perturbé, l'approche variationnelle de la théorie de perturbation est basée sur les équations (3.31) et (3.32) et par la suite on peut déterminer les fonctions d'ondes d'ordre un ainsi que la dérivée seconde de l'énergie par minimisation de l'expression suivante :

$$E^{(2)} = \min \left\{ \sum_{\alpha} \left[\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | (H - \varepsilon_{\alpha})^{(0)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | H^{(2)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \right] + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | H^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | H^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \right\} \quad (3.35)$$

Sous la contrainte :

$$\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | \psi_{\beta}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\beta}^{(1)} \rangle = 0 \quad \forall \alpha, \beta \in \{\text{occup}\} \quad (3.36)$$

III.5 Théorie perturbative de la fonctionnelle de densité (DFPT)

La théorie de la DFPT est différente de la théorie de perturbation standard connue en mécanique quantique du fait qu'on cherche les changements dans l'énergie totale pour un certain ordre de perturbation plus qu'on cherche le changement des valeurs propres et les états propres de l'équation de Schrödinger [47].

La méthode variationnelle utilisant la théorie de perturbation peut maintenant s'intégrer avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Elle donne naissance à un algorithme self-consistent permettant de déterminer les fonctions d'ondes d'ordre un.

III.5.1 Formulation variationnelle

Il est possible d'appliquer l'approche variationnelle à la théorie fonctionnelle de la densité [48,50, 51] en obtenant les valeurs propres de $E_{el}^{(2)}$ par minimisation de l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
E^{(2)}[\psi^{(0)}; \psi^{(1)}] = & \sum_{\alpha}^{occ} [\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | H^{(0)} - \varepsilon_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{ext}^{(2)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \\
& + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{ext}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | V_{ext}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{Hxc0}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | V_{Hxc0}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \\
& + \frac{1}{2} \iint K_{xc}(r, r') \rho^{(1)}(r) \rho^{(1)}(r') dr dr' + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{(1)}(r) \rho^{(1)}(r')}{|r-r'|} dr dr' + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E_{Hxc}}{d\lambda^2} \right|_{\rho^{(0)}}
\end{aligned} \tag{3.37}$$

Avec la contrainte sur la variation d'ordre un des fonctions d'ondes $\psi^{(1)}$ donnée par la condition :

$$\langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\beta}^{(1)} \rangle = 0 \quad \forall \alpha, \beta \in \{occ\} \tag{3.38}$$

III.5.2 Perturbations dues aux phonons

On suppose que le système subit une perturbation créée par un déplacement des atomes dans le sous réseau k , selon l'axe α . Les atomes occupants les autres sous-réseaux ne sont pas déplacés et on ne considère que les vecteurs d'onde différents de zéro se trouvant à l'intérieur de la zone de Brillouin.

Les déplacements atomiques agissent sur le potentiel extérieur et le vecteur de la position atomique change de $\tau_{k,\alpha} + R_{a,\alpha}$ à $\tau_{k,\alpha} + R_{a,\alpha} + \lambda e^{iqR_a}$, par conséquent les changements aux premier et deuxième ordres de l'opérateur potentiel extérieur s'écrivent [53] :

$$V_{ext,q}^{\tau_{k,\alpha}}(r, r') = \sum_a e^{iqR_a} \frac{\partial}{\partial \tau_{k,\alpha}} V_k(r - \tau_k - R_a, r' - \tau_k - R_a) \tag{3.39}$$

$$V_{ext,-q}^{\tau_{k,\alpha}^*}^{\tau_{k,\alpha}}(r, r') = \sum_a \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tau_{k,\alpha}^2} V_k(r - \tau_k - R_a, r' - \tau_k - R_a) \tag{3.40}$$

On considère le cas où q est différent de zéro ($q \neq 0$) et connaissant les expressions des dérivées d'ordre un et deux du potentiel extérieur, l'expression variationnelle du deuxième ordre de l'énergie est exprimée comme :

$$\begin{aligned}
E_{el}^{\tau_{k,\alpha}^* \tau_{k,\alpha}} [u^{(0)}; u^{(1)}] &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_M^{occ} \left(\left\langle u_{mk,q}^{\tau_{k\alpha}} \left| H_{k+q,k+q}^{(0)} - \varepsilon_{mk}^{(0)} \right| u_{mk,q}^{\tau_{k\alpha}} \right\rangle \right. \\
&\quad + \left\langle u_{mk,q}^{\tau_{k\alpha}} \left| V_{ext,k+q,k}^{\tau_{k\alpha}} \right| u_{mk}^{(0)} \right\rangle + \left\langle u_{mk}^{(0)} \left| V_{ext,k,k+q}^{\tau_{k\alpha}} \right| u_{mk,q}^{\tau_{k\alpha}} \right\rangle \\
&\quad + \left. \left\langle u_{mk}^{(0)} \left| V_{ext,k,k}^{\tau_{k\alpha}^* \tau_{k\alpha}} \right| u_{mk}^{(0)} \right\rangle \right) dk \\
&\quad + \frac{1}{2} \int_{\Omega_0} ([\bar{\rho}_q^{\tau_{k\alpha}}(r)]^* [V_{xc0,q}^{k\alpha}(r)] + [\bar{\rho}_q^{\tau_{k\alpha}}] [V_{xc0,q}^{k\alpha}(r)]^*) dr \\
&\quad + \frac{1}{2} \int_{\Omega_0} K_{xc}^{LDA}(r,r) |\bar{\rho}_q^{\tau_{k\alpha}}|^2 dr + 2\pi\Omega_0 \sum_G \frac{|\bar{\rho}_q^{\tau_{k\alpha}}(G)|^2}{|q+G|^2} \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{xc}}{d\lambda d\lambda^*} \Big|_{\rho^{(0)}}
\end{aligned} \tag{3.41}$$

La minimisation de l'expression précédente nous permet donc de déterminer les fonctions d'onde du premier ordre $u^{\tau_{k\alpha}}$. Ceci est possible grâce à la 'Jauge de transport parallèle' sous la contrainte :

$$\left\langle u_{m,k+q}^{(0)} \left| u_{n,k,q}^{\tau_{k\alpha}} \right\rangle = 0 \quad \forall n, m \in \{occ\} \tag{3.42}$$

III.5.3 Perturbations dues au champ électrique

Un solide est supposé sous l'effet d'un champ électrique statique homogène. La variation du potentiel extérieur est linéaire dans l'espace ce qui brise la périodicité du réseau cristallin.

Pour ce champ électrique macroscopique homogène appliqué dans une telle direction α , le changement du potentiel extérieur est donné par l'équation :

$$\Delta V_{ext} = \xi_{app} \cdot r_\alpha \tag{3.43}$$

Le potentiel linéaire donné par cette dernière équation peut s'exprimer en appliquant la méthode (*long wave*) sous forme de la limite :

$$\begin{aligned}
\Delta V_{ext}(r) &= \lim_{q_\alpha \rightarrow 0} \xi_{app} \frac{2 \sin(q_\alpha r_\alpha)}{q_\alpha} \\
&= \lim_{q_\alpha \rightarrow 0} \xi_{app} \left(\frac{e^{i(q_\alpha r_\alpha)}}{iq_\alpha} - \frac{e^{-i(q_\alpha r_\alpha)}}{iq_\alpha} \right)
\end{aligned} \tag{3.44}$$

Dans ce cas, le champ qui doit être pris en compte n'est pas le champ électrique macroscopique appliqué mais plutôt le champ électrique écranté total ξ .

Les changements à l'ordre un et deux du potentiel associé au champ écranté ont des formes similaires aux champs appliqués :

$$V_{scr}^{\xi_\alpha}(r) = \lim_{q_\alpha \rightarrow 0} \left(\frac{e^{iq_\alpha r_\alpha}}{iq_\alpha} - \frac{e^{iq_\alpha r_\alpha}}{iq_\alpha} \right) \quad (3.45)$$

$$V_{scr}^{\xi_\alpha^* \xi_\alpha}(r) = 0 \quad (3.46)$$

La quantité qu'on aura besoin de calculer est la contribution électronique au tenseur diélectrique qui est reliée à la deuxième dérivée de l'énergie totale par rapport au champ électrique total écranté ξ .

Faisant introduire le changement du potentiel associé au champ électrique macroscopique dans l'expression de la deuxième dérivée de l'énergie totale donnée par l'équation (3.37) et prenant dans la limite $q_\alpha \rightarrow 0$ on obtient les équations suivantes :

$$\left\langle \psi_{mk}^{\xi_\alpha} \left| \frac{e^{iq_\alpha r_\alpha}}{iq_\alpha} \right| \psi_{mk}^{(0)} \right\rangle = -\frac{i}{q_\alpha} \left\langle u_{m, k+q_\alpha}^{\xi_\alpha} \left| u_{mk}^{(0)} \right\rangle \quad (3.47),$$

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_{mk}^{\xi_\alpha} \left| \frac{e^{iq_\alpha r_\alpha}}{iq_\alpha} \right| \psi_{mk}^{(0)} \right\rangle &= -\frac{i}{q_\alpha} \left[\left\langle u_{mk}^{\xi_\alpha} \left| u_{mk}^{(0)} \right\rangle + q_\alpha \left\langle \frac{du_{mk}^{\xi_\alpha}}{dk_\alpha} \left| u_{mk}^{(0)} \right\rangle \right] \\ &= i \left\langle u_{mk}^{\xi_\alpha} \left| \frac{d}{dk_\alpha} \right| u_{mk}^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.48)$$

et la deuxième dérivée de l'énergie par rapport aux champs s'exprime :

$$\begin{aligned} E_{el}^{\xi_\alpha^* \xi_\alpha} [u^{(0)}, u^{\xi_\alpha}] &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_m^{occ} \left(\left\langle u_{mk}^{\xi_\alpha} \left| H_{k,k}^{(0)} - \varepsilon_{mk}^{(0)} \right| u_{mk}^{(0)} \right\rangle \right. \\ &\quad + \left\langle u_{mk}^{\xi_\alpha} \left| iu_{mk}^{k_\alpha} \right\rangle + \left\langle iu_{mk}^{k_\alpha} \left| u_{mk}^{\xi_\alpha} \right\rangle \right) dk \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\Omega_0} K_{XC}^{LDA}(r, r) |\rho^{\xi_\alpha}(r)|^2 \\ &\quad + 2\pi\Omega_0 \sum_{G \neq 0} \frac{|\rho^{\xi_\alpha}(G)|^2}{|G|^2} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Cette dernière expression est minimisée à travers une méthode appelée 'Jauge de transport parallèle' sous la contrainte :

$$\left\langle u_{m,k}^{(0)} \left| u_{nk}^{\xi_\alpha} \right\rangle = 0, \quad \forall m, n \in \{occ\} \quad (3.50)$$

III.5.4 Perturbations mixtes

On verra comment on peut avoir les dérivées mixtes de l'énergie électronique à partir des dérivées d'ordre un des fonctions d'ondes. Les perturbations peuvent être un déplacement atomique ou bien une perturbation générée par un champ électrique.

A la présence de deux perturbations hermitiennes notés j_1 et j_2 simultanément ou plus de deux perturbations, l'expression du potentiel extérieur peut se développer sous la forme de Taylor:

$$V_{ext}(\lambda) = V_{ext}^{(0)} + \sum_{j_1} \lambda_{j_1} V_{ext}^{j_1} + \sum_{j_1, j_2} \lambda_{j_1} \lambda_{j_2} V_{ext}^{j_1 j_2} + \dots \quad (3.51)$$

Les indices j_1 et j_2 n'indiquent pas des puissances mais sont reliés aux types de perturbations.

La dérivée mixte de l'énergie électronique du système donnée par [54] :

$$E_{el}^{j_1 j_2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \lambda_{j_1} \partial \lambda_{j_2}} \quad (3.52)$$

est obtenue avec l'approximation LDA dans la théorie DFT de :

$$E_{el}^{j_1 j_2} = \frac{1}{2} (\tilde{E}_{el}^{j_1 j_2} + \tilde{E}_{el}^{j_2 j_1}) \quad (3.53)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{el}^{j_1 j_2} \{ \psi^{(0)}, \psi^{j_1}, \psi^{j_2} \} = & \sum_{\alpha} \left[\langle \psi_{\alpha}^{j_1} | H^{(0)} - \varepsilon_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\alpha}^{j_2} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{ext}^{j_1 j_2} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \right. \\ & + \langle \psi_{\alpha}^{j_1} | V_{ext}^{j_2} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{ext}^{j_1} | \psi_{\alpha}^{j_2} \rangle \\ & + \left. \left(\langle \psi_{\alpha}^{j_1} | V_{Hxc0}^{j_2} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{Hxc0}^{j_1} | \psi_{\alpha}^{j_2} \rangle \right) \right] \\ & + \frac{1}{2} \iint_{\Omega_0} \frac{\rho^{j_1}(r) \rho^{j_2}(r')}{|r-r'|} dr dr' \\ & + \frac{1}{2} \iint_{\Omega_0} K_{xc}^{LDA}(r, r') \rho^{j_1}(r) \rho^{j_2}(r') dr dr' \\ & + \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}}{d\lambda_{j_1} d\lambda_{j_2}} \right|_{\rho^{(0)}} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Parmi les techniques utilisées pour calculer les dérivées des fonctions d'ondes et de la densité électronique par rapport à une perturbation on trouve la technique BGT développée par Baroni, Giannozzi et Testa [129].

Supposons que les fonctions d'onde et les densités d'ordre un ne sont pas exactes, les équations (3.53) et (3.54) donnent une estimation à $E_{el}^{j_1 j_2}$ avec une erreur proportionnelle avec le produit des erreurs commises dans les quantités d'ordre un pour la première et la deuxième perturbation. Si ces erreurs sont petites leur produit devient encore plus petit.

Dans l'équation qui suit on ne trouve pas le même cas, puisque l'erreur est de l'ordre des erreurs commises sur les fonctions d'ondes ou les densités d'ordre un et non pas de leurs produits.

$$E_{el}^{j_1 j_2} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{occ} \left(\langle \Psi_{\alpha}^{j_2} | V_{ext}^{j_1} + V_{Hxc0}^{j_1} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | V_{ext}^{j_1} + V_{Hxc0}^{j_1} | \Psi_{\alpha}^{j_2} \rangle \right) + E_{non-var}^{j_1 j_2} \quad (3.55)$$

Avec :

$$E_{non-var}^{j_1 j_2} = \sum_{\alpha}^{occ} \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | V_{ext}^{j_1 j_2} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}}{d\lambda_{j_1} d\lambda_{j_2}} \Big|_{\rho(0)} \quad (3.56)$$

La symétrie du temps renversé nous permet d'avoir une forme plus simple pour l'expression de l'énergie électronique définie dans l'équation (3.55) :

$$E_{el}^{j_1 j_2} = \sum_{\alpha}^{occ} \langle \Psi_{\alpha}^{j_2} | V_{ext}^{j_1} + V_{Hxc0}^{j_1} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + E_{non-var}^{j_1 j_2} \quad (3.57)$$

Ces deux équations (3.55) et (3.57) sont des généralisations d'un théorème appelé " théorème d'interchange" [141].

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT) qui sert à calculer les différentes grandeurs physiques décrivant la dynamique du solide (les phonons). D'ailleurs, on a cité l'approximation harmonique qui est considérée comme un traitement classique de vibration du réseau, par la suite on a vu que la DFPT était un mélange de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et la théorie de perturbation.

On a également vu les expressions des différentes grandeurs dynamiques telles que : la constante de force (IFC) qui s'obtient à partir de la dérivée deuxième par rapport aux déplacements atomiques, la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ qui s'obtient à partir de la deuxième dérivée par rapport au champ électrique et la charge effective Z^* qui s'obtient à partir des dérivées mixtes.

On a montré aussi comment exprimer l'énergie du système en présence de différents types de perturbations.

L'exactitude de la méthode DFPT dépend partiellement du choix des différents paramètres, par exemple le Cut-off de l'énergie cinétique et le nombre de points sur lesquels on fait l'intégration dans la zone de Brillouin et également le choix du pseudopotentiel pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Néanmoins, la DFPT est largement appliquée pour différents matériaux, tels que les semi-conducteurs, les métaux, les oxydes, etc.

Chapitre IV

**PROPRIETES OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS ET
LA METHODE GW**

IV.1 Introduction

Dans le premier chapitre on a vu que la DFT est une théorie exacte pour calculer les énergies propres d'un système quelconque à l'état fondamental. Néanmoins, le point d'échec de cette théorie i.e la DFT apparaît lorsqu'on calcule le spectre optique d'un système cristallin par exemple lorsqu'on détermine le gap d'un semi-conducteur ou d'un isolant. Généralement, dans le cadre de la théorie DFT et en utilisant l'approximation LDA, les gaps dans les isolants et les semi-conducteurs sont sous-estimés par 1.0 eV ou plus. Pour le germanium par exemple, il est prédit que ce matériau est un semi-métal avec un gap négatif alors que le germanium est un semi-conducteur.

Dans ce chapitre, on cite les relations fondamentales de dispersion optique telles que la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ à partir duquel on peut déduire l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie EELS, importantes pour l'étude des propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs. Par la suite, on exposera la théorie de la fonction de Green qui est considérée comme le point de départ pour trouver la self énergie de la quasi particule.

On donne un aperçu sur le code DP [138] que nous avons utilisé dans nos calculs des propriétés optiques de nos composés BaX (X=S, Se et Te) puisque un calcul des propriétés optiques avec le code ABINIT demande une grille dense de points k sur laquelle on fait l'intégration (un millier de points k), ce qui nécessite une très grande mémoire vive.

IV.2 Relations de dispersion optique

La connaissance des propriétés optiques d'un matériau semiconducteur est cruciale pour la fabrication des composants optoélectroniques. Pas mal d'importantes relations qui peuvent être tirées en connaissant la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$.

La fonction diélectrique complexe s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.1)$$

Cette fonction complexe décrit les propriétés optiques du milieu pour toutes les énergies du photon $E = \hbar\omega$, c'est-à-dire la réponse du milieu au champ électromagnétique $\vec{E}(r)$.

La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ dépend de la fréquence ω . C'est une grandeur tensorielle qui devient un scalaire si le solide est de symétrie cubique.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont reliées par les relations de Kamers-Kronig [132] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.3)$$

L'indice complexe de réfraction $n^*(\omega)$ est donné par la relation :

$$n^*(\omega) = n(\omega) + i.k(\omega) = (\varepsilon_1(\omega) + i.\varepsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Où :

$n(\omega)$: est indice réel de réfraction

$k(\omega)$: est le coefficient d'extinction (indice d'atténuation).

Les constantes optiques $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont positifs et peuvent être évaluées théoriquement ou expérimentalement.

De l'équation (4.4) il s'ensuit :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 ; \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (4.5)$$

Les relations de Kamers-Kronig peuvent aussi relier $n(\omega)$ et $k(\omega)$ selon les équations :

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.6)$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.7)$$

L'indice de réfraction peut être évalué selon la relation suivante :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

A basse fréquence ($\omega = 0$), l'indice de réfraction $n(\omega)$ devient alors :

$$n(\omega) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (4.9)$$

La réflectivité $R(\omega)$ associée à une incidence normale s'écrit :

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2} \quad (4.10)$$

IV.3 Description du code DP

Le code DP [138] est un code *ab initio* basé sur la réponse linéaire dans le formalisme de la DFT dépendante du temps (TDDFT) dans l'espace réciproque de fréquence (k, ω) sur un ensemble de base d'ondes planes.

Le point de départ est la résolution de l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(r, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(r, t) \right] \varphi_i(r, t) \quad (4.11)$$

et

$$\rho(r, t) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(r, t)|^2 \quad (4.12)$$

Les solutions de l'équation de Kohn-Sham (équation 4.11) sont les orbitales de Kohn-Sham dépendantes du temps, ces derniers produisent la vraie densité de charge $\rho(r, t)$ définie par l'équation (4.12).

Le code DP utilise différentes approximations pour définir le potentiel d'échange et de corrélation dépendant du temps $f_{XC}(r, r', t, t')$ telles que : TD-LDA, RPA, GW-RPA, etc.

Le calcul des propriétés optiques est fait dans le cadre de la théorie DFT dépendante du temps (TDDFT). Toute grandeur physique dépendante de la densité de charge peut être obtenue dans le formalisme de Kohn-Sham. On s'intéresse ici aux énergies d'excitation et à la polarisation dans l'approche de la réponse linéaire malgré que la TDDFT s'applique aussi à la réponse non linéaire.

Pour étudier l'effet d'une petite perturbation $V_{ext}(r, t)$ sur le système, la théorie de la réponse linéaire est appliquée.

Dans l'approximation linéaire, la densité de charge induite est reliée au champ extérieur à travers la fonction de réponse appelée la polarisation $\chi(r, r', t - t')$:

$$\rho_{ind}(r, t) = \int d^3r dt' \chi(r, r', t - t') V_{ext}(r', t') \quad (4.13)$$

Dans le schéma de Kohn-Sham dépendant du temps (TD-KS) il est possible de décrire la réponse du système (en termes de la densité de la charge induite) à un potentiel effectif total V_{tot} donné par :

$$V_{tot}(r, t) = V_{ext}(t) + V_H(r, t) + V_{xc}(r, t) \quad (4.14)$$

A travers la densité de charge induite $\rho_{ind}(r, t)$ qui s'écrit comme :

$$\rho_{ind}(r, t) = \int d^3r dt \chi^0(r, r', t - t') V_{tot}(r', t') \quad (4.15)$$

Où :

χ^0 : est la polarisation de la particule indépendante et qui représente la réponse linéaire du système au champ fictif. Elle a pour forme directement transformée dans le domaine fréquentiel :

$$\chi^0(r, r', \omega) = \sum_{vc} \frac{(f_v - f_c) \phi_v^*(r) \phi_c(r) \phi_c^*(r') \phi_v(r')}{\omega - (\varepsilon_c - \varepsilon_v) + i\eta} \quad (4.16)$$

Où f_c, f_v sont les nombres d'occupation de Fermi.

$\varepsilon_c, \varepsilon_v$: les valeurs propres de Kohn-Sham

η : Facteur d'amortissement utilisé pour décrire l'élargissement Lorentzien de la fonction χ^0 .

La sommation est faite sur tous les états de Kohn-Sham y compris les états du continuum.

La fonction de réponse χ s'écrit :

$$\chi = \frac{\delta\rho}{\delta V_{ext}} = \frac{\delta\rho}{\delta V_{tot}} \frac{\delta V_{tot}}{\delta V_{ext}} \quad (4.17)$$

Introduisons l'équation (4.14) dans l'équation (4.17) on aura :

$$\begin{aligned} \chi &= \chi^0 \left[\frac{\delta V_{ext}}{\delta V_{ext}} + \frac{\delta V_H}{\delta V_{ext}} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta V_{ext}} \right] \\ &= \chi^0 \left(1 + \frac{\delta V_H}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta V_{ext}} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta V_{ext}} \right) = \chi^0 + \chi^0 (v + f_{xc}) \chi \end{aligned} \quad (4.18)$$

Le terme f_{xc} introduit ici de sorte que :

$$f_{xc}(r, r', t, t') = \frac{\delta V_{xc}[\rho](r, t)}{\delta\rho(r', t')} \quad (4.19)$$

est appelé noyau (*kernel*) d'échange et de corrélation qui tient compte tous les effets dynamiques d'échange et de corrélation dans le potentiel perturbatif.

L'inverse de la fonction diélectrique macroscopique $\varepsilon_{G,G'}^{-1}(q, \omega)$ s'écrit dans l'espace réciproque :

$$\varepsilon_{G,G'}^{-1}(q, \omega) = \delta_{G,G'} + v_G(q) \chi_{G,G'}(q, \omega) \quad (4.20)$$

La fonction diélectrique macroscopique ε_M est reliée à l'inverse de la fonction diélectrique microscopique ε^{-1} selon la formule :

$$\varepsilon_M(\omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon^{-1}(q, \omega)} \Big|_{G=G'=0} \quad (4.21)$$

Les étapes nécessaires pour avoir un spectre d'excitation en utilisant le code DP [138] sont :

- 1- *Calcul self consistent à l'état fondamental* : généralement un calcul dans le cadre de la DFT où on choisit une telle approximation pour le terme d'échange et de corrélation. On aura donc les valeurs propres ε_i et les fonctions propres ϕ_i .
- 2- *La polarisabilité de la particule indépendante χ_0* : Elle peut être construite à partir des valeurs propres ε_i et des fonctions propres ϕ_i obtenues dans la première étape.
- 3- *La polarisabilité totale χ* : Elle se calcule à partir de l'équation :

$$\chi = (1 - \chi^0 v - \chi^0 f_{xc})^{-1} \chi^0 \quad (4.22)$$

Le kernel d'échange et de corrélation f_{xc} doit être évalué selon une telle approximation. Parmi les approximations les plus répandues on trouve l'approximation adiabatique de la densité locale (TD-LDA) avec le terme d'échange et de corrélation dépendant du temps qui s'écrit comme :

$$f_{xc}^{TDLDA}(r, r') = \delta(r - r') \frac{\partial V_{xc}(\rho(r), r)}{\partial \rho(r)} \quad (4.23)$$

et l'approximation de la phase aléatoire RPA où :

$$f_{xc}^{RPA} = 0 \quad (4.24)$$

- 4- *La fonction diélectrique* : Elle se calcule suivant l'équation :

$$\varepsilon^{-1} = 1 + v\chi \quad (4.25)$$

Ce qui nous permet de calculer la fonction de perte optique EELS à travers la fonction diélectrique macroscopique ε_M donnée par :

$$\varepsilon_M = \frac{1}{\varepsilon_{G=0, G'=0}^{-1}} \quad (4.26)$$

La fonction de perte optique EELS est reliée à la fonction diélectrique macroscopique par l'équation :

$$EELS = -\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon_M}\right\} \quad (4.27)$$

Sachant que ε_M est la fonction diélectrique microscopique.

IV.4 Problème du gap d'énergie

Il est connu que la DFT possède des limites d'applications malgré son grand succès dans la description des propriétés à l'état fondamental tels que les énergies totales, les propriétés structurales, etc. Mais, la DFT a connu des problèmes sérieux comme par exemple pour les systèmes *sp* et encore pire avec les systèmes possédant les orbitales *d* ou *f*.

A titre d'exemples :

- La largeur de la bande interdite dans le Ni est sous-estimée de 30 % près. Avec un calcul DFT-LDA le gap est égal à 4.5 eV comparativement avec la valeur expérimentale 3.3 eV [70,71].
- Le gap du Sodium Na surestimé de 10 à 20 % où avec la LDA est égal à 3.2 eV comparativement avec la valeur expérimentale 2.65 eV [72].
- Pour les systèmes f, les densités d'état obtenues avec la LDA sont en fort désaccord avec celles obtenues expérimentalement.
- Les largeurs de gaps dans les semi-conducteurs Si, GaAs, Ge, etc. sont systématiquement sous estimés, comme le cas du Germanium le gap est sous-estimé à 100 %.

Ces exemples et autres qui présentent la défaillance de la DFT ont motivé la naissance des autres approximations qui permettent de donner des résultats raisonnablement proches aux résultats expérimentaux telle que la méthode GW qu'on vient de présenter son aspect théorique dans ce chapitre.

La structure de bandes d'un semi-conducteur ou d'un isolant peut être rigoureusement définie comme étant les énergies des excitations d'un électron, qui sont à leurs tours liées à la différence entre les énergies des états qui diffèrent d'un électron. Le gap fondamental est défini comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence VBM et le minimum de la bande de conduction CBM :

$$E_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v \quad (4.28)$$

Où le CBM et le VBM sont liés aux énergies de la quasi-particule selon les équations suivantes :

$$\varepsilon_c = E_{N+1} - E_N, \quad \varepsilon_v = E_N - E_{N-1} \quad (4.29)$$

Profitons du théorème de Janak [155], on doit écrire :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{N+1}(N+1), \quad \varepsilon_v = \varepsilon_N(N) \quad (4.30)$$

Où $\varepsilon_p(N)$ est l'énergie propre de l'état P du système à N particules.

L'énergie du gap est liée aux énergies propres de Kohn-Sham suivant l'équation :

$$E_{gap}^{DFT} = \varepsilon_{N+1}^{(N+1)} - \varepsilon_N^{(N)} \quad (4.31)$$

L'énergie du gap d'un système à N particules s'écrit :

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \quad (4.32)$$

L'erreur est donc : $\Delta = E_g - \varepsilon_g$ (4.33)

Il faut mettre en considération que quelle que soit l'exactitude de l'estimation du terme d'échange et de corrélation dans l'équation de Kohn Sham, la DFT sous-estime le gap d'énergie.

IV.5 La théorie des fonctions de Green

Dans cette section, on donne une introduction à la théorie de la fonction de Green. Plus de détails peuvent être trouvés dans les ouvrages spécialisés [55- 58].

Pour étudier le spectre d'excitation électronique d'un solide, il est recommandé de faire des expériences de photoémission où les photons avec une énergie $\hbar\omega$ frappent les électrons des atomes constituant le solide.

En mesurant les électrons photo-émis dans une certaine direction \mathbf{k}' et avec le principe de conservation de l'énergie et du moment, le spectre d'excitation $E(k')$ du solide est obtenu alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}') = \mathbf{E}(\mathbf{k}) \pm \hbar\omega \quad (4.34)$$

Une expérience de photoémission mesure alors le spectre d'excitation du solide avec la présence de trou (densité d'état occupée).

Dans le cas de fermions et dans la limite de la grande énergie cinétique [74], la fonction de Green à une particule est définie comme :

$$iG(x, t, x', t') = \left\langle T[\hat{\Psi}(x, t)\hat{\Psi}^*(x', t')] \right\rangle \quad (4.35)$$

Ou en d'autres termes :

$$iG(x,t,x',t') = \begin{cases} \langle \Psi(x,t)\Psi^*(x',t') \rangle & \text{si } t > t' & (\text{électron}) \\ -\langle \Psi(x,t)\Psi^*(x',t') \rangle & \text{si } t < t' & (\text{trou}) \end{cases} \quad (4.36)$$

On définit la valeur moyenne d'une grandeur A par $\langle A \rangle = \langle N|A|N \rangle$, $|N\rangle$ représente l'état fondamental du système et T est l'opérateur d'ordonnement dans le temps qui provient de développement de l'opérateur en temps \hat{U} défini par l'expression :

$$U(t,t_0) = T[\exp(-i\int_0^t \hat{H}(\tau)d\tau)] \quad (4.37)$$

$\hat{\Psi}(x,t)$ est l'opérateur du champ dans la représentation de Heisenberg qui s'écrit comme :

$$\hat{\Psi}(x,t) = U^* \Psi(x) U \quad (4.38)$$

La fonction de Green $G(x,t,x',t')$ définie par l'équation (4.36) décrit le mouvement d'un électron se propageant de (x', t') à (x, t) ajoutée au système pour $t > t'$ et le mouvement d'un trou se propageant de (x', t') à (x, t) ajouté au système pour $t < t'$.

La fonction de Green présente quelques avantages de sorte qu'elle nous permet de calculer :

- la valeur moyenne de n'importe quel opérateur à une particule dans l'état fondamental.
- L'énergie de l'état fondamental.
- Le spectre d'excitation d'un électron.

Le troisième élément est celui qui nous intéresse.

Dans le cas où l'hamiltonien $\hat{H}(t)$ est indépendant du temps, l'opérateur du champ $\hat{\Psi}(x,t)$ s'écrit alors :

$$\hat{\Psi}(x,t) = e^{i\hat{H}t} \Psi(x) e^{-i\hat{H}t} \quad (4.39)$$

Pour l'opérateur de Champ dans la représentation de Heisenberg l'équation de mouvement s'écrit sous la forme :

$$i \frac{\partial \hat{\Psi}(x)}{\partial t} = [\hat{\Psi}(x), \hat{H}] \quad (4.40)$$

Où l'hamiltonien est défini par :

$$\hat{H} = \int d^3r \hat{\Psi}^*(x) h_0(x) \hat{\Psi}(x) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\Psi}^*(x) \hat{\Psi}^*(x') v(r-r') \hat{\Psi}(x') \hat{\Psi}(x) \quad (4.41)$$

L'équation du mouvement pour la fonction de Green est :

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - H_0(x) \right] G(x, x') - \int dx'' \Sigma(x, x'') G(x'', x') = \delta(x - x') \quad (4.42)$$

Cette dernière équation (4.42) décrit comment une particule chargée en mouvement polarise le système en créant des paires électron-trou le long de son chemin.

Faisant introduire l'opérateur de masse M l'équation du mouvement de la fonction de Green devienne alors :

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - H_0(x) \right] G(x, x') - \int dx'' M(x, x'') G(x'', x') = \delta(x - x') \quad (4.43)$$

Avec :

$$H_0(x) = T(x) + V(x) \quad (4.44)$$

$T(x)$: Opérateur de l'énergie cinétique.

$V(x)$: Opérateur du potentiel extérieur local.

L'opérateur de masse M (self-énergie + potentiel de Hartree) présent dans l'équation de mouvement pour la fonction de Green (4.42) et qui prend en considération toutes les interactions électron-électron possibles et qui s'exprime comme :

$$\int dx_1 M(x, x_1) G(x, x') = -i \int d^3 r_1 v(r - r_1) \langle T[\hat{\Psi}^*(r_1, t) \hat{\Psi}(r_1, t) \hat{\Psi}(r, t) \hat{\Psi}^*(r', t')] \rangle \quad (4.45)$$

Le terme à droite de l'équation (4.45) est un cas particulier de la fonction de Green à deux particules, d'où :

$$G_2(1, 2, 3, 4) = (i)^2 \langle T[\Psi(1) \Psi(3) \Psi^*(4) \Psi^*(2)] \rangle \quad (4.46)$$

Avec la notation $1 \equiv x_1 = (r_1, t_1)$, $2 \equiv x_2 = (r_2, t_2)$ etc.

Un problème apparaît encore, lorsque on dérive l'équation (4.45) qui unit la fonction de Green à une particule et la fonction de Green à deux particules, ce qui fait entrer en jeu une fonction de Green à trois particules et ainsi de suite, l'équation du mouvement de la fonction de Green à n particules fait apparaître la fonction de Green à $n+1$ particules, donc on aura une suite d'équations infinie. On découple ce système infini d'équations couplées en introduisant l'opérateur self-énergie Σ . Ceci sera expliqué dans la section IV.6.

IV.6 La self énergie et les équations de Hedin

La self-énergie Σ décrit toutes les interactions d'échange-corrélation possibles lors de la propagation d'un électron de 1 à 2 dans le système à plusieurs corps.

La self-énergie est définie comme suit :

$$\Sigma = M - V^H \quad (4.47)$$

avec M l'opérateur de masse et V^H est le potentiel de Hartree.

La self énergie se calcule par deux façons, soient par la méthode de Wick [58, 67] ou bien par la méthode de la dérivée fonctionnelle de Schwinger [68,69].

La méthode de Wick est une méthode qui fait entrer les diagrammes de Feynman et ne sera pas discuter ici.

La méthode de Schwinger qui nous parait moins délicate que celle de Wick fait introduire un champ variable dépendant du temps $\phi(r,t)$ qui nous permet mathématiquement d'évaluer la self énergie. Ce champ sera égal à zéro lorsqu'on obtiendra la self énergie.

La transformée de Fourier de l'équation (4.42) donne (en posant le champ $\phi(r,t) = 0$) :

$$[\omega - H_0(r)]G(r, r', \omega) - \int d^3 r'' \Sigma(r, r'', \omega)G(r'', r', \omega) = \delta(r - r') \quad (4.48)$$

On note G_0 la fonction de Green correspondante à $\Sigma = 0$, on obtient donc l'équation de Dyson :

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G \quad (4.49)$$

$G_0(1,2)$ est la propagation directe de 1 à 2 sans prendre en compte l'interaction d'échange et de corrélation.

Le résultat final selon cette méthode détaillée dans les références [68,69] et pour avoir la self énergie Σ , il faut résoudre un ensemble d'équations self consistantes et couplées appelées équations de Hedin [6] :

$$\Sigma(1,2) = i \int d(34)G(1,3^+)W(1,4)\Gamma(3,2,4) \quad (4.50)$$

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int d(34)G_0(1,3)\Sigma(3,4)G(4,2) \quad (4.51)$$

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,3)\delta(1,2) + \int d(4567) \frac{\delta \bar{\Sigma}(1,2)}{\delta G(4,5)} G(4,6)G(7,5)\Gamma(6,7,3) \quad (4.52)$$

$$W(1,2) = V(1,2) + \int d(34)V(1,3)P(3,4)W(4,2) \quad (4.53)$$

Avec :

P est la fonction de polarisation qui exprime le changement de la densité de charge par rapport au changement du champ total (externe + induit). Elle s'écrit selon l'équation :

$$P(1,2) = -i \int d3d4 G(1,3) \Gamma(3,4,2) G(4,1^+) \quad (4.54)$$

$\Gamma(1,2,3)$ est une fonction nommée fonction de Vertex.

$W(1,2)$ est l'interaction dynamiquement écrantée (potentiel de Coulomb écranté) qui représente l'interaction effective entre deux électrons.

La fonction diélectrique se calcule selon les équations :

$$\varepsilon(1,2) = \delta(1,2) - \int [V(1,3) + K_{xc}(1,3)] P(2,3) d[3] \quad (4.55)$$

$$K_{xc}(1,2) = \int \varepsilon^{-1}(1,3) V(3,2) d[3] \quad (4.56)$$

K_{xc} est appelé le *kernel d'échange corrélation* et est défini comme :

$$K_{xc}(1,2) = \frac{\delta V_{xc}}{\delta \rho(2)} \quad (4.57)$$

On peut schématiser le passage entre les quatre entités : la fonction de Green G , la self-énergie Σ , la fonction de Vertex Γ , la polarisabilité P et l'interaction écranté W par la figure suivante :

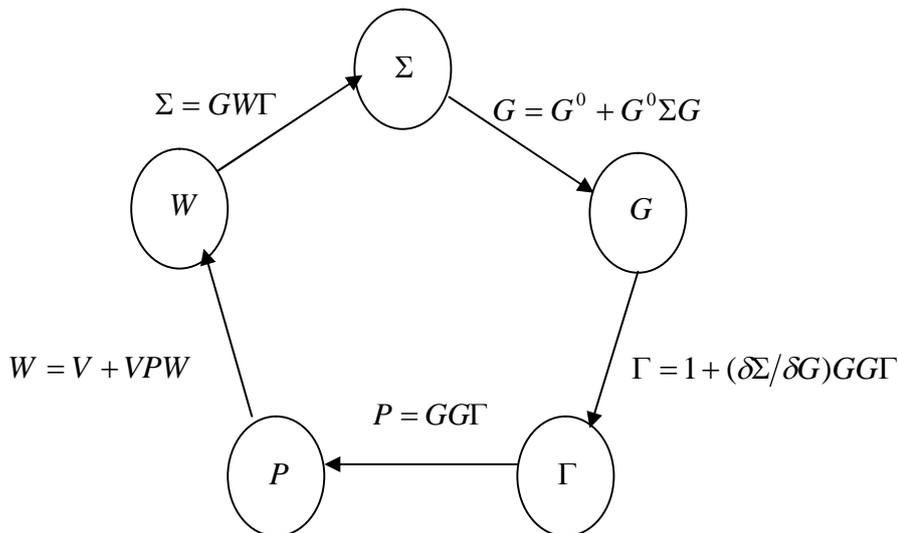


Figure IV.1 Pentagone de Hedin reliant les fonctions G , W , Σ , Γ et P [73]

IV.7 Théorie des quasi-particules

La notion d'une quasi particule est introduite pour remplacer le potentiel coulombien V entre les électrons en interaction par un potentiel faible dynamiquement écranté W puisque autour de la particule il va y avoir une création d'un trou appelé trou de coulomb qui va réduire le champ coulombien total répulsif. Une quasi particule est une particule nue entourée par des charges virtuelles (trou de Coulomb) d'où l'interaction avec ces paires de charges devient faible.

Dans la théorie classique de Green, la solution de l'équation (4.48) s'écrit sous forme d'une fonction spectrale :

$$G(r, r', \omega) = \sum_i \frac{\psi_i(r, \omega) \psi_i^*(r', \omega)}{\omega - E_i(\omega)} \quad (4.58)$$

Où : ψ_i est solution de l'équation de la quasi-particule QP :

$$H_0(r) \psi_i(r, \omega) + \int d^3 r' \sum_j (r, r', \omega) \psi_j(r, \omega') = E_i(\omega) \psi_i(r, \omega) \quad (4.59)$$

Ici l'indice i est associé au vecteur d'onde de Bloch ou indice d'une bande.

L'équation spectrale (4.58) peut être obtenue d'une autre façon directe à partir de la définition de la fonction de Green G en prenant les opérateurs du champ entre les états électroniques $|N \pm 1\rangle$ et en faisant la transformée de Fourier sachant que les opérateurs du champ sont exprimés dans la représentation de Heisenberg :

$$G(r, r', \omega) = \int_{-\infty}^{\mu} d\omega' \frac{A(r, r', \omega')}{\omega - \omega' - i\delta} + \int_{\mu}^{\infty} d\omega' \frac{A(r, r', \omega')}{\omega - \omega' - i\delta} \quad (4.60)$$

Avec :

$A(r, r', \omega')$ la fonction spectrale ou densité d'état donnée par :

$$\begin{aligned} A(r, r', \omega) &= -\frac{1}{\pi} G(r, r', \omega) \operatorname{sgn}(\omega - \mu) \\ &= \sum_i h_i(r) h_i^*(r') \delta[(\omega - \mu + e(N - 1, i))] \\ &\quad + \sum_i p_i^*(r) p_i(r') \delta[\omega - \mu - e(N + 1, i)] \end{aligned} \quad (4.61)$$

Sachant que $h_i(r)$ et $p_i(r)$ sont définies comme :

$$h_i(r) = \langle N - 1, i | \hat{\psi}(r, 0) | N \rangle \quad (4.62)$$

$$p_i(r) = \langle N + 1, i | \hat{\psi}^*(r, 0) | N \rangle \quad (4.63)$$

μ est le potentiel chimique et $e(N \pm 1, i)$ est l'énergie d'excitation définie par :

$$e(N \pm 1, i) = E(N \pm 1, i) - E(N \pm 1) \quad (4.64)$$

Les termes $E(N \pm 1)$ et $E(N \pm 1, i)$ sont les énergies propres de $N \pm 1$ électrons dans l'état fondamental et l'état i successivement.

Les pôles de G correspondent physiquement aux énergies exactes d'excitation de $N \pm 1$ électrons (addition ou soustraction d'un électron dans un système à N électrons).

Les parties réelles de $E_i(\omega_i)$ sont aussi les énergies d'excitation de $N \pm 1$ électrons puisque les deux équations (4.58) et (4.60) sont les mêmes et doivent avoir les mêmes solutions.

Il est important de présenter le spectre d'excitation en termes de quasi-particules d'énergies $\text{Re } E_i(\omega_i)$ et d'une durée de vie égale à $1/\text{Im } E_i(\omega_i)$.

L'énergie de la quasi-particule est développée au premier ordre comme :

$$\varepsilon_{nk}^{qp} = \varepsilon_{nk}^{DFT} + Z_{nk} \left\langle \varphi_{nk}^{DFT} \left| \sum (r, r', \omega = \varepsilon_{nk}^{DFT}) - V_{xc}(r) \right| \varphi_{nk}^{DFT} \right\rangle \quad (4.65)$$

Avec Z_i facteur de normalisation (poids du Lorentzienne) donné par :

$$Z_i = \left[1 - \frac{d \left\langle \varphi_{nk}^{DFT} \left| \sum (\omega) \right| \varphi_{nk}^{DFT} \right\rangle}{d\omega} \right]_{\omega = \varepsilon_{nk}^{DFT}}^{-1} < 1 \quad (4.66)$$

IV.8 L'approximation GW

IV.8.1 Historique

L'approximation GW peut être vue comme une généralisation de l'approximation de Hartree Fock mais avec une interaction de Coulomb dynamiquement écrantée [59].

La première tentative d'introduire les effets de corrélation au-delà de l'approximation de Hartree-Fock sous forme d'une théorie de type GW est le travail de Quinn et Ferrell [60] pour le gaz d'électrons. Par la suite, et pour calculer la self-énergie dans une théorie du type GW fut également calculée par Dubois [61] mais il y'avait un problème avec les métaux puisque r_s étant faible ($r_s < 1$) (r_s paramètre du gaz électronique défini par l'équation (1.38)) donc la densité électronique est élevée ce qui ne correspond pas au cas réel des métaux ($r_s = 2$ à 5).

Le premier calcul de la self-énergie dans l'approximation GW fut réalisé par L. Hedin [6]. Ce dernier donna à la self-énergie une forme de développement en puissance de l'interaction dynamiquement écrantée. Le premier terme dans ce développement représente l'approximation GW.

D'autres travaux sur le calcul de la self-énergie ont été faits pour les gaz d'électrons comme ceux de Lundqvist [62], Rice [63] et Mahan et son équipe [64]. Par la suite et avec la disponibilité des outils informatiques et mathématiques, Hyberston et Louie [65] ont fait des calculs ab-initio GW en utilisant une base d'ondes planes dans une approche pseudopotentiel. Ils ont arrivés à reproduire les gaps expérimentaux de quelques semiconducteurs et isolants que la LDA et la GGA (dans le cadre de la DFT) les sous estime avec 30 à 50 %.

Godby et son groupe [66] ont obtenu également des résultats encourageants pour quelques matériaux semiconducteurs donc une nouvelle voie pour l'application de la GW pour d'autres types de matériaux.

IV.8.2 Formalisme

Il est peu compliqué de résoudre les équations de Hedin définies par les équations (4.50), (4.51), (4.52) et (4.53) puisque la fonction de Vertex Γ ne possède pas de solution explicite.

Pour simplifier le problème et moyennant l'approche perturbative proposée par Hedin [6], en mettant $\bar{\Sigma} = 0$, la fonction de Vertex devient alors :

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3) \quad (4.67)$$

On fait appel aussi à une autre approximation, l'approximation de la phase aléatoire RPA dans laquelle le kernel d'échange corrélation est pris nul ($K_{xc} = 0$) dans les différentes expressions des équations de Hedin. On assimile les électrons donc comme des particules sans interaction en présence du champ total. Cette approximation nous conduit à écrire la self-énergie comme produit de la fonction de Green G et de l'interaction dynamiquement écrantée W selon l'équation suivante :

$$\Sigma(1,2) = iG(1,2)W(1,2) \quad (4.68)$$

La polarisabilité s'exprime comme :

$$P(1,2) = iG(1,2)G(2,1^+) \quad (4.69)$$

Avec la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(1,2) = \delta(1,2) - \int V(1,3)P(3,2)d[3] \quad (4.70)$$

En d'autres termes et dans l'approximation RPA, la polarisabilité $P(1,2)$ s'écrit sous forme spectrale d'une équation dite d'Adler-Wiser [139] :

$$\chi_{G,G'}^{(0)}(q, \omega) = 2 \sum_{n,n',k} (f_{n,k} - f_{n',k+G}) \frac{\langle \varphi_{n',k+q}^{DFT} | e^{-i(q+G).r} | \varphi_{n,k}^{DFT} \rangle \langle \varphi_{n,k}^{DFT} | e^{i(q+G).r} | \varphi_{n',k+q}^{DFT} \rangle}{\varepsilon_{n,k}^{DFT} - \varepsilon_{n',k+q}^{DFT} - \omega - i\delta} \quad (4.71)$$

La fonction diélectrique dans cette approximation s'écrit donc :

$$\varepsilon_{G,G'}^{RPA}(q, \omega) = \delta_{G,G'} - V_G(q) \cdot \chi_{G,G'}^{(0)}(q, \omega) \quad (4.72)$$

Où $V_G(q)$ est le potentiel de Coulomb avec $V_{G'}(q) = \frac{4\pi}{|q + G|^2}$.

On écrit donc la self énergie Σ définie dans l'équation (4.68) sous la forme suivante :

$$\Sigma^{GW}(r, r', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\delta\omega} \cdot G(r, r', \omega - \omega') \cdot W(r, r', \omega') \quad (4.73)$$

La fonction de Green dans l'équation (4.73) est approximée par celle de la particule indépendante $G^{(0)}$:

$$G^{(0)}(r, r', \omega) = \sum_{nk} \frac{\varphi_{nk}^{DFT}(r) \varphi_{nk}^{DFT*}(r')}{\omega - \varepsilon_{nk}^{DFT} + i\delta \operatorname{sgn}(\varepsilon_{nk}^{DFT} - \mu)} \quad (4.74)$$

L'interaction dynamiquement écrantée W est donnée par l'équation :

$$W_{G,G'}(q, \omega) = \varepsilon_{G,G'}^{-1}(q, \omega) \cdot V_{G'}(q) \quad (4.75)$$

IV.9 Conclusion

Dans ce chapitre, on a rappelé quelques relations fondamentales de la dispersion optique telles que la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, l'indice de réfraction n , coefficient d'extinction $k(\omega)$.

Nous avons cité les étapes nécessaires pour avoir un spectre d'excitation avec le code DP.

Par la suite on a évoqué le problème du gap d'énergie en DFT et les motivations de la naissance de l'approche GW, en commençant par exposer la théorie des fonctions de Green pour traiter un système à plusieurs corps en obtenant finalement un système d'équations couplées appelées équations de Hedin. Pour résoudre ce système d'équations, il faut faire des approximations pour avoir la self énergie de la quasi particule. L'approximation GW est l'une des approximations utilisées pour résoudre ce problème du gap.

Chapitre V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Résultats et discussions

Ce Chapitre est divisé en deux parties, une partie est consacrée aux composés binaires : les chalcogénures de Barium BaX ($X=S, Se$ et Te) et l'autre partie est consacrée à l'étude de l'alliage ternaire BaS_xSe_{1-x} . Dans la première partie, on présente les résultats des propriétés structurales, élastiques, électroniques, dynamiques et optiques des composés binaires BaX ($X=S, Se$ et Te). Alors que dans la deuxième partie, on s'intéresse aux propriétés structurales, élastiques et dynamiques de l'alliage ternaire BaS_xSe_{1-x} .

Partie I : Composés binaires BaX ($X=S, Se$ et Te)

V.I.1 Description du code ABINIT

On compte aujourd'hui quelques dizaines de codes de calcul ab-initio. Chaque code a ses propres spécificités techniques. Il existe des codes plus orientés vers la physique du solide tandis que d'autres sont plus orientés vers la chimie. Parmi ces codes on cite à titre d'exemple les codes : ABINIT [46], CASTEP [114], VASP [115], WIEN2K [116], CPMD [117], SIESTA [110, 111], ESPRESSO [118], LMTO [158] ...etc.

Dans ce travail nous avons utilisé le code ABINIT [46], qui est un code développé par un groupe de recherche de l'université catholique de Louvain et d'autres collaborateurs. La communauté scientifique d'ABINIT est très active et ouverte, ce qui assure la continuité de développement du code. En plus ABINIT est un code gratuit et de source ouverte. ABINIT est un package de calcul ab-initio basé sur les pseudopotentiels et utilisant une base d'ondes planes. Il est une implémentation de la théorie de fonctionnelle de la densité DFT, la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT), la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT) [128], et la théorie de perturbation à plusieurs corps (MBPT) dans l'approximation GW. Le code ABINIT est robuste et peut servir à calculer : l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique d'un grand nombre de systèmes tels que les molécules, les surfaces, les solides périodiques, les nanotubes etc... Il peut également optimiser les géométries selon les forces et les contraintes, simuler la dynamique moléculaire, générer les matrices dynamiques, les charges effectives, et les tenseurs diélectriques.

V.I.2 Les structure NaCl et CsCl

Les composés étudiés dans ce travail (BaS, BaSe et BaTe) sont des semiconducteurs appartenant à la famille II-VI. L'importance de ces matériaux est soulevée de leurs diverses applications technologiques en micro-électronique, diodes électroluminescentes (LED), diodes à Laser (LD), et des composants magnéto-optiques [75].

Les Chalcogénures de Barium BaX(X=S, Se et Te) cristallisent dans deux phases cubiques possibles NaCl (B1) et CsCl (B2). Comme nous montrent les figures ci-dessous :

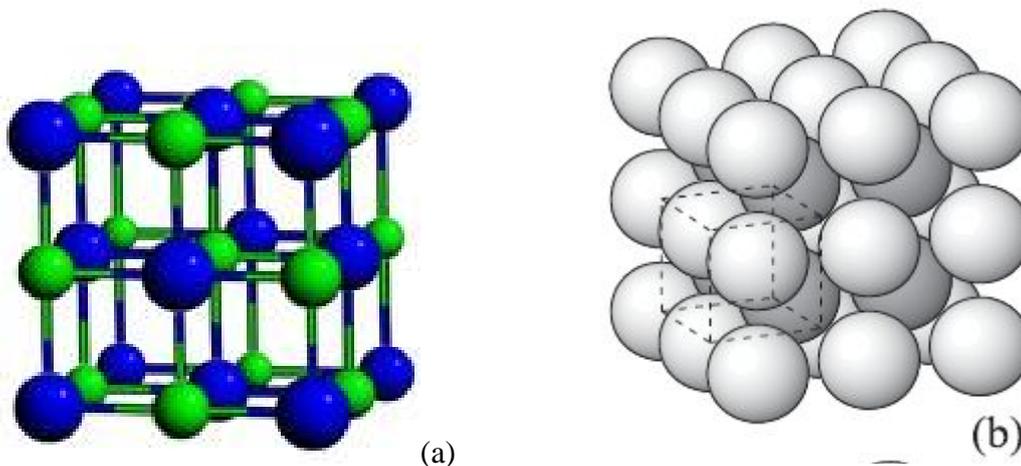


Figure V.1 Les différentes structures des Chalcogénures de Barium : (a) NaCl (b) CsCl [113,109].

La structure de type NaCl (rocksalt) est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atome de Barium et de chalcogène (S, Se ou Te) décalés de $a/2$. Chaque ion est entouré par six ions proches voisins du type opposé.

La maille contient 4 motifs formulaires BaX (X=S, Se et Te) et le groupe d'espace dans la notation d'Hermann-Mauguin est $Fm\bar{3}m$ indexé par le numéro 225.

La figure V.2 (a) nous montre les différentes perspectives de la structure NaCl.

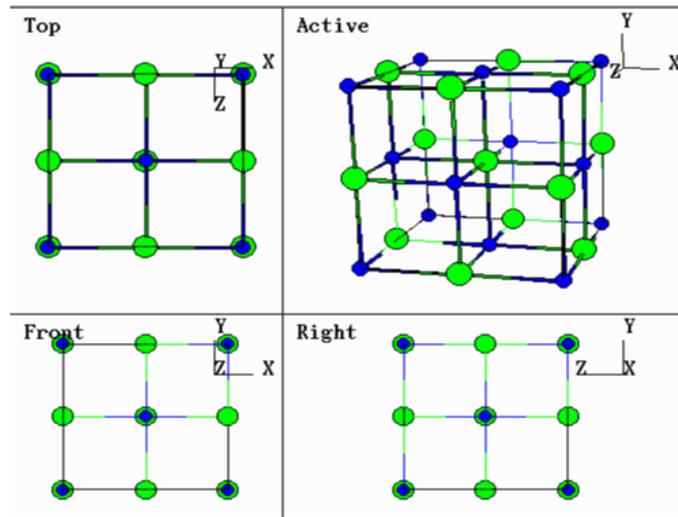


Figure V.2 (a) Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections [113]

Le réseau réciproque associé à la structure NaCl (rocksalt) dans la première zone de Brillouin est un octaèdre tronqué comme le montre la figure V.2 (b).

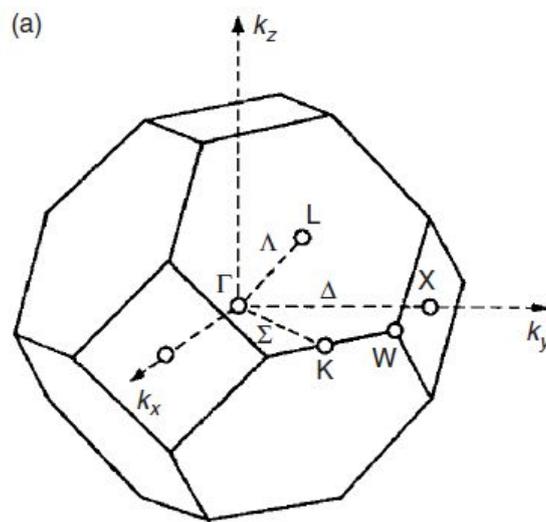


Figure V.2 (b) Première zone de Brillouin pour le réseau cubique à faces centrées [132]

Le centre de la zone est nommé Γ et les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont nommées Δ , Σ et Λ respectivement et leurs intersections avec les limites de la zone de Brillouin sont indexées par les points X, K et L respectivement.

La structure de type CsCl est une structure cubique simple où on peut l'assimiler à deux sous-réseaux cubiques simples interpénétrés avec un atome de Barium au centre de chaque cube portant aux arrêtes l'autre atome chalcogène (S, Se ou Te) comme le montre la figure V.1 (b).

Chaque ion est entouré par huit ions proches voisins du type opposé.

L'espace de groupe pour cette structure est $Pm\bar{3}m$ avec le numéro 221.

La figure V.2 (c) nous montre le réseau cristallin CsCl et ses différentes perspectives.

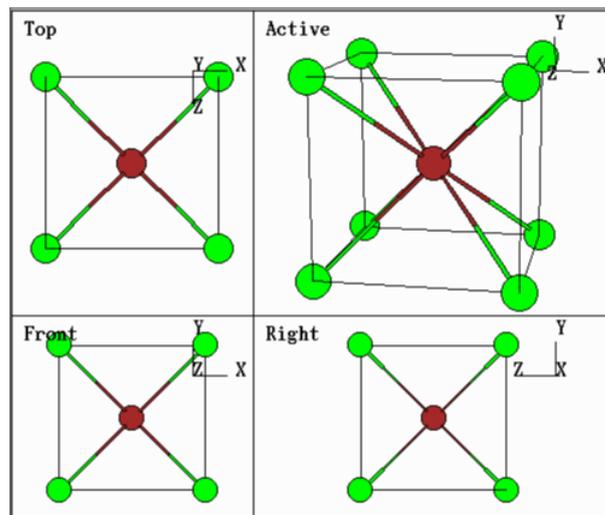


Figure V.2 (c) Réseau cristallin CsCl et ses différentes projections [113]

Le réseau réciproque associé à la structure CsCl est un réseau cubique simple où le volume de la maille élémentaire dans l'espace réciproque (la première zone de Brillouin) est un cube de volume $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$, a est le paramètre de la maille élémentaire dans l'espace direct.

V.I.3 Paramètres de convergence

Avant de commencer les calculs, nous avons fait plusieurs tests de convergences concernant les différentes fonctionnelles, l'énergie de coupure (Cut-off), et le nombre k dans la zone réduite de Brillouin.

Pour l'énergie d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA [14] et ainsi l'approximation de la densité locale LDA [76]. Pour les calculs basés sur l'approximation LDA, Nous avons utilisé les pseudopotentiels à norme conservée de Hartwigsen et al. [43] tandis que pour ceux qui sont basés sur la GGA nous avons utilisé les pseudopotentiels de Perdew et al. [14].

Nous avons utilisé une énergie de coupure $E_{cut} = 70 \text{ Hartree}$ pour assurer la convergence de l'énergie totale avec une erreur de l'ordre de 10^{-5} Hartree . Les calculs sont faits d'une manière self consistante avec 28 points k et 40 points k dans la zone réduite de Brillouin respectivement, pour les deux phases NaCl et CsCl.

V.I.4 Propriétés structurales

V.I.4.1 Paramètre de maille et équation d'état (EOS)

Afin d'étudier les propriétés structurales des composés BaS, BaSe et BaTe, nous avons calculé l'énergie totale du système pour chaque composé pour différents volumes de la maille élémentaire. L'optimisation structurale a été effectuée par minimisation de l'énergie totale vis-à-vis du volume moyennant l'équation d'état de Murnaghan [77].

$$E[V] - E[V_0] = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (5.1)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (5.2)$$

Où : B_0 est le module de compressibilité, V_0 est le volume de la maille à l'équilibre et

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \text{ dérivée du module de compressibilité } B_0.$$

Les valeurs optimisées du paramètre de maille a_0 , du module de compressibilité B_0 et de sa dérivée B'_0 des composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2) sont présentées et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans le tableau V.1.

Composés	Structure	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0		
BaS	B1	Présent (LDA)	6.270	50.86	4.76	
		Présent (GGA)	6.506	42.59	4.51	
	BaS		6.316 ^d (LDA)	53.32 ^d (LDA)	4.90 ^d (LDA)	
			6.469 ^d (GGA)	42.36 ^d (GGA)	5.81 ^d (GGA)	
			6.27 ^e (LDA)	52.39 ^e (LDA)	4.92 ^e (LDA)	
			6.46 ^g (GGA)	40.25 ^g (GGA)	4.16 ^g (GGA)	
			Expérimentale	6.39 ^a	39.42 ^a	
		B2		Présent (LDA)	3.730	56.74
			Présent (GGA)	3.886	47.44	4.19
			3.874 ^d (LDA)	49.50 ^d (LDA)	4.48 ^d (LDA)	
	3.850 ^d (GGA)		45.25 ^d (GGA)	4.38 ^d (GGA)		
	3.76 ^e (LDA)		57.27 ^e (LDA)	4.24 ^e (LDA)		
	3.85 ^g (GGA)		43.60 ^g (GGA)	4.12 ^g (GGA)		
	Expérimentale		34.02 ^a			
BaSe	B1	Présent (LDA)	6.484	46.25	5.39	
		Présent (GGA)	6.721	36.31	4.42	
	BaSe		6.511 ^d (LDA)	45.95 ^d (LDA)	4.42 ^d (LDA)	
			6.696 ^d (GGA)	36.36 ^d (GGA)	4.72 ^d (GGA)	
			6.45 ^e (LDA)	48.98 ^e (LDA)	4.06 ^e (LDA)	
				46.8 ^b (LDA)	6.56 ^b (LDA)	
			Expérimentale	6.59 ^b	43.4±2.6 ^b	
		B2		Présent (LDA)	3.870	48.62
			Présent (GGA)	4.030	40.54	4.13
			3.874 ^d (LDA)	49.50 ^d (LDA)	4.48 ^d (LDA)	
	4.000 ^d (GGA)		39.42 ^d (GGA)	4.26 ^d (GGA)		
	3.84 ^e (LDA)		59.82 ^e (LDA)	3.90 ^e (LDA)		
	Expérimentale			41.9±1.4 ^b		
BaTe	B1	Présent (LDA)	6.868	35.41	4.74	
		Présent (GGA)	7.106	28.79	4.35	
	BaTe		6.920 ^d (LDA)	35.68 ^d (LDA)	4.51 ^d (LDA)	
			7.121 ^d (GGA)	28.70 ^d (GGA)	5.42 ^d (GGA)	
			6.87 ^e (LDA)	38.96 ^e (LDA)	3.63 ^e (LDA)	
			6.60 ^f (LDA)	37.43 ^f (LDA)	4.28 ^f (LDA)	
			6.63 ^f (GGA)	36.78 ^f (GGA)	4.27 ^f (GGA)	
			7.06 ^f (GGA)	31.82 ^f (GGA)		
		Expérimentale	6.99 ^b	29.4 ^c		
	B2		Présent (LDA)	4.117	39.51	4.20
		Présent (GGA)	4.270	32.38	4.45	
		4.122 ^d (LDA)	40.04 ^d (LDA)	4.11 ^d (LDA)		
		4.263 ^d (GGA)	31.81 ^d (GGA)	4.26 ^d (GGA)		
		4.08 ^e (LDA)	48.44 ^e (LDA)	4.52 ^e (LDA)		
			43.99 ^f (LDA)	3.97 ^f (LDA)		
		45.52 ^f (GGA)	4.02 ^f (GGA)			
	Expérimentale		27.5 ^c			

Tableau V.1 Paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée du module de compressibilité B' des composés BaS, BaSe et BaTe dans les phases NaCl et CsCl.

^a Ref. [78], ^b Ref. [79], ^c Ref. [80], ^d Ref [81], ^e Ref. [82], ^f Ref. [83], ^g Ref. [84].

On remarque à partir du tableau V.1 que, les paramètres de maille calculés dans le cadre des approximations LDA ou GGA, augmentent avec la taille de l'atome chalcogène (de S, à Te) dans les deux phases B1 et B2 pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe. Contrairement au module de compressibilité B_0 caractérisant la dureté du matériau qui diminue dès que la taille de l'atome chalcogène augmente. BaTe est donc plus compressible que BaSe et BaS.

Le paramètre de maille a_0 théorique calculé dans le cadre de l'approximation LDA (GGA) est inférieur (supérieur) au paramètre expérimental $a_{0\text{exp}}$ [78, 79], pour tous les trois composés dans la phase B1, ce qui est en accord avec la tendance générale de ces approximations.

Dans la structure NaCl des composés BaS, BaSe et BaTe, on remarque que nos résultats obtenus par la LDA de la constante du réseau a_0 sont en excellent accord avec les valeurs théoriques obtenues par d'autres auteurs utilisant la LDA [81, 82]. De même, en utilisant la GGA, les constantes de réseau a_0 sont en très bon accord avec celles citées dans les références [81, 83, 84] utilisant la GGA, avec un écart de 2 à 4 %.

Dans la phase CsCl, nos résultats des paramètres de maille calculés dans le cadre de la LDA et la GGA sont en bon accord avec les autres résultats théoriques [81, 82, 84]. Néanmoins, notons l'absence de travaux expérimentaux sur les paramètres de maille pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe.

En ce qui concerne le module de compressibilité B_0 on remarque que :

- Nos valeurs du module de compressibilité B_0 obtenues par la GGA sont proches aux valeurs expérimentales comparativement avec celles obtenus par LDA.
- Un bon accord entre nos valeurs de B_0 avec celles de la référence [81, 82,] obtenus par LDA. Cet accord est plus au moins bon avec les références [83, 84].
- En utilisant la GGA, l'accord obtenu avec les autres résultats théoriques [81, 84] est très bon.

V.I.4.2 Effet de pression et transition de Phase

La pression est un facteur important dans l'étude des propriétés du solide, car elle peut changer significativement l'arrangement des atomes dans la matière, ce qui se traduit par un changement de phase. Dans les conditions normales de température et de pression, les composés BaX (X=S, Se et Te) se cristallisent dans la structure NaCl. Sous l'effet de la pression, ces composés se transforment à la structure CsCl pour passer à une phase métallique [85] si on augmente d'avantage la pression.

Pour trouver la phase la plus stable des composés binaires BaS, BaSe et BaTe, on calcule l'énergie totale du système dans chaque phase B1 et B2 pour chacun de ces composés sous l'effet de la pression (voir la figure V.3).

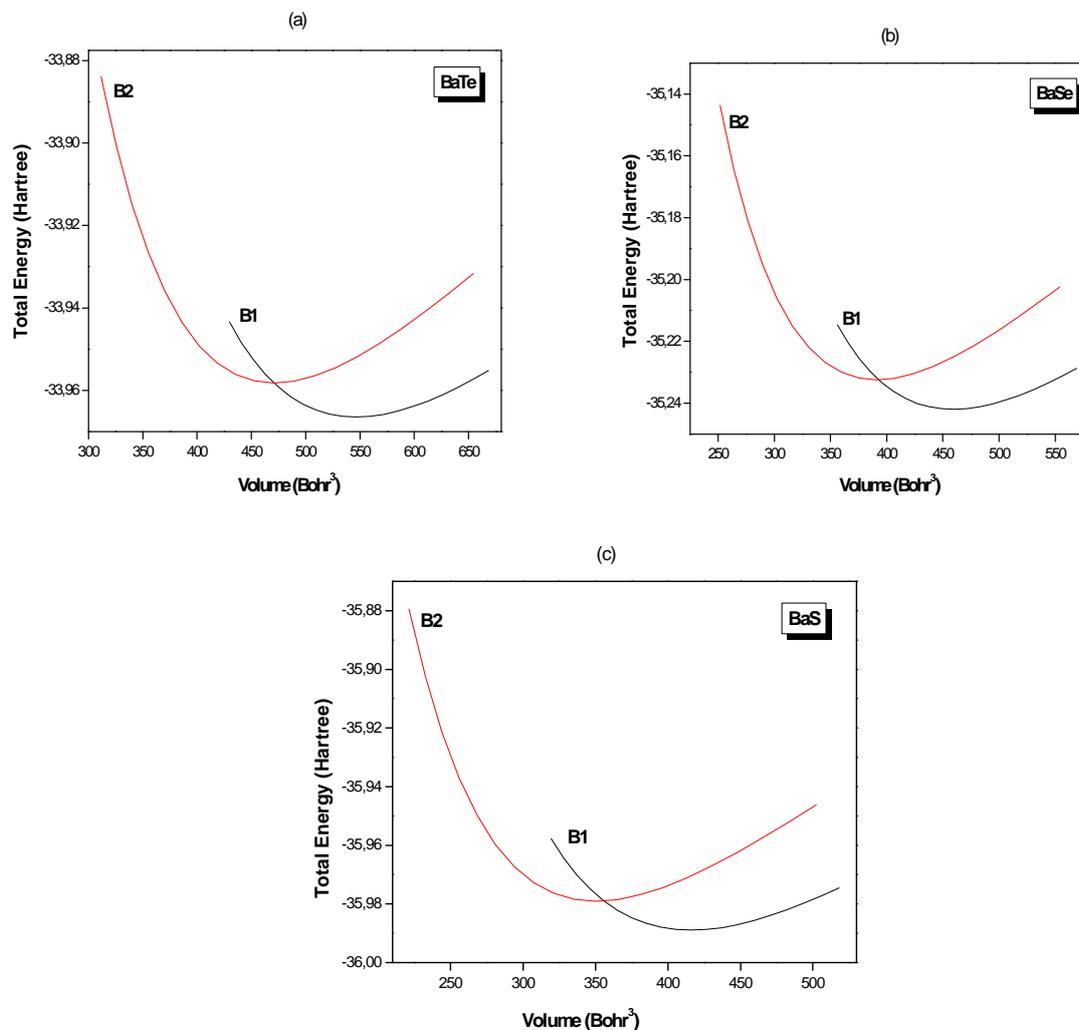


Figure V.3 Variation de l'énergie totale avec le volume dans les phases B1 et B2 pour BaTe, BaSe et BaS

On remarque à partir de la figure V.3 que la phase B1 (NaCl) est la phase la plus stable pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe, puisque le minimum de l'énergie totale du système dans la phase B1 est plus petit que le minimum de l'énergie totale dans la phase B2.

La valeur de la pression de transition P_T est déterminée pour chaque composé en calculant l'énergie libre de Gibbs G , pour les deux structures NaCl et CsCl donnée par :

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (5.3)$$

Les calculs sont faits à la température nulle, alors l'énergie libre G est égale à l'enthalpie H exprimée sous la forme :

$$H = E_{tot} + PV \quad (5.4)$$

A la pression de transition P_T , l'enthalpie H_1 du système dans la phase B1 est égale à l'enthalpie H_2 dans la phase B2. Le tableau V.2, présente les valeurs calculées et comparées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques de la pression de transition P_T , volumes relatifs $V_T(B1)/V_0(B1)$ et $V_T(B2)/V_0(B1)$ et le changement relative du volume $\Delta V/V_0$ pour les composés BaS, BaSe et BaTe

		P_T (GPa)	$\frac{V_T(B1)}{V_0(B1)}$	$\frac{V_T(B2)}{V_0(B1)}$	$\frac{V_T(B2)}{V_T(B1)}$	$\frac{\Delta V}{V_0}$ (%)
BaS						
Présent	GGA	7.0	0.884	0.760	0.859	11.5
	LDA	4.75	0.925	0.785	0.848	7.4
Expt.		6.5 ^a	0.896 ^a	0.773 ^a		13.7 ^a
Autres						
	FP-LAPW	6.51 ^c	0.890 ^c	0.753 ^c	0.845 ^c	11.0 ^c
	TBLMTO(LDA)	6.025 ^d	0.873 ^d	0.773 ^d		13.8 ^d
	FP-LAPW(GGA)	7.3 ^e				14.29 ^e
	FP-LAPW(GGA)	7.7 ^g	0.896 ^g	0.771 ^g		
	FP-LAPW(LDA)	4.5 ^g	0.877 ^g	0.744 ^g		
BaSe						
Présent	GGA	6.37	0.878	0.763	0.869	12.1
	LDA	4.41	0.926	0.787	0.849	7.4
Expt.		6.0 ^a				13.9 ^a
Autres						
	FP-LAPW	6.02 ^c	0.88 ^c	0.759 ^c	0.854 ^c	12.0 ^c
	TBLMTO(LDA)	5.2 ^d	0.88 ^d	0.762 ^d		13.4 ^d
	FP-LAPW(GGA)	5.6 ^f	0.89 ^f	0.76 ^f		14.6 ^f
	FP-LAPW(GGA)	6.8 ^g	0.901 ^g	0.785 ^g		
	FP-LAPW(LDA)	4.2 ^g	0.886 ^g	0.762 ^g		
BaTe						
Présent	GGA	4.75	0.883	0.775	0.877	11.69
	LDA	3.63	0.919	0.797	0.867	8.01
Expt.		4.8 ^b				13.2 ^b
Autres						
	FP-LAPW	4.52 ^c	0.886 ^c	0.753 ^c	0.859 ^c	12.0 ^c
	TBLMTO(LDA)	3.95 ^d	0.894 ^d	0.798 ^d		10.7 ^d
	FP-LAPW(GGA)	3.2 ^f	0.925 ^f	0.8 ^f		13.5 ^f
	FP-LAPW(GGA)	4.9 ^g	0.912 ^g	0.796 ^g		
	FP-LAPW(LDA)	3.0 ^g	0.880 ^g	0.759 ^g		

V_0 est le volume en équilibre de la maille élémentaire du composé correspondant dans la phase B1. ^a Ref. [78], ^b Ref. [86], ^c Ref. [81], ^d Ref. [87], ^e Ref. [84], ^f Ref. [79], ^g Ref [105]

Tableau V.2 Pression de transition P_T , rapport des volumes $V_T(B1)/V_0(B1)$, $V_T(B2)/V_0(B1)$ et le changement relatif du volume $\Delta V/V_0$ pour les composés BaS, BaSe et BaTe.

Dans le tableau V.2, on constate bien que nos valeurs de la pression de transition P_T obtenues avec la méthode LDA pour les trois composés BaTe, BaSe et BaS sont inférieures aux autres valeurs théoriques citées dans les références [81, 84,87]. Les valeurs de P_T sont également inférieures aux valeurs expérimentales [78,86] de 24,3 à 27 %, cette différence peut être expliquée par le fait que l'approche LDA donne de faibles volumes à l'équilibre.

Pour les valeurs obtenues par la GGA, on remarque que les valeurs de la pression de transition P_T sont supérieures aux valeurs expérimentales rapportées dans les références [78,86] de 7 %, 6 % pour BaS, BaSe respectivement. Par contre l'accord est excellent pour BaTe. De même les valeurs de la pression de transition P_T obtenues par la GGA sont supérieures aux valeurs théoriques citées dans les références [81, 87,79].

Les valeurs des changements relatifs du volume trouvées dans le cadre de l'approximation GGA sont supérieures à celles données par la LDA, et sont en bon accord avec les valeurs données par d'autres auteurs [78, 81, 86,87].

La variation de l'enthalpie H en fonction de la pression dans l'approche GGA et pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases NaCl et CsCl est présentée sur les figures V.4 (a), V.4 (b), V.4 (c) respectivement.

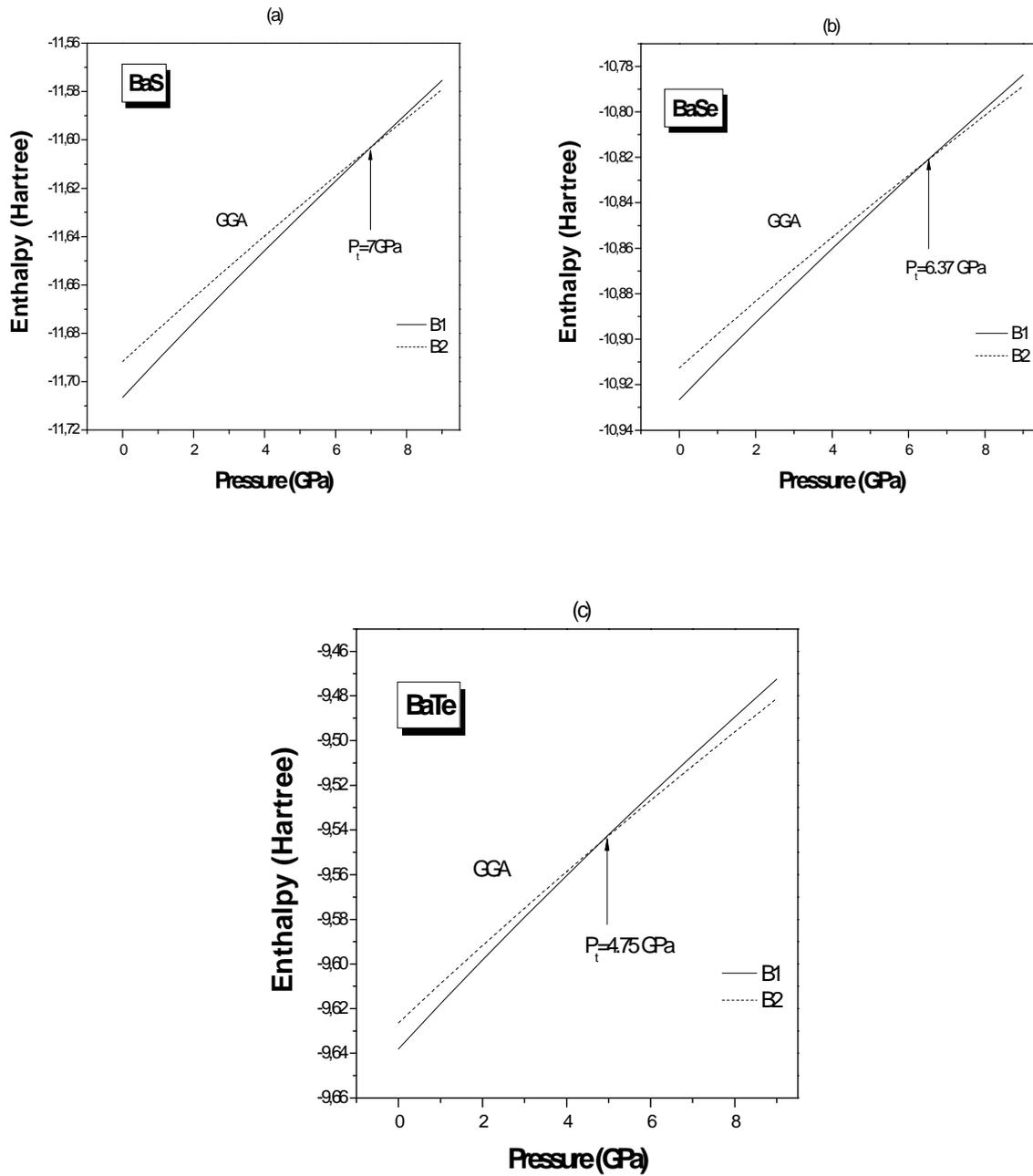


Figure V.4 Enthalpie de BaS, BaSe et BaTe en fonction de pression dans les deux phases B1 et B2.

V.I.5 Propriétés élastiques

V.I.5.1 Constantes élastiques et critères de stabilité

Les constantes élastiques d'un matériau fournissent un lien entre l'allure mécanique et dynamique de ce matériau ainsi que des informations importantes sur la nature des forces agissantes dans le matériau. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité des matériaux [82].

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les constantes élastiques à partir des méthodes du premier principe. Dans ce travail, Nous avons utilisé une méthode détaillée dans les références [129-130] basée sur la réponse linéaire à des perturbations dues à la contrainte qui peut être calculée dans le cadre de la DFPT [129-130] implémentée dans le code ABINIT [46].

Les composés BaS, BaSe et BaTe sont tous des composés de structure cristalline cubique, le tenseur d'élasticité possède donc trois composantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} dans la notation de Young. Pour étudier la stabilité des composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux structures NaCl et CsCl, Nous avons calculé les constantes élastiques à l'équilibre et sous pression hydrostatique et on vérifiera que ces constantes satisferont les critères de stabilité [88-89] définies par les inégalités suivantes :

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (5.5)$$

$$G' = C_{44} > 0 \quad (5.6)$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0 \quad (5.7)$$

Rappelons que le module de compressibilité B_0 peut être calculé directement à partir des constantes élastiques C_{11} et C_{12} suivant l'équation [104] :

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (5.8)$$

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des composés BaX (X=S, Se et Te) dans les deux phases B1 et B2 sont rapportées dans le tableau V.3 :

Composés	Structure		C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄		
BaS	B1	Présent (LDA)	115.78	18.15	18.38		
		Présent (GGA)	98.81	15.07	19.08		
			115 ^a (LDA)	17 ^a (LDA)	18 ^a (LDA)		
			107.48 ^b (LDA)	24.83 ^b (LDA)	30.26 ^b (LDA)		
			86.80 ^c (GGA)	16.90 ^c (GGA)	31.60 ^c (GGA)		
			94.57 ^d (strain)	19.61 ^d (strain)	18.60 ^d (strain)		
			101.05 ^e (GGA)	9.67 ^e (GGA)	9.24 ^e (GGA)		
		<hr/>					
		BaSe	B1	Présent (LDA)	131.79	18.51	17.57
				Présent (GGA)	116.58	13.03	14.10
	133 ^a (LDA)			21 ^a (LDA)	22 ^a (LDA)		
	146.28 ^b (LDA)			12.41 ^b (LDA)	20.32 ^b (LDA)		
	111.80 ^c (LDA)			9.74 ^c (LDA)	51.15 ^c (LDA)		
	105.69 ^e (GGA)			11.00 ^e (GGA)	10.83 ^e (GGA)		
<hr/>							
BaTe	B1			Présent (LDA)	105.67	14.15	15.25
				Présent (GGA)	85.55	12.17	15.90
					104 ^a (LDA)	14 ^a (LDA)	15 ^a (LDA)
			103.19 ^b (LDA)	21.87 ^b (LDA)	30.14 ^b (LDA)		
			82.67 ^d (strain)	14.48 ^d (strain)	15.62 ^d (strain)		
			94.74 ^e (GGA)	8.20 ^e (GGA)	8.51 ^e (GGA)		
		<hr/>					
		BaTe	B2	Présent (LDA)	114.03	16.30	14.68
				Présent (GGA)	100.26	10.58	10.76
					116 ^a (LDA)	16 ^a (LDA)	31 ^a (LDA)
	140.11 ^b (LDA)			19.67 ^b (LDA)	33.26 ^b (LDA)		
	97.95 ^e (GGA)			10.21 ^e (GGA)	9.06 ^e (GGA)		
<hr/>							
BaTe	B1			Présent (LDA)	87.25	9.20	11.38
				Présent (GGA)	69.81	8.62	11.30
					87 ^a (LDA)	09 ^a (LDA)	12 ^a (LDA)
					84.66 ^b (LDA)	16.10 ^b (LDA)	26.00 ^b (LDA)
			78.54 ^e (GGA)	4.75 ^e (GGA)	4.42 ^e (GGA)		
		<hr/>					
		BaTe	B2	Présent (LDA)	91.49	13.80	12.05
				Présent (GGA)	79.61	9.53	8.76
					90 ^a (LDA)	15 ^a (LDA)	23 ^a (LDA)
					97.06 ^b (LDA)	24.23 ^b (LDA)	29.78 ^b (LDA)
	80.15 ^e (GGA)			7.27 ^e (GGA)	6.30 ^e (GGA)		

^a Ref. [81]. ^b Ref. [82]. ^c Ref. [84]. ^d Ref. [91]. ^e Ref. [105]

Tableau V.3 Constantes élastiques des composés BaS, BaSe et BaTe dans les structures NaCl et CsCl aux volumes d'équilibre.

On constate que les critères de stabilité définies par les inégalités (5.5), (5.6) et (5.7) pour BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases B1 et B2 sont vérifiés ce qui signifie que les deux phases sont élastiquement stables. Dans la littérature, on trouve que les constantes élastiques des composés BaX (X=S, Se et Te) ont été calculées par Bouhemadou et al. [81], Khenata et al [84] et El Haj Hassan et al. [105] avec la méthode développée par Thomas Charpin intégrée dans le code Wien2k [116]. Tuncel et al. [82] et Gökoğlu [91] ont utilisé la méthode ‘contrainte isochorique’ [149-150] pour le calcul des constantes élastiques.

En comparant nos valeurs obtenues dans les deux approches LDA et GGA avec les autres valeurs théoriques on remarque que :

- Un bon accord entre nos valeurs et celles de Bouhemadou et al. [81].
- Nos valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont inférieures aux valeurs trouvées par E. Tuncel et al. [82] sauf la constante C_{11} pour BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1.
- Un accord plus au moins acceptable entre nos valeurs des constantes élastiques obtenues par la méthode GGA et celles d’El Haj Hassan et al. [105].
- Il faut noter l’absence de données expérimentales sur les constantes élastiques de ces composés.

V.I.5.2 Effet de Pression sur les constantes élastiques

Pour voir l'effet de pression sur l'élasticité des composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases NaCl et CsCl, Nous avons calculé les constantes élastiques dans un intervalle de pression de 0 à 10 GPa. Les figures V.5 (a), V.5 (b) présentent la dépendance des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compressibilité B_0 avec la pression P pour les composés BaS, BaSe et BaTe) dans les deux phases NaCl et CsCl respectivement.

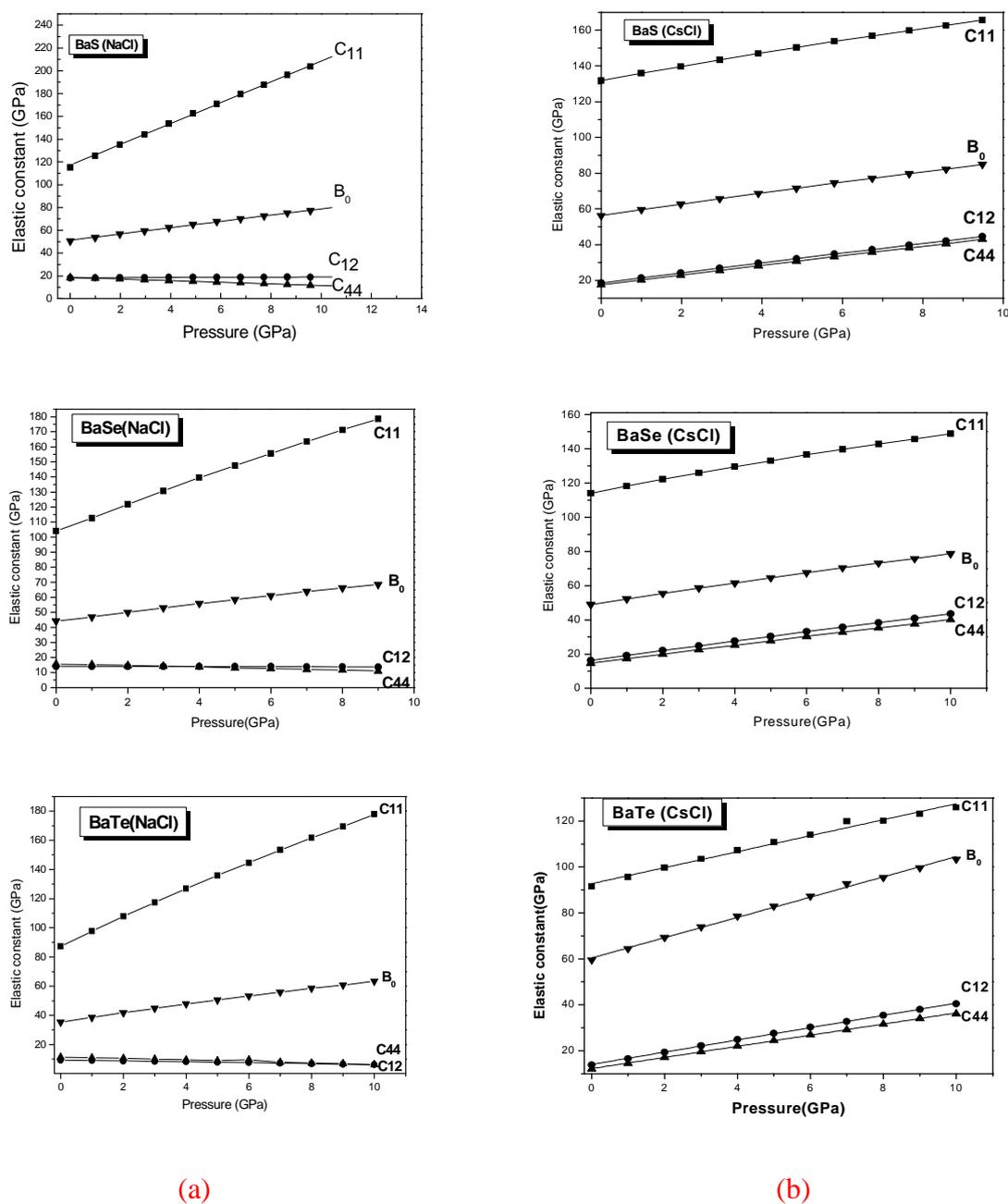


Figure V.5 Dépendance en pression des constantes élastiques des composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases NaCl et CsCl.

A partir des figures V.5 (a) et (b), on voit clairement une dépendance linéaire dans toutes les courbes des trois composés BaS, BaSe et BaTe dans le domaine de pression considérée, assurant l'idée de Polian et al [146] , Herrera-Cabrira et al. [147] et Kanoun et al. [148] du non responsabilité d'un mode acoustique doux dans la transition de phase.

On voit aussi que C_{11} , C_{12} et B_0 augmentent linéairement dans le domaine de pression considérée (0 à 10 GPa), alors que C_{44} diminue linéairement avec la contraction de la maille dans la phase NaCl pour les trois composés. Dans la phase CsCl, on remarque une augmentation linéaire de C_{11} , C_{12} , C_{44} et B_0 avec la pression.

Le tableau V.4 liste les dérivées par rapport à la pression $\partial C_{11} / \partial P$, $\partial C_{12} / \partial P$ et $\partial C_{44} / \partial P$ pour BaS, BaSe et BaTe. Il est facile de voir l'augmentation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} quand la pression augmente. En plus, C_{44} diminue linéairement dès que la pression augmente se qui se traduit par une pente négative.

Notons que dans la littérature on ne trouve pas des données expérimentales sur les dérivées $\partial C_{11} / \partial P$, $\partial C_{12} / \partial P$ C_{11} et $\partial C_{44} / \partial P$.

Composé	Structure		$\partial C_{11} / \partial P$	$\partial C_{12} / \partial P$	$\partial C_{44} / \partial P$
BaS	B1	Présent (LDA)	10.04	0.15	-0.58
		Autres [81]	11.60	1.21	-0.98
	B2	Présent (LDA)	4.08	2.88	2.73
BaSe	B1	Présent (LDA)	9.32	0.007	-0.46
		Autres [81]	11.11	1.16	-0.69
	B2	Présent (LDA)	4.12	2.90	2.67
BaTe	B1	Présent (LDA)	10.38	-0.24	-0.34
		Autres [81]	11.38	0.89	-0.82
	B2	Présent (LDA)	4.49	2.84	2.57

Tableau V.4 *Dépendance en pression des constantes élastiques C_{ij} pour BaS, BaSe et BaTe dans les phases NaCl et CsCl.*

V.I.6 Propriétés électroniques

V.I.6.1 Structures de bandes

Les caractéristiques des bandes d'énergie électronique sont habituellement indiquées en traçant les valeurs propres de l'énergie $E(\mathbf{k})$ pour différentes valeurs de \mathbf{k} dans la zone de Brillouin. Le potentiel du cristal est différent dans différentes directions \mathbf{k} puisque les espaces interatomiques ne sont pas les mêmes et par conséquent l'énergie $E(\mathbf{k})$ dépend du module et de la direction du vecteur d'onde \mathbf{k} .

Les structures de bandes des composés BaS, BaSe et BaTe ont été calculées dans la phase NaCl pour différentes directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Pour une bonne convergence de l'énergie totale, Nous avons utilisé un *Cut-off* d'énergie égale à 70 Hartree et un maillage de 28 points dans la première zone réduite de Brillouin.

Les calculs ont été faits aux volumes d'équilibre théoriques calculés dans le cadre de l'approximation LDA. Les structures de bandes de BaS, BaSe et BaTe dans la phase NaCl et aux volumes d'équilibre sont présentées dans les figures V.6 (a), (b) et (c).

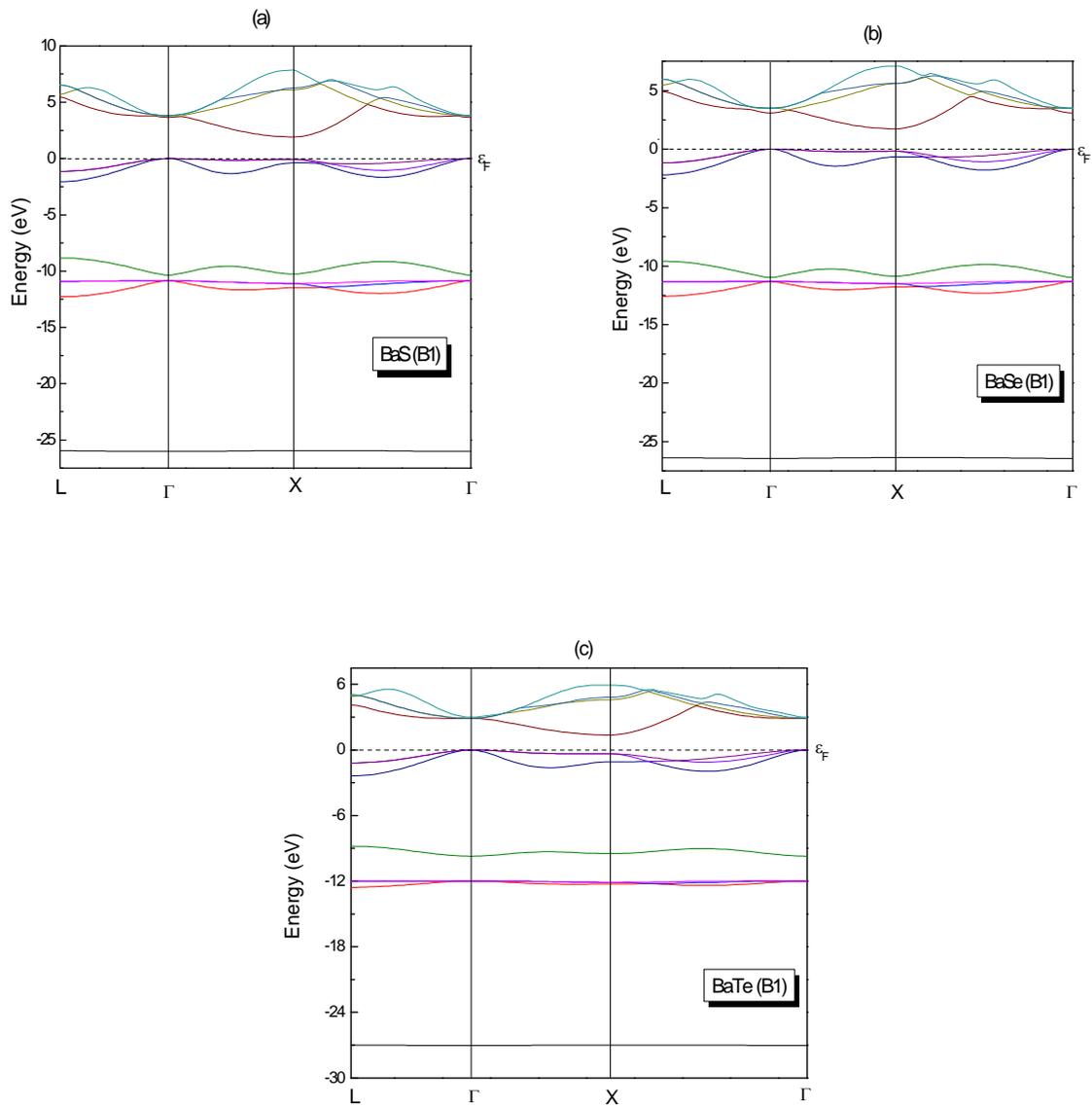


Figure V.6 Structures de bandes électroniques des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1 (NaCl)

A première vue, la topologie des structures de bandes de BaS, BaSe et BaTe est presque la même avec de petites différences. Les trois composés présentent un gap d'énergie indirect où le sommet de la bande de valence VBM est localisé au point $\Gamma(0.0, 0.0, 0.0)$ et le minimum de la bande de conduction CBM est localisé au point X $(0.0, 1.0, 0.0)$.

Les mêmes résultats ont été trouvés par Kalpana et al. qui ont utilisés la méthode TB-LMTO [87], Syassen et al. avec la méthode LMTO [86] (pour BaTe), Akbarzadeh et al. Utilisant la méthode PP-PW (pour BaTe) [83] et Pourghazi et al. qui ont utilisés la méthode FP-LAPW [134]. Par contre, Lin et al. [80] ont trouvé des gaps directs ($\Gamma - \Gamma$) pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe en utilisant l'approche PWP (*Planewave pseudopotential*) basée sur la DFT implémentée dans le code CASTEP [114].

Les valeurs des gaps d'énergie des composés BaS, BaSe et BaTe calculés à partir de la DFT-LDA (1.92, 1.74 et 1.36 eV respectivement) sont en désaccord avec les gaps expérimentaux (3,9 eV, 3,6 eV et 3,4 eV respectivement) cités dans la référence [78]. L'écart entre nos valeurs et les valeurs expérimentales est dû au fait que la LDA sous-estime les gaps d'énergie. L'origine de cette erreur est due à la limite de la DFT qui est une théorie de l'état fondamental.

Par contre, nos résultats sont en bon accord avec les autres résultats théoriques obtenus avec la méthode LDA [87, 106, 134] et de même avec les résultats théoriques se trouvant dans les références [80, 81] (voir tableau V.6).

Notons que, le gap d'énergie diminue lorsqu'on passe dans la même colonne du tableau périodique de l'atome chalcogène de petit nombre atomique (Soufre S) à l'atome avec le grand nombre atomique (Tellure Te).

V.I.6.2 Effet de pression et métallisation

Sous l'effet de la pression et dans la phase B2, les trois composés deviennent à gap direct. Si nous augmentons d'avantage la pression (au delà de P_T), les bandes d'énergie s'élargissent et se chevauchent, le gap direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ diminue avec l'augmentation de la pression et devient nul. La métallisation de BaS, BaSe et BaTe s'obtient à 40 GPa, 30 GPa et 20 GPa respectivement.

Nos valeurs de la pression de métallisation des composés BaS et BaSe sont inférieures de 00 % 40 % et 50 % par rapport aux valeurs expérimentales trouvées par S.T.Weir et al. [156]. Par contre, nous avons trouvé la même valeur de la pression de métallisation du composé BaTe que celle trouvée expérimentalement par Grzybowski et al [157].

En comparant nos valeurs avec celles trouvées par G. Kalpana et al. [87], on remarque un bon accord pour BaSe alors que pour BaS et BaTe l'écart est entre 22 % et 29 %.

Le tableau V.5 nous montre les valeurs de la pression de métallisation pour les trois composés BaX (X=S, Se et Te).

Parmi les trois composés BaX (X=S, Se et Te), BaTe possède la plus basse pression de métallisation P_m . Ceci est dû au fait que BaTe possède le plus petit module de compressibilité B_0 (voir Tableau V.1) et le plus petit gap d'énergie E_g (voir Tableau V.5) par rapport aux composés BaS et BaSe.

Composés	P_m (GPa)		
	BaS	BaSe	BaTe
Présent	40	30	20
Exp.	80 ^a	52 ^a	20 ^b
Autres (TB-LMTO)	49.1 ^c	31 ^c	14.1 ^c

^a Ref. [156]. ^b Ref. [157]. ^c Ref. [87].

Tab. V.5 Pression de métallisation P_m des composés BaX (X=S, Se et Te)

La figure V.7 montre la variation des gaps $E_g^{\Gamma-\Gamma}$, $E_g^{\Gamma-X}$, E_g^{X-X} en fonction de la pression pour BaS, BaSe et BaTe dans la phase CsCl.

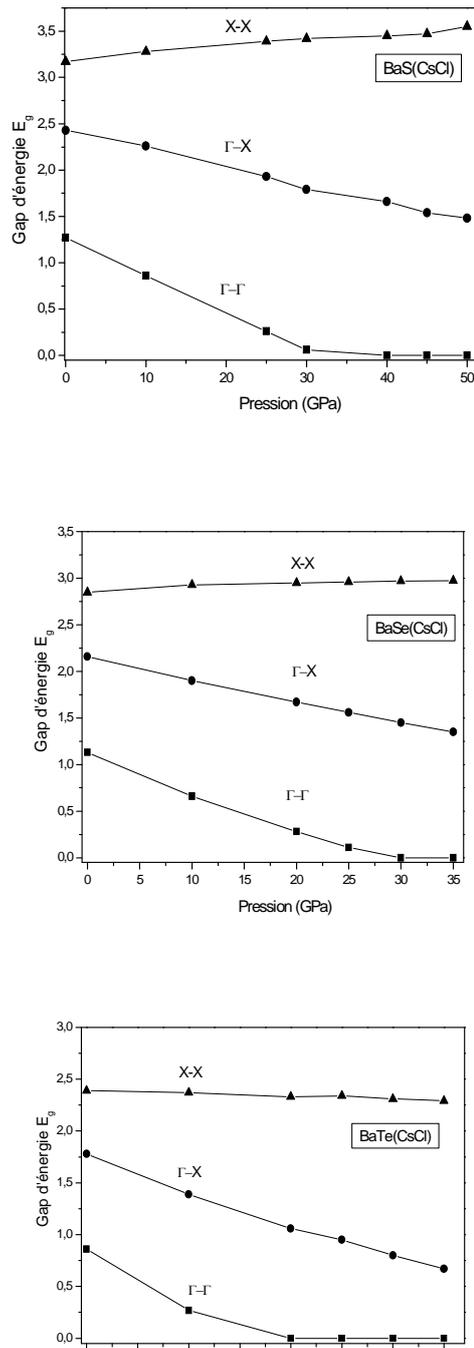


Figure V.7 Variation des gaps d'énergie en fonction de pression pour BaS, BaSe et BaTe dans la phase B2

Cette dépendance est donnée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{BaS : } E_g^{\Gamma-X} &= -0.0019P + 2.427 \\ E_g^{X-X} &= 0.006P + 3.196 \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \text{BaSe : } E_g^{\Gamma-X} &= -0.0023P + 2.144 \\ E_g^{X-X} &= 0.003P + 2.872 \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \text{BaTe : } E_g^{\Gamma-X} &= -0.0031P + 1.736 \\ E_g^{X-X} &= -0.002P + 2.393 \end{aligned} \quad (5.11)$$

On remarque, d'après la figure V-7 que le gap E_g^{X-X} augmente avec la pression pour BaS et BaSe, alors qu'il diminue pour BaTe. Notons aussi que le gap indirect $E_g^{\Gamma-X}$ diminue avec la pression pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe.

V.I.6.3 Correction du gap avec la méthode GW

Les calculs des gaps énergétiques faits dans le cadre de l'approximation (DFT-LDA) ont montré leur insuffisance (sous-estimation du gap). Pour remédier à cela, nous avons introduit dans nos calculs la correction GW, en suivant les étapes suivantes :

- 1- Faire un calcul convergent à l'état fondamental (GS) (avec paramètre de maille et positions atomiques fixes) pour avoir les fonctions propres et les valeurs propres de Kohn Sham (KSS).
- 2- Calculer l'écrantage W^{RPA} défini par l'équation (4.75), après avoir calculé la polarisabilité $\chi^{(0)}$ et la matrice diélectrique ϵ^{-1} .
- 3- Calculer les éléments de la matrice self-énergie Σ (équation 4.73) puis déduire les valeurs propres de l'énergie de la quasi-particule (QP) au point k considéré (Γ , X, L, etc.).

Le calcul GW est schématisé par la figure V.8.

Dans nos calculs, nous avons utilisé les paramètres du réseau calculés respectivement par les approximations LDA et GGA. Et pour assurer une bonne convergence, l'énergie de coupure $E_{Cut-off}$ a été prise égale à 20 Hartree et l'intégration est faite sur une grille de $8 \times 8 \times 8$ points dans la première zone réduite de Brillouin.

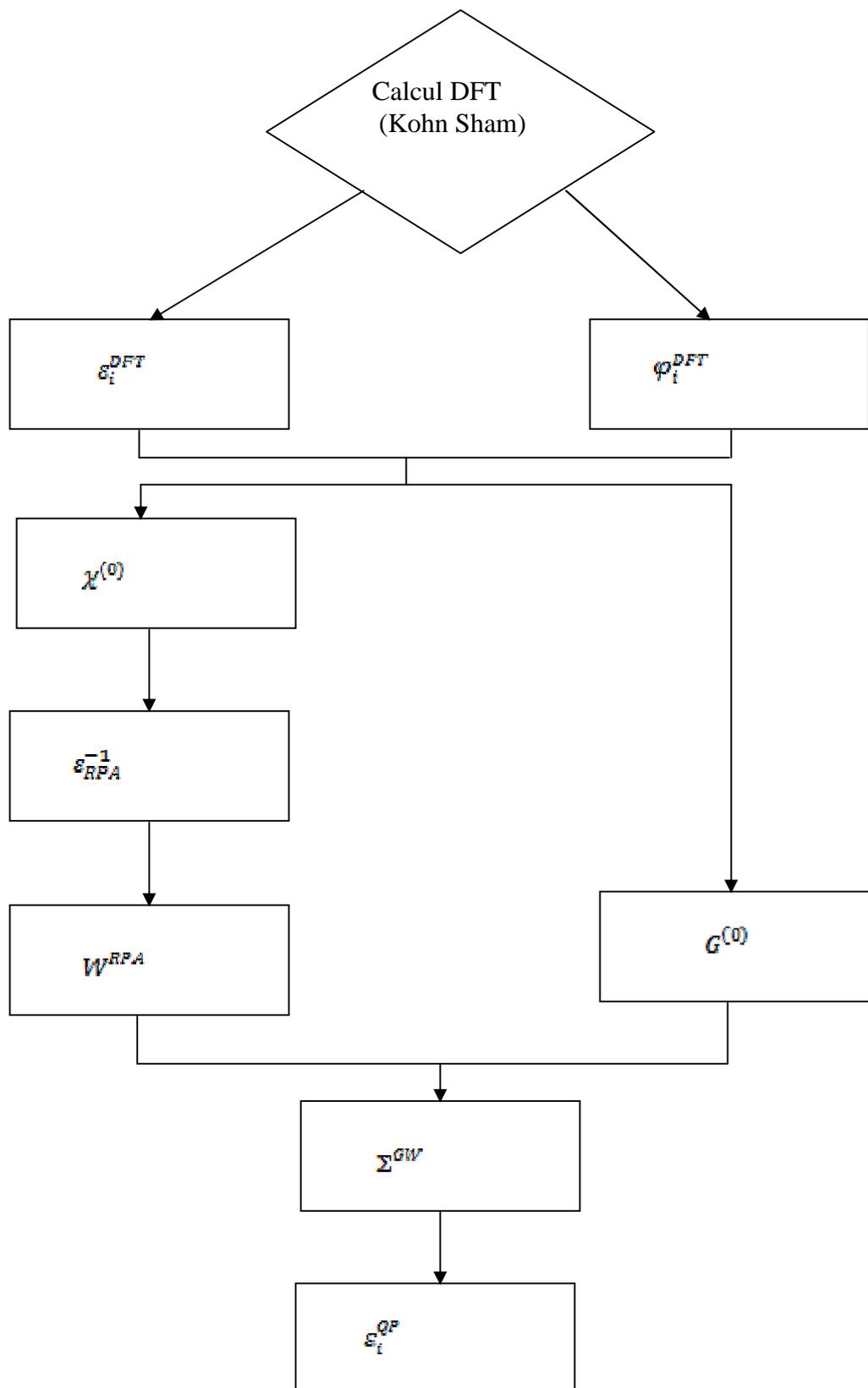


Figure V.8 Organigramme d'un calcul GW

Les valeurs des gaps d'énergie calculés par la méthode GW comparées avec les autres valeurs théoriques et expérimentales sont données dans le tableau V.6.

Composé		Méthode	Échange et corrélation XC	Gap d'énergie (eV)($\Gamma - X$)
BaS	Nos résultats	GW	LDA	3.74
			GGA	4.96
	Autres	DFT-LDA	LDA	1.92
			FP-LAPW [81]	LDA
		FP-LAPW [84]	GGA	2.26
			GGA	2.1
		TBLMTO [87]	LDA	2.3
		ASW [106]	LDA	2.1
		FP-LAPW [108]	GGA* -Perdew	2.33
			GGA* - Engel Vosko	2.87
		PWP [80]	GGA	2.17
		FP-LAPW [134]	LDA*	2.330
	Exp.			3.88 [107]
				3.9 [78]
	BaSe	Nos résultats	GW	LDA
GGA				4.27
Autres		DFT-LDA	LDA	1.74
			FP-LAPW [81]	LDA
		FP-LAPW [84]	GGA	2.04
			GGA	2.01
		TBLMTO [87]	LDA	2.01
		ASW [106]	LDA	1.8
		FP-LAPW [108]	GGA* -Perdew	2.08
			GGA* - Engel Vosko	2.61
		PWP [80]	GGA	2.02
		FP-LAPW [134]	LDA*	2.081
Exp.				3.58 [107]
				3.6 [78]
BaTe		Nos résultats	GW	LDA
	GGA			3.89
	Autres	DFT-LDA	LDA	1.36
			FP-LAPW [81]	LDA
		FP-LAPW [84]	GGA	1.68
			GGA	1.58
		TBLMTO [87]	LDA	1.58
		ASW [106]	LDA	1.4
		FP-LAPW [108]	GGA* -Perdew	1.60
			GGA* - Engel Vosko	2.15
		PWP [80]	GGA	1.65
		FP-LAPW [134]	LDA*	1.607
	Exp.			3.08 [107]
				3.4 [78]

Tableau V.6 Gaps d'énergie indirects (Γ -X) des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1.
* sans interaction spin-orbit

Nous constatons que nos gaps indirects $\Gamma - X$ calculés par la méthode GW-LDA, pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase NaCl, sont inférieurs à ceux calculés par la GW-GGA. Aussi les gaps calculés par la GW (pour les deux fonctionnelles) se rapprochent des valeurs expérimentales [107,78]. La GW-LDA sous-estime le gap par rapport aux valeurs expérimentales [107,78], par contre la GW-GGA sur-estime les gaps.

En conclusion, les gaps d'énergie calculés par la méthode GW sont proches aux valeurs expérimentales comparés à ceux obtenus dans le cadre de la DFT-LDA. Ceci nous permet de conclure que la GW améliore les gaps énergétiques.

V.I.7 Propriétés Optiques

V.I.7.1 Introduction

Les propriétés optiques des chalcogénures de Barium sont intéressantes à cause de leur large gap, ce qui permet la fabrication des composants électroniques tels que les LED et diodes laser (LD) émettant dans le bleu [75,159]. En général, les propriétés optiques d'un matériau solide peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ où deux types de transitions contribuent à la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$: les transitions interbandes et intrabandes. Les transitions interbandes sont classées en deux types, directs et indirects, alors que les transitions intrabandes sont importantes uniquement dans les métaux. La détermination de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ permet d'obtenir d'autres grandeurs optiques telles que : la fonction de perte d'énergie EELS, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$.

Pratiquement, un calcul des propriétés optiques avec le code ABINIT demande une grille dense de points k sur laquelle on fait l'intégration (un millier de points k), ce qui nécessite une très grande mémoire vive.

Pour cette raison, nous avons choisi le code DP (*Dielectric properties*) [138] pour calculer les propriétés optiques. Ce dernier comporte des modules pour déterminer toutes les fonctions optiques comme la fonction de perte d'énergie EELS, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$.

Dans une première étape, on fait un calcul de l'énergie totale dans le cadre de l'approximation GW-LDA avec le code ABINIT. . Ce calcul va générer tous les fonctions propres et les valeurs propres (KSS) nécessaires pour calculer la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

Pour cela et afin d'assurer une bonne convergence de l'énergie totale, nous avons utilisé un *Cut-Off* d'énergie de 30 Hartree et une grille de $10 \times 10 \times 10$ points k . Les fonctions propres et les valeurs propres (ε_i, φ_i) seront utiliser par le code DP [138] pour calculer la polarisabilité de la particule indépendante χ_0 dans l'approximation TD-LDA définie par l'équation (4.22).

V.I.7.2 La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est définie par l'équation (4.1), où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire.

La figure V.9 représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ calculée en utilisant le code DP en comparaison avec celle calculée par Pourghazi et al. [134] utilisant les relations de Kramers-Kronig [132] pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe respectivement. Un 'scissor' a été appliqué à nos courbes de la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ égale à la différence entre les gaps calculés dans la DFT-LDA et les gaps calculés par Pourghazi et al. [134] (0.41 eV, 0.34 eV et 0.24 eV pour BaS, BaSe et BaTe respectivement).

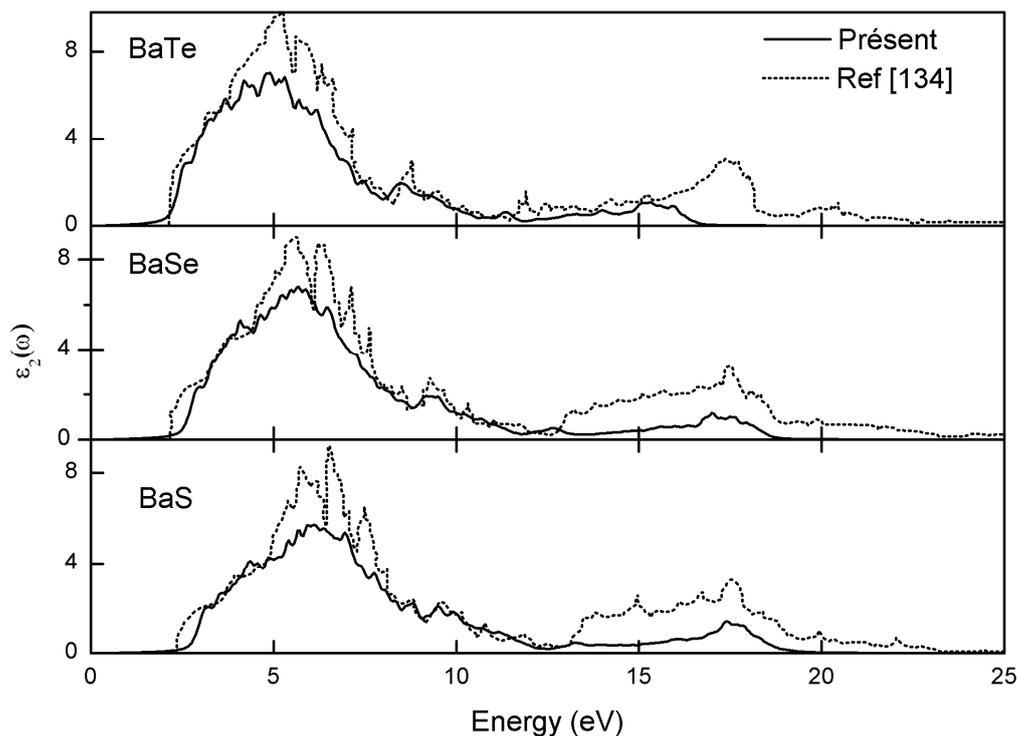


Figure V.9 La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés BaS, BaSe et BaTe

La forme générale de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est presque similaire pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe. Les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ se décalent vers les basses énergies dès qu'on passe de S à Te, une tendance

générale qu'on peut déduire à partir des structures de bandes de ces composés où $E_g(\text{BaS}) > E_g(\text{BaSe}) > E_g(\text{BaTe})$.

La première raie de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ correspond au gap indirecte $\Gamma - X$ par contre le reste des raies correspondent aux transitions électroniques interbandes. Les positions du premier pic correspondent aux énergies 2.8 eV, 2.62 eV et 2.35 eV pour BaS, BaSe et BaTe respectivement

Nos courbes présentant la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sont en bon accord sur un point de vue qualitatif avec celles obtenues par Pourghazi et Dadsetani [134]. Par contre les pics ne coïncident pas ni en position ni en amplitude. Pour juger leur validité, nos résultats doivent être comparés aux données expérimentales.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ des composés BaX (X=S,Se et Te) est représentée dans la figure V.10.

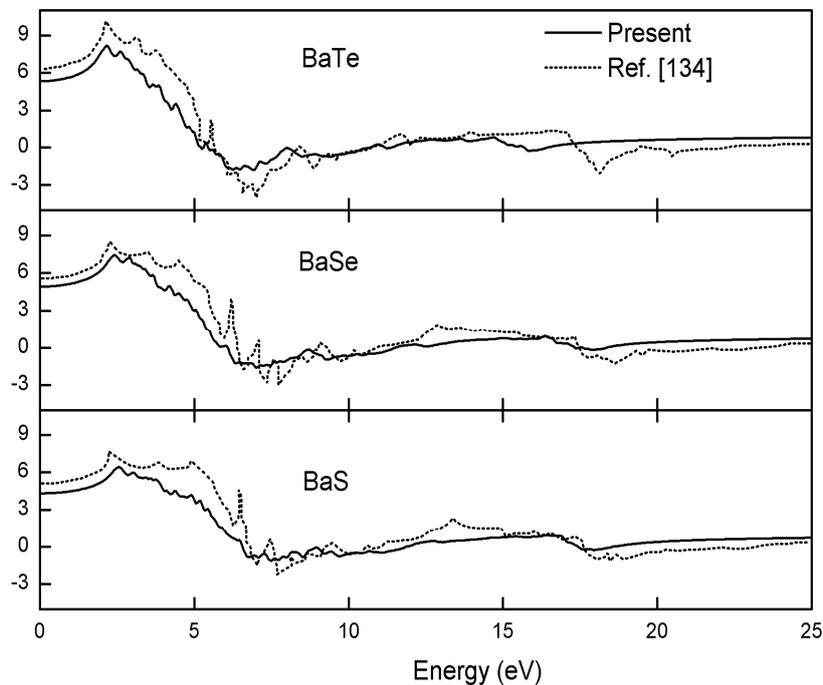


Figure V.10 La partie réelle de la fonction diélectrique des composés BaS, BaSe et BaTe

On remarque à partir de cette figure que les trois courbes de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ ont la même allure, mais elles sont décalées vers la droite (vers les basses énergies) dès qu'on passe de BaS à BaTe. Les caractéristiques principales de nos courbes sont des raies autour de la valeur 2,5 eV (i.e 2.91 eV, 2.74 eV et 2.39 eV pour BaS, BaSe et BaTe avec prise en compte des scissors égaux à 0.41, 0.34 et 0.24 eV respectivement) et un décroissement dans l'intervalle 2.5 à 7.5 eV où la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ devient négative et puis un minimum suivi par un accroissement vers zéro.

Notons que nos courbes diffèrent en amplitude et sont décalés par rapport aux courbes obtenus par Pourghazi et al. [134]

V.I.7.3 Le coefficient d'extinction $k(\omega)$

Les courbes de la figure V.11 nous montrent le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour BaS, BaSe et BaTe respectivement. Les maximums de $k(\omega)$ correspondent aux zéros de $\varepsilon_1(\omega)$.

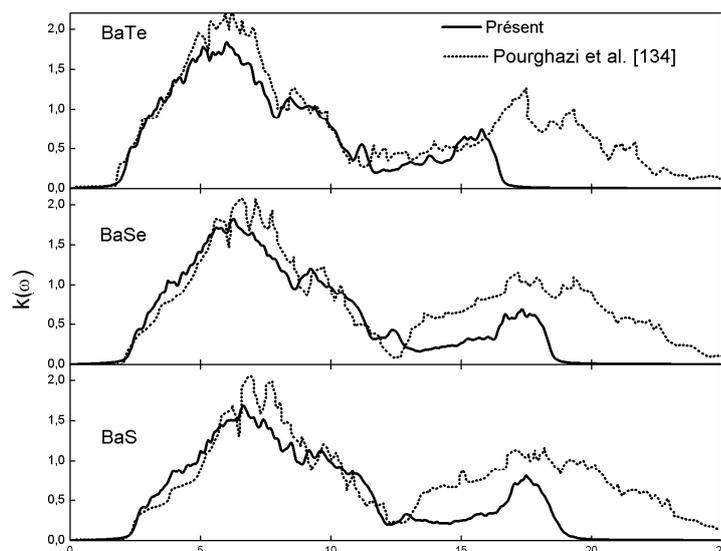


Figure V.11 Coefficient d'extinction $k(\omega)$ des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1

De cette figure, on remarque que les courbes des trois composés possèdent la même allure. De plus, on remarque la présence d'une vallée séparant deux régions du spectre représentant le coefficient d'extinction $k(\omega)$ avant et après la valeur 13 eV environ. Dans la région 0 à 13 eV, nos courbes du coefficient d'extinction $k(\omega)$ coïncident bien avec ceux calculés par Pourghazi et al. [134], ce qui n'est pas le cas dans la région où l'énergie d'excitation est supérieure à 13 eV.

V.I.7.4 La fonction de perte d'énergie EELS

La fonction de perte d'énergie EELS a été calculée dans l'approximation adiabatique de la densité locale (TD-LDA), dans l'intervalle énergétique 0 à 25 eV. Nos courbes (Fig. V.12) de la fonction de perte d'énergie EELS ne diffèrent pas beaucoup par rapport aux courbes obtenues par Pourghazi et al. [134] dans la région d'énergie 0 à 15 eV où on remarque la présence des pics de faible intensité, mais dans la région 15 eV à 25 eV les pics dominants ne coïncident pas et n'ont pas la même amplitude. Notre fonction de perte d'énergie EELS présente un pic intense (dominant) dans la région 15 à 20 eV correspondant aux énergies 18.75 eV, 18.40 eV et 16.5 eV pour BaS, BaSe et BaTe respectivement. Par contre, Pourghazi et Dadsetani [134] ont trouvé que les maxima de la fonction EELS correspondent aux énergies 23.17 eV, 22.99 eV et 22.08 eV pour BaS, BaSe et BaTe respectivement.

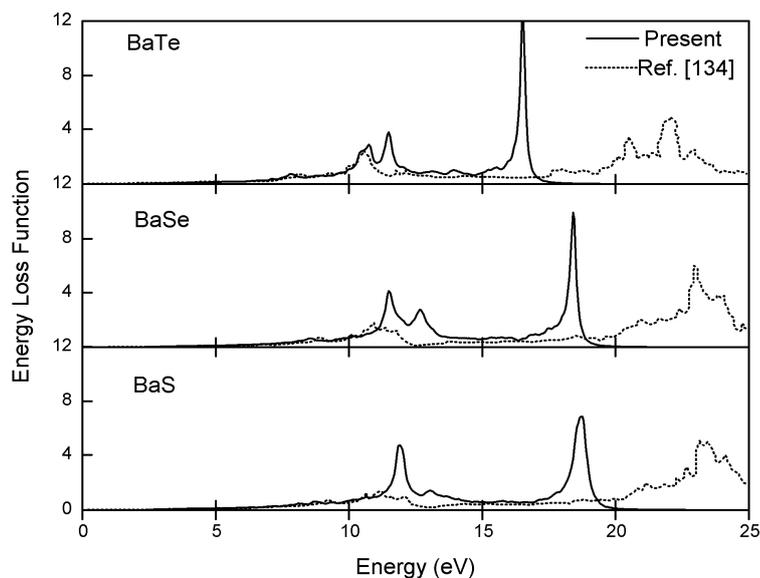


Figure V.12 Fonction de perte d'énergie (EELS) calculée pour BaS, BaSe et BaTe.

V.I.7.5 Indice de réfraction

Les courbes de la figure V.13 nous montrent la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence ω pour BaS, BaSe et BaTe dans la phase B1, respectivement.

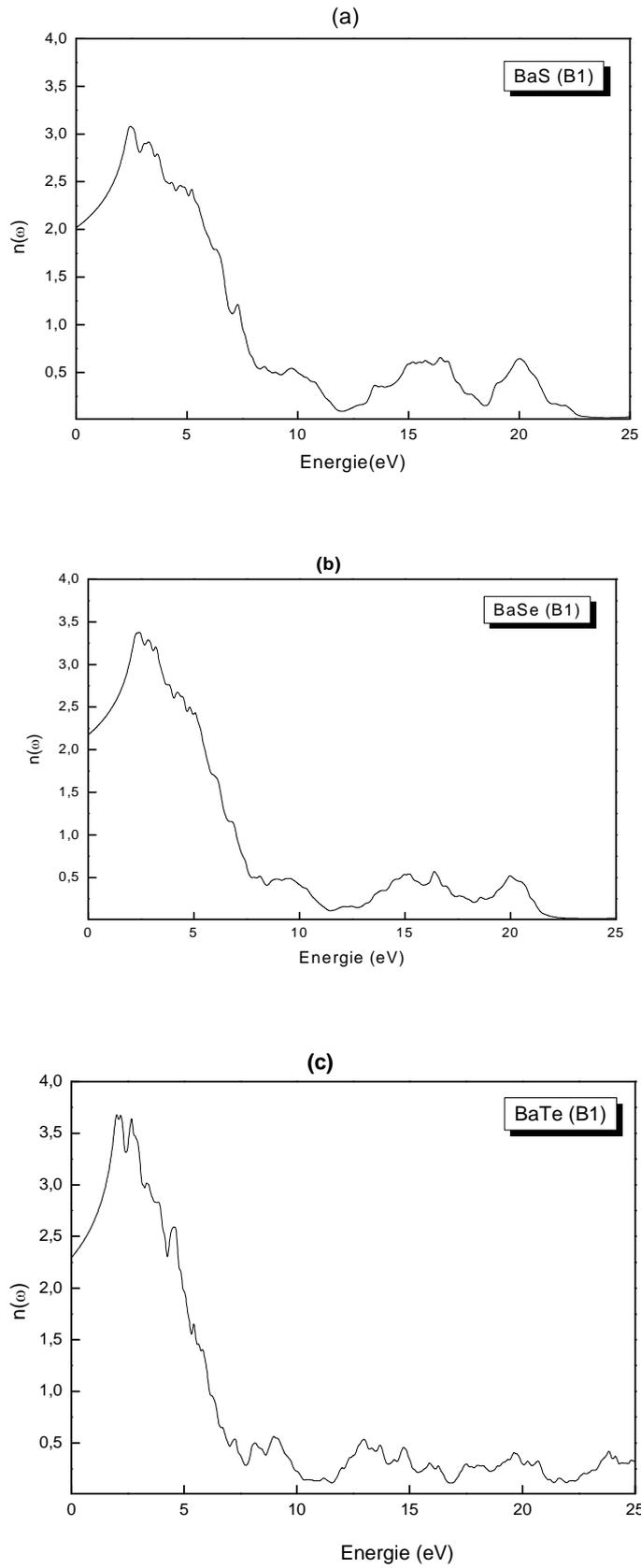


Figure V.13 *Indice de réfraction $n(\omega)$ des composés BaS, BaSe et BaTe*

Les trois courbes de l'indice de réfraction $n(\omega)$ présentent des pics dominants correspondant aux énergies égales à 2.49 eV, 2.39 eV et 2.17 eV pour BaS, BaSe et BaTe respectivement. Dans la région 10 eV à 25 eV l'indice de réfraction devient faible pour les trois composés.

Nous avons ensuite déduit les indices de réfraction $n(0)$ à partir de la figure V.13 et calculé ces indices en utilisant le code DP [138] et les relations empiriques de Moss [135], de Ravindra et al. [136] et de Herve et Vandamme [137]. Ces relations relient l'indice de réfraction n au gap d'énergie E_g pour une large gamme des semi-conducteurs :

- Formule de Moss [135] basée sur un modèle atomique :

$$E_g n^4 = k \quad (5.12)$$

Où : k est une constante égale à 108 eV [135]

- La relation empirique de Ravindra et al. [136] donnée par l'équation :

$$n = \alpha + \beta.E_g \quad (5.13)$$

Avec :

$$\alpha = 4.084 \text{ eV} \text{ et } \beta = -0.62 \text{ eV}$$

- La relation empirique de Herve et Vandamme [137] est donnée par l'équation:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (5.14)$$

Avec : $A = 13.6 \text{ eV}$ et $B = 3.4 \text{ eV}$

Notons que les gaps utilisés ici sont ceux calculés par la méthode GW dans les deux approches GGA et LDA. Aussi, dans ces relations empiriques, l'indice de réfraction est indépendant de la température et de l'énergie du photon incident.

Les valeurs des indices de réfraction n des composés BaS, BaSe et BaTe calculées par les relations empiriques [135-137] et par le code DP (approximation adiabatique TD-LDA) sont comparées avec les autres résultats théoriques dans le tableau V.7.

Composé		Méthode	n_1 (DP)	n_2 (Moss)	n_3 (Ravindra)	n_4 (H-V)	Autres (FP-LAPW)
<i>BaS</i>	Présent	GW-LDA	2.018	2.317	1.762	2.150	2.253 ^a
		GW-GGA		2.159	1.005	1.908	
		TD-LDA		2.637 ^a	2.701 ^a	2.614 ^a	
<i>BaSe</i>	Présent	GW-LDA	2.176	2.415	2.115	2.297	2.357 ^a
		GW-GGA		2.242	1.435	2.035	
		TD-LDA		2.703 ^a	2.831 ^a	2.701 ^a	
<i>BaTe</i>	Présent	GW-LDA	2.294	2.438	2.188	2.331	2.506 ^a
		GW-GGA		2.295	1.670	2.116	
		TD-LDA		2.844 ^a	3.060 ^a	2.872 ^a	

^a Ref. [101].

Tableau V. 7 Indice de réfraction statique $n(0)$ pour les composés BaX ($X=S, Se$ et Te).

On remarque que l'indice de réfraction n est plus important pour $BaTe$. Ceci est relié au fait que l'indice de réfraction n est inversement proportionnel au gap d'énergie. Les valeurs de l'indice de réfraction calculées par le code DP sont proches aux autres valeurs calculées empiriquement en exploitant les gaps calculés par les deux méthodes GW-LDA et GW-GGA. De même, Les valeurs de l'indice de réfraction des composés BaX ($X=S, Se$ et Te) calculées empiriquement par Drablia et al. [101] en utilisant la méthode FP-LAPW sont supérieures à nos calculs. Notons à la fin que dans la littérature, on ne trouve pas des valeurs expérimentales de l'indice de réfraction pour BaS , $BaSe$ et $BaTe$.

V.I.8 Propriétés diélectriques

Afin d'étudier le champ électrique macroscopique associé aux modes optiques longitudinaux et le comportement non analytique de la matrice dynamique au point Γ [125], nous avons calculé la constante diélectrique à haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ et le tenseur de la charge effective de Born Z^B pour chaque composé binaire BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases NaCl et CsCl.

La charge effective notée Z^B a été introduite par Born [133] en 1933, elle a été considérée pendant une longue période comme une quantité fondamentale qui contrôle l'interaction coulombienne à longue portée responsable de l'envergure (*Splitting*) entre les phonons optiques transversales et longitudinales [133].

Notons que dans notre calcul, la règle de sommation acoustique $\sum_s Z_s^B = 0$ est vérifiée avec une erreur de l'ordre de 10^{-5} , ce qui assure la convergence de nos calculs. Nos calculs, ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont regroupés dans le tableau V.8.

Composé	Structure	Z^B	$\varepsilon(\infty)$	
BaS	B1	Present (LDA)	1.39	5.13
		FP-LAPW (PBE) ^b	2.62	5.01
		FP-LAPW (Engel-Vosko) ^b		4.17
		TDDFT ^a		4.07
		exp. ^c		4.26
	B2	Present (LDA)	3.11	7.47
BaSe	B1	Present (LDA)	2.59	5.62
		FP-LAPW (PBE) ^b		5.54
		FP-LAPW (Engel-Vosko) ^b		4.55
		TDDFT ^a		4.50
		exp. ^c		4.48
	B2	Present (LDA)	3.05	7.78
BaTe	B1	Present (LDA)	2.58	6.40
		FP-LAPW (PBE) ^b		6.48
		FP-LAPW (Engel-Vosko) ^b		5.11
		TDDFT ^a		4.94
		exp. ^c		4.71
	B2	Present (LDA)	3.19	9.64

^a Ref. [126]. ^b Ref. [108]. ^c Ref. [124].

Tableau V.8 Charges effectives de Born Z^B et constantes diélectriques haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ pour les composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases B1 et B2 aux volumes d'équilibre.

On remarque du tableau V.8, que les valeurs de la constante diélectrique à haute fréquence $\epsilon(\infty)$ dans la phase NaCl (5.13, 5.62 et 6.40) sont supérieures aux valeurs expérimentales (4.26, 4.48 et 4.71) rapportées par Lines [124] pour BaS, BaSe et BaTe, respectivement. Elles sont aussi supérieures à celles données par F. Kootstra [126] qui a utilisé la méthode TDDFT et également supérieures aux valeurs rapportées par Dadsetani et al.[108] utilisant deux fonctionnelles GGA celle de Perdew [14] et Angel-Vosko [127].

La constante diélectrique augmente en passant à la phase CsCl. Notons que pour cette phase, il n'existe pas de travaux antérieurs. Nos résultats peuvent être considérés comme référence.

La charge effective Z^B pour la phase B2 est supérieure à celle de la phase B1 pour les trois composés BaS, BaSe et BaTe. Notons aussi, qu'il y a peu de travaux antérieurs sur la charge effective Z^B , Dadsetani et al.[108] ont fourni une valeur de 2.62 pour BaS qui est supérieure à notre valeur de 1.39.

Dans le but de voir l'effet de la pression sur la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B des composés BaX(X=S, Se et Te), dans les deux phases NaCl et CsCl ; nous avons calculé ces grandeurs dans l'intervalle de pression 0-10 GPa. Cette étude est montrée sur les figures V.14-16 .

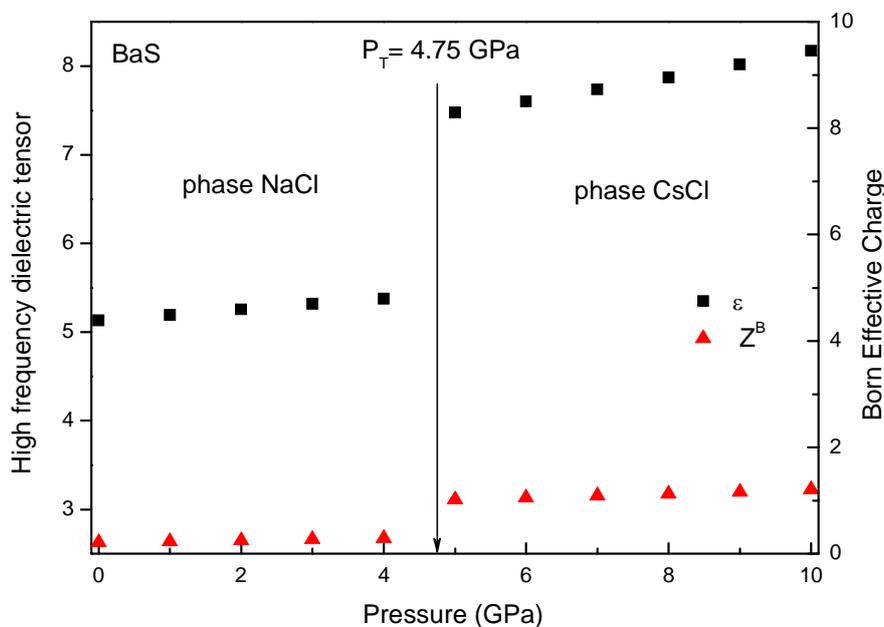


Figure V.14 Variation de la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B en fonction de la pression pour BaS

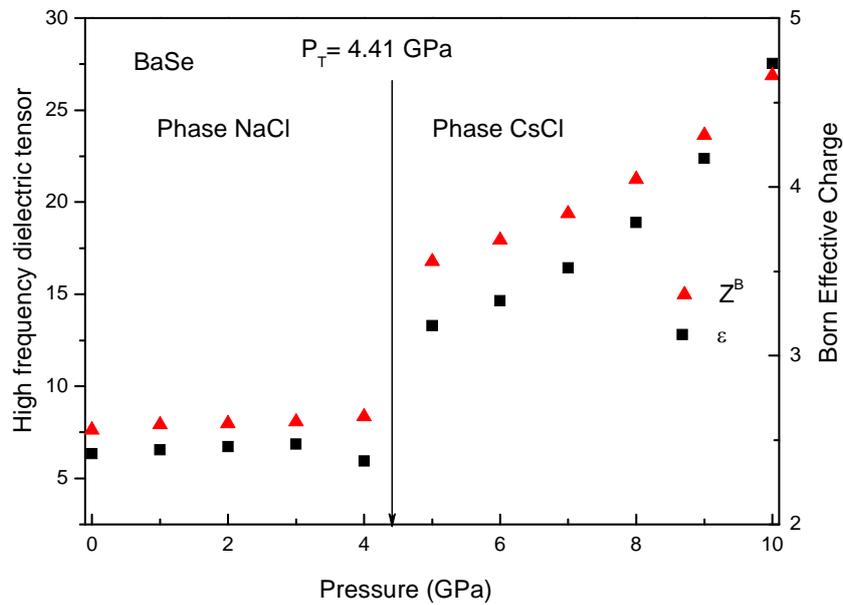


Figure V.15 Variation de la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B en fonction de la pression pour BaSe

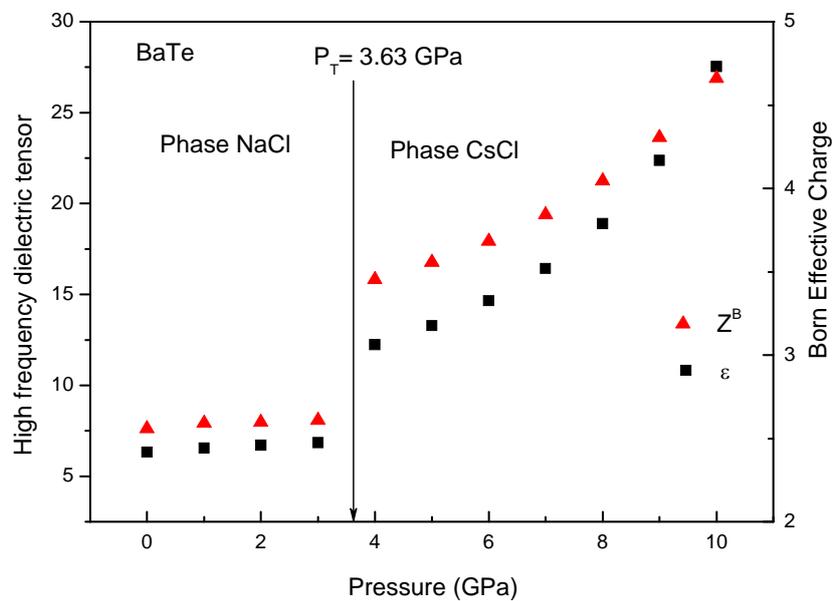


Figure V.16 Variation de la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B en fonction de la pression pour BaTe

A partir des figures précédentes (V.14-16), on remarque que dans la phase NaCl, la constante diélectrique haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B sont très peu sensibles à la pression. Dans la phase CsCl, la constante diélectrique haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ et la charge effective de Born Z^B augmentent de façon non linéaire avec la pression.

V.I.9 Propriétés vibrationnelles

Dans cette partie, on présente nos résultats des fréquences des phonons des composés binaires BaS, BaSe et BaTe aux différents points de haute symétrie Γ , X et L dans la phase NaCl (B1)

Dans cette phase, il existe six modes de vibrations des phonons: trois optiques et trois acoustiques. Les modes optiques sont constitués d'un mode transversal (TO) doublement dégénéré et un mode longitudinal (LO). Au point Γ (0, 0, 0) centre de la zone de Brillouin, les fréquences acoustiques ω_{TA}, ω_{LA} sont négligeables.

Les fréquences de vibration aux points de haute symétrie Γ , X et L des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase NaCl (B1) sont calculées à l'équilibre thermodynamique, et présentées dans le tableau V.9.

Mode du phonon	Ce travail		Autres [82]		Ce travail		Autres [82]	
	BaS		BaSe		BaTe			
TO (Γ)	150.934	182.057	111.108	134.934	99.621	116.458		
LO (Γ)	253.159	182.057	172.141	134.934	139.654	116.458		
TA (X)	63.325	62.631	53.0046	50.992	41.1480	39.286		
LA (X)	105.707	107.920	88.9114	86.910	65.0768	63.131		
TO (X)	161.148	187.293	116.9214	138.435	104.0101	118.459		
LO (X)	178.114	200.867	122.9123	144.272	108.5883	122.127		
TA (L)	77.794	89.711	76.6353	89.177	75.2558	82.808		
LA (L)	136.944	144.672	129.4961	138.302	100.3528	105.819		
TO (L)	173.390	198.200	108.4715	125.429	84.0029	93.413		
LO (L)	227.946	241.854	136.9042	147.006	117.8395	123.661		

Tableau V.9 Fréquences des phonons des composés BaS, BaSe et BaTe dans la phase NaCl aux points Γ , X et L (les fréquences sont en cm^{-1}).

Nos fréquences des phonons aux points de hautes symétries Γ , X et L pour les composés BaX (X=S, Se et Te) dans la phase NaCl, sont comparées celles calculées par E. Tuncel et al. [82].

Du tableau V.8, les fréquences acoustiques longitudinales (LA) et transversales (TA) aux points X et L sont plus ou moins comparées avec les valeurs rapportées par E. Tuncel et al. [82].

On pense que l'origine de cet écart est dû à la différence entre les méthodes utilisées puisque Tuncel et al. [82] ont fait leurs calculs à l'aide des codes SIESTA [110,111] et PHONON [112] alors que nos calculs sont faits dans le cadre de la DFPT [129-130].

Pour voir l'effet de pression sur les fréquences optiques (ω_{TO} , ω_{LO}) au point de haute symétrie Γ des composés BaS, BaSe et BaTe dans les deux phases B1 et B2, on calcule le paramètre du mode Grüneisen [131] γ_i . Ce paramètre décrit les propriétés anharmoniques des solides, et représente la dépendance en volume de la fréquence du phonon ω_i de la $i^{\text{ème}}$ mode [132]. Il est défini par la relation suivante :

$$\gamma_i = -\left(\frac{d\ln(\omega_i)}{d\ln(\Omega_i)}\right) \quad (5.15)$$

Où :

ω_i : La fréquence du mode i ; Ω : Volume de la maille élémentaire du cristal.

Le tableau V.10 montre les paramètres du mode Grüneisen γ_i calculés au point Γ pour les composés BaX (X=S, Se et Te) dans les deux phases (B1) et (B2).

Composé	structure	Paramètre en mode Grüneisen ($\text{cm}^{-1}/\text{Å}^3$) au point Γ	
BaS	B1	γ_{TO}	2.85
		γ_{LO}	2.67
	B2	γ_{TO}	3.37
		γ_{LO}	3.33
BaSe	B1	γ_{TO}	1.80
		γ_{LO}	1.03
	B2	γ_{TO}	2.58
		γ_{LO}	1.09
BaTe	B1	γ_{TO}	1.71
		γ_{LO}	1.06
	B2	γ_{TO}	2.30
		γ_{LO}	0.87

Tableau V.10 Paramètres en mode Grüneisen γ_i au point Γ pour BaS, BaSe et BaTe dans les phases B1 et B2.

Du tableau V.10, on remarque que les paramètres du mode Gruneisen sont positifs et que le paramètre du mode Grüneisen pour le mode optique transversal γ_{TO} est supérieur au paramètre du mode Grüneisen pour le mode optique longitudinal γ_{LO} ($\gamma_{TO} > \gamma_{LO}$).

Partie II : Alliage Ternaire BaS_xSe_{1-x}

V.II.1 Introduction

Les semi-conducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques et chimiques qui peuvent être modélisés en fonction de la composition et selon les nécessités de certaines applications [75]. Pour étudier les différentes propriétés physiques des alliages, plusieurs approches théoriques peuvent être utilisées tels que la méthode du cristal virtuel VCA [88,89], la méthode du potentiel cohérent (CPA) [119-121], la méthode quasi-aléatoire spéciale SQS [122, 123], et la méthode de la supercellule (SC). L'alliage BaS_xSe_{1-x} a été étudié récemment par Z. Feng et al. [100] et Drablia et al. [101], en utilisant la méthode de la supercellule associée à la méthode FP-LAPW. Ces travaux ont ciblé les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de l'alliage BaS_xSe_{1-x} . Par contre, et à notre connaissance, il n'y a pas de travaux sur les propriétés élastiques et dynamiques de l'alliage BaS_xSe_{1-x} .

Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes VCA et SC pour étudier quelques propriétés de l'alliage ternaire BaS_xSe_{1-x} . La VCA est connue d'être une méthode simple et efficace pour le traitement des alliages [93]. Elle a été utilisée avec succès pour le traitement des différents systèmes, généralement dans quelques matériaux semiconducteurs, supraconducteurs et ferromagnétiques [94-99]. Pour vérifier la fiabilité de la VCA, les calculs sont par la suite confrontés aux calculs faits par la méthode SC.

V.II.2 Méthodes de calcul

V.II.2.1 Approximation du Cristal Virtuel (VCA)

En général, pour un semiconducteur ternaire $A_xB_{1-x}C$ composé de molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction molaire $(1-x)$. La propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ces composés binaires AC et BC, selon la loi de Vegard [92].

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$F_{moy}(x) = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (5.16)$$

Dans notre calcul et pour une composition x, le pseudo-potential de l'alliage BaS_xSe_{1-x} est donné en fonction du potentiel V de chaque élément par :

$$V_{VCA} = xV_S + (1-x)V_{Se} \quad (5.17)$$

V.II.2.2 La Supercellule

Dans cette partie, nous avons modélisé l'alliage dans certaines compositions sélectionnées ($x=0$, $x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$ et $x=1$) avec des structures ordonnées décrites en terme des supercellules répétées d'une façon périodique avec huit atomes dans la maille élémentaire, pour les différentes compositions (x). Les positions des atomes de l'alliage BaS_xSe_{1-x} sont données dans le tableau V.11.

Composition (x)	Atome	Positions des atomes
0	Ba	(0 0 0)
	Se	(1/2 1/2 1/2)
0,25	Ba	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	S	(0 0 1/2)
	Se	(1/2 1/2 1/2), (1/2 0 0), (0 1/2 0)
0,5	Ba	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	S	(0 1/2 0), (0 0 1/2)
	Se	(1/2 1/2 1/2), (1/2 0 0)
0,75	Ba	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	S	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)
	Se	(1/2 1/2 1/2)
1	Ba	(0 0 0)
	S	(1/2 1/2 1/2)

Tableau V.11 Positions des atomes constituant la supercellule de l'alliage BaS_xSe_{1-x}

V.II.3 Détails de calcul

Nous avons étudié certaines propriétés physiques de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ dans la structure rocksalt en utilisant pour l'énergie d'échange et de corrélation les méthodes GGA et LDA dans le cadre de VCA. Alors que dans l'approche SC, nous avons utilisé la méthode GGA uniquement.

Pour assurer la convergence de l'énergie totale du système pour l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ avec une erreur de l'ordre de 10^{-4} Hartree, l'énergie de coupure choisie est 60 Hartree et l'intégration sur la zone de Brillouin est remplacée par une sommation sur 28 points \mathbf{k} spéciaux réguliers de Monkhorst et Pack [24].

Le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof pour GGA [14] et celle de Ceperley-Adler pour la LDA [76], respectivement. Pour générer les pseudopotentiels norme-conservée, nous avons utilisé les pseudopotentiels de Trouliers-Martins [34] pour la GGA et les pseudopotentiels de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) [43] pour la LDA respectivement.

V.II.4 Propriétés structurales de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$

Pour chaque composition, les énergies totales ont été calculées en fonction du volume de la maille élémentaire et tracées moyennant l'équation d'état de Murnaghan [77] afin de trouver la constante de réseau et le module de compressibilité pour l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ pour les concentrations $x=0$, $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$ et $x=1$.

Le tableau V.12 présente le paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de rigidité B_0 des alliages ternaires $\text{BaS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$, $\text{BaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ et $\text{BaS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$. Notons que, pour les compositions extrêmes ($x=0$ et 1), les résultats sont identiques pour les composés binaires BaSe et BaS, respectivement.

	Constante de réseau a_0 (Å)				Module de rigidité B_0 (GPa)			
	Ce travail		Exp.	Autres.	Ce travail		Exp.	Autres.
	VCA				SC			
	GGA	LDA	GGA		GGA	LDA	GGA	
0			6.59 ^d	6.721 ^{h*} , 6.696 ^{i*}			43.4±2.6 ^d	36.31 ^{h*} , 36.36 ^{i*}
0.25	6.673	6.439	6.671	6.60 ^j , 6.632 ^{f*} , 6.584 ^{e*}	37.86	45.14	37.75	36.58 ^j , 34.88 ^{f*}
0.5	6.621	6.390	6.617	6.55 ^j , 6.559 ^{f*}	39.47	46.56	39.24	37.77 ^j , 36.48 ^{f*}
0.75	6.566	6.335	6.563	6.49 ^j , 6.496 ^{f*} , 6.46 ^{e*}	41.19	48.33	40.89	39.31 ^j , 37.80 ^{f*}
1			6.39 ^c	6.506 ^{h*} , 6.469 ^{i*}			39.42 ^c	42.59 ^{h*} , 42.36 ^{i*}

^c Ref. [78] , ^d Ref. [79], ^e Ref. [80] , ^f Ref. [100], ^j Ref. [101], ^hRef. [103], ⁱRef. [81].* résultats obtenus avec la méthode GGA.

Tableau V.12 Valeurs de la constante de maille a_0 et du module de rigidité B_0 de l'alliage BaS_xSe_{1-x} dans les approches VCA et SC.

La lecture du tableau présenté ci-dessus, nous permet de poser les constatations suivantes :

- Le paramètre de maille a_0 de l'alliage BaS_xSe_{1-x} ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) calculé avec la méthode VCA (approximation GGA) est en excellent accord avec celui obtenu par la méthode SC (approximation GGA).

- Lorsque la concentration du soufre (x) augmente, le paramètre de maille a_0 calculé par la VCA ou la super cellule diminue (dans les deux approches LDA ou GGA) alors que le cas contraire est observé pour le module de rigidité B_0 (croissance en fonction de la concentration x).

- Pour le module de compressibilité B_0 , on remarque un très bon accord entre nos résultats obtenus par les deux méthodes VCA et SC dans l'approche GGA.

- La LDA surestime le module de rigidité B_0 et sous estime le paramètre de maille à l'équilibre a_0 contrairement à l'approximation GGA.

- Nos valeurs du paramètre de maille a_0 calculées par la VCA et/ou la SC sont en accord agréable avec les résultats théoriques de Z. Feng et al. [100], S. Drablia et al. [101] et G. Q. Lin et al [80].

Les figures V.17, V.18 montrent la dépendance en composition (x) du paramètre de maille a_0 et du module de compressibilité B_0 de l'alliage BaS_xSe_{1-x} respectivement calculés par les méthodes VCA et SC.

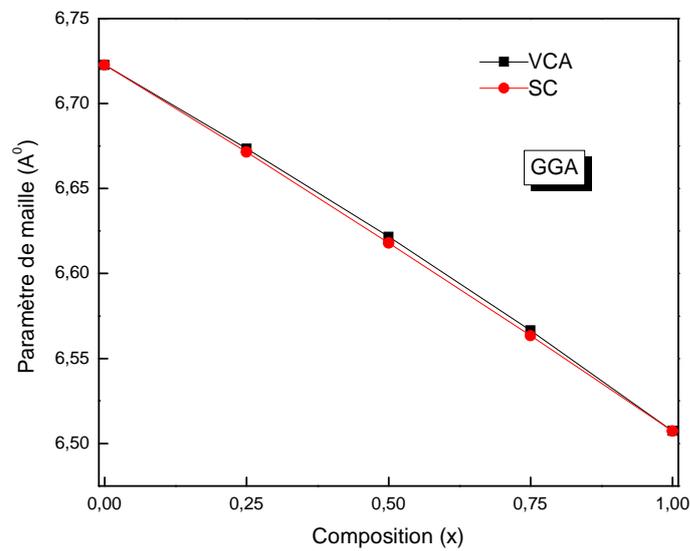


Figure V.17 Dépendance en composition du paramètre de la maille (a_0) de l'alliage BaS_xSe_{1-x} dans les approches VCA et SC

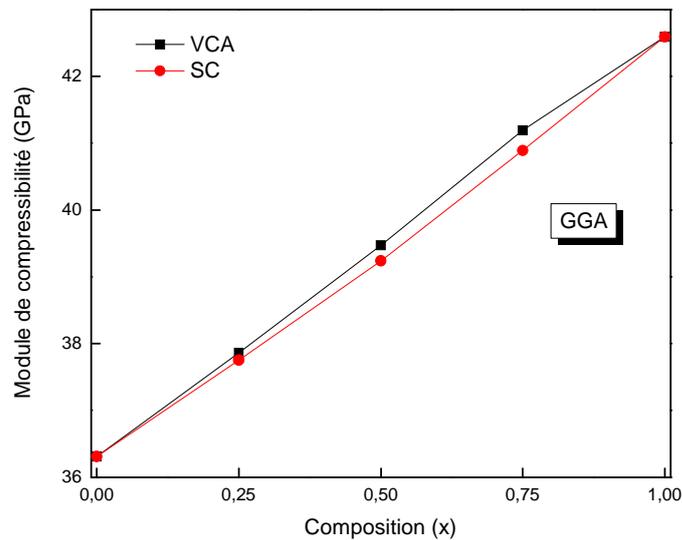


Figure V.18 Dépendance en composition du module de compressibilité (B_0) de l'alliage BaS_xSe_{1-x} dans les approches VCA et SC

V.II.5 Propriétés élastiques de l'alliage BaS_xSe_{1-x}

Pour explorer l'effet de désordre compositionnel sur la stabilité de l'alliage BaS_xSe_{1-x} , nous avons calculé les constantes élastiques de l'alliage BaS_xSe_{1-x} pour différentes concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.57$ et 1.0).

Nos calculs sont faits dans le cadre des méthodes VCA et SC. Pour cette dernière méthode, on note que pour $x=0.5$ la symétrie cubique est brisée, et donc le calcul des constantes élastiques se fait à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} C_{11} &= 1/3(C'_{11} + C'_{12} + C'_{33}) \\ C_{12} &= 1/3(C'_{11} + C'_{23} + C'_{13}) \\ C_{44} &= 1/3(C'_{44} + C'_{55} + C'_{66}) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques sont rapportées dans le tableau V.13.

x	C ₁₁ (GPa)		Autres	C ₁₂ (GPa)		Autres	C ₄₄ (GPa)		Autres
	VCA	SC		VCA	SC		VCA	SC	
0			105.67 ^{a*} , 103.19 ^b			14.15 ^{a*} , 21.87 ^b			15.25 ^{a*} , 30.14 ^b
0.25	106.90	106.88		14.90	14.82		16.28	16.17	
0.50	109.28	109.75		15.67	15.88		16.79	16.97	
0.75	112.18	112.72		16.75	16.93		17.50	17.63	
1			115.78 ^{a*} , 107.48 ^b			18.15 ^{a*} , 24.83 ^b			18.38 ^{a*} , 30.26 ^b

^aRef.[103], ^bRef.[82] . * résultats obtenus avec la méthode LDA.

Tableau V.13 Constantes élastiques de l'alliage BaS_xSe_{1-x} calculées par les méthodes VCA et SC au volume d'équilibre

D'après le tableau V.13, on constate qu'il y'a de très bon accord entre nos résultats calculés par la VCA et par la méthode SC pour les différentes compositions $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 .

Les critères de stabilité mécaniques de l'alliage BaS_xSe_{1-x} (équations 5.5-5.7) sont vérifiés pour toutes les concentrations (x) ce qui nous permet de conclure que l'alliage ternaire est élastiquement stable.

Notons qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux et théoriques pour les constantes élastiques de l'alliage ternaire $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ afin de faire la comparaison, d'où nos résultats sont des prédictions et peuvent servir comme référence.

La figure V.19 montre la variation des constantes élastiques en fonction de la concentration (x) pour l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ dans la phase NaCl en utilisant les deux méthodes VCA et SC.

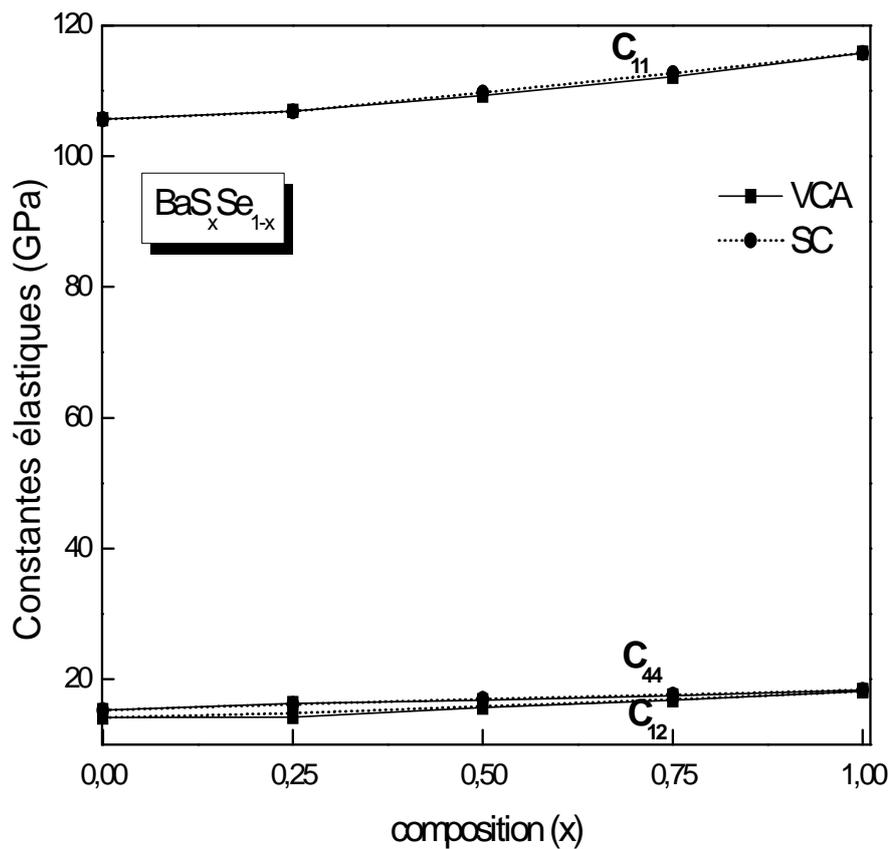


Figure V.19 Dépendance en composition des constantes élastiques de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$.

On remarque, d'après la figure V.19 que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de l'alliage ternaire $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ augmentent linéairement avec la concentration et cela pour les deux méthodes VCA et SC.

V.II.6 Propriétés diélectriques de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$

Pour les propriétés diélectriques et dynamiques (par la suite) de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$, on se contente d'utiliser uniquement la méthode du cristal virtuel VCA car la comparaison entre les deux méthodes est impossible. Avec la méthode SC, la maille contient huit atomes d'où le nombre de mode est 24 (8×3 modes) alors que pour la VCA, il y'a que 6 modes (2×3).

Rappelons que la règle de sommation acoustique a été respectée :

$$\sum Z^B = 0 \quad (5.19)$$

Pour différentes concentrations (x), nous avons calculé au point Γ (centre de la zone de Brillouin) la charge effective de Born Z^B , la charge effective écrantée $Z^* = \frac{Z^B}{\sqrt{\varepsilon(0)}}$ et la constante diélectrique à haute fréquence $\varepsilon(\infty)$.

La constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ se calcule à partir de la relation de Lydanne-Sachs-Teller [102] qui décrit la relation entre les fréquences mesurées et la réponse diélectrique suivant l'équation :

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \left(\frac{\omega_L}{\omega_T}\right)^2 \quad (5.20)$$

Cette relation décrit aussi l'effet de la polarisation électrostatique c'est à dire l'interaction dipôle-dipôle.

Nos valeurs de la charge effective de Born Z^B , la charge effective écrantée Z^* , la constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ et la constante diélectrique haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ de l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ sont rapportées dans le tableau V.14.

		Z^B	Z^*	$\epsilon(\infty)$	$\epsilon(0)$
BaSe	Précédent ^d (LDA)	2.598	1.095	5.623	13.496
	Exp.			4.48 ^a	
	Autres			4.55 ^b , 4.50 ^c	
BaS _{0.25} Se _{0.75}	Présent (LDA)	2.603	1.106	5.537	13.607
BaS _{0.5} Se _{0.5}	Présent (LDA)	2.609	1.120	5.424	13.791
BaS _{0.75} Se _{0.25}	Présent (LDA)	2.616	1.137	5.290	14.030
BaS	Précédent ^d (LDA)	2.627	1.159	5.132	14.437
	Exp.			4.26 ^a	
	Autres	2.62 ^b		5.01 ^b , 4.07 ^c	

^a Ref. [124], ^b Ref. [108], ^c Ref. [126], ^d Ref. [103]

Tableau V.14 Variation des constantes diélectriques : haute fréquence et statique ($\epsilon(\infty)$ et $\epsilon(0)$), la charge effective de Born Z^B et la charge effective écrantée Z^* de l'alliage BaS_xSe_{1-x} en fonction de la concentration du soufre (x)

D'après le tableau V.14, la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ pour les composés binaires BaS et Base est en bon accord avec les résultats théoriques (Refs. [108] et [126]), alors qu'elle est supérieure aux valeurs expérimentales. Pour les différentes concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75), on note l'absence de travaux antérieurs concernant la charge effective de Born Z^B , la charge effective écrantée Z^* , la constante diélectrique $\epsilon(0)$ et la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} . Nos résultats serviront de référence.

La dépendance en composition de la charge effective de Born Z^B et la charge effective écrantée Z^* , la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon(\infty)$ pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} dans la structure NaCl sont tracées dans les figures V.20 et V.21 respectivement.

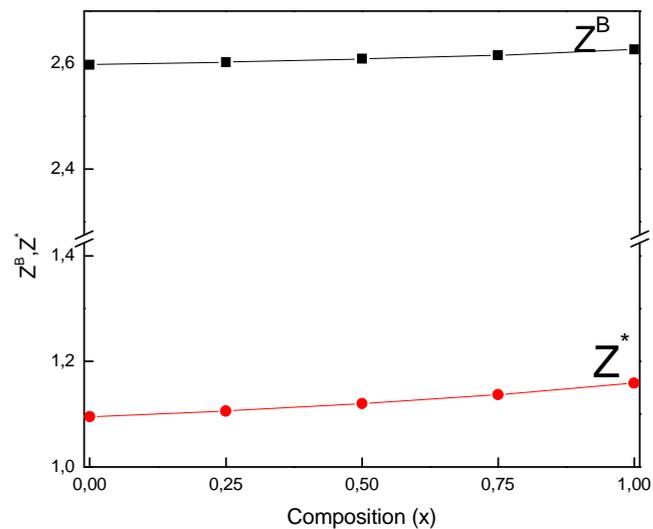


Figure V.20 Dépendance en composition de la Charge effective de Born Z^B et la charge effective écrantée Z^* de l'alliage BaS_xSe_{1-x} .

D'après la figure V.20, la charge effective de Born Z^B et la charge effective écrantée Z^* augmentent faiblement avec la composition (x). Elles sont tracées selon les équations suivantes :

$$Z^B = 2.59 + 0.013X + 0.014X^2 \quad (5.21)$$

$$Z = 1.09 + 0.035X + 0.028X^2 \quad (5.22)$$

La figure V.21 nous montre la dépendance en composition (x) des constantes diélectriques statique $\epsilon(0)$ et dynamique $\epsilon(\infty)$ de l'alliage ternaire BaS_xSe_{1-x} .

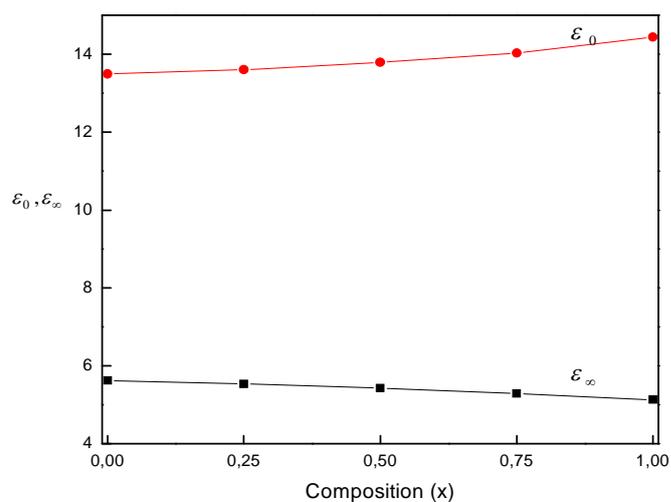


Figure V.21 Dépendance en composition des constantes diélectriques hautes fréquences et statique ($\epsilon(\infty)$ et $\epsilon(0)$) de l'alliage ternaire BaS_xSe_{1-x} .

D'après la figure V.21, la constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ croit avec la concentration (x) du soufre dans l'alliage $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ alors que la constante diélectrique dynamique haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ diminue.

Les constantes diélectrique statique $\varepsilon(0)$ et dynamique haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ peuvent être exprimées en fonction de la concentration (x) selon les équations suivantes :

$$\varepsilon(0) = 13.5 + 0.18X + 0.74X^2 \quad (5.23)$$

$$\varepsilon(\infty) = 5.62 - 0.3X - 0.18X^2 \quad (5.24)$$

V.II.7 Propriétés vibrationnelles de l'alliage BaS_xSe_{1-x}

Nos calculs des propriétés vibrationnelles de l'alliage BaS_xSe_{1-x} ont été faits dans le cadre de la théorie DFPT [129, 130] et dans l'approche VCA seulement. Nous avons calculé les fréquences des phonons (acoustiques et optiques) de quelques points de haute symétrie i.e. $\Gamma(0\ 0\ 0)$, $X(0,1,0, 0,0)$ et $L(0,5, 0,5, 0,5)$ pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} dans la phase NaCl et en fonction de la concentration du soufre ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

Au point Γ et pour les structures cubiques, les fréquences acoustiques ω_{TA} et ω_{LA} sont négligées (proches de zéro) ce qui n'est pas le cas dans les autres points (X et L) où les fréquences acoustiques ne peuvent pas être négligées.

Le tableau V.15 regroupe les fréquences de phonons de l'alliage BaS_xSe_{1-x} pour différentes concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) calculées aux points de hautes symétries Γ , X et L .

x		ω_{TO}		ω_{LO}		ω_{TA}		ω_{LA}		ω_{TO}		ω_{LO}	
		Γ	Γ	X	L	X	L	X	L	X	L	X	L
0	Précédent ^b	111.11	172.14	53.00	76.90	88.91	108.81	116.92	129.75	122.91	137.14		
	Autres ^a	134.93	134.93	50.99	89.17	86.91	138.30	138.43	125.42	144.27	147.00		
0.25	Présent	117.11	183.60	54.97	77.08	92.90	118.26	122.73	131.11	130.19	150.15		
0.5	Présent	124.55	198.61	57.49	77.26	97.18	130.55	130.68	132.73	139.89	167.30		
0.75	Présent	135.12	220.06	60.20	77.50	101.43	134.68	142.19	147.60	154.55	191.30		
1	Précédent ^b	150.93	253.16	63.32	77.79	105.70	136.94	161.14	173.39	178.11	227.94		
	Autres ^a	182.05	182.05	62.63	89.71	107.92	144.67	187.29	198.20	200.86	241.85		

Tableau V.15 Fréquences de phonons des composés binaires BaS , $BaSe$ et leur alliage BaS_xSe_{1-x} en fonction de la concentration du soufre (x) aux points de haute symétrie Γ , X et L

^a Ref. [82], ^b Ref. [103]

Notons encore une fois, l'absence des données expérimentales ou théoriques pour les fréquences des phonons pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} afin que nous puissions comparer nos résultats. Donc nos résultats peuvent servir de référence.

La figure V.22 montre la dépendance en composition x des fréquences optiques longitudinales et transversales (ω_{TO} , ω_{LO}) de l'alliage BaS_xSe_{1-x} au centre de la zone de Brillouin Γ .

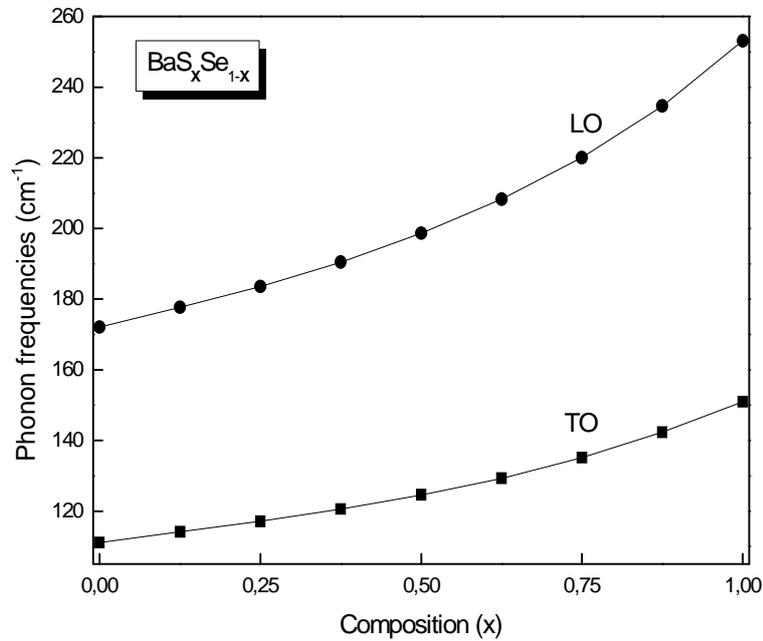


Figure V.22 Dépendance en composition des fréquences optiques des phonons de l'alliage BaS_xSe_{1-x} au point Γ .

On remarque qu'au point Γ , les fréquences optiques (longitudinales ω_{LO} et transversales ω_{TO}) augmentent avec la concentration du soufre pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} .

La variation des fréquences optiques des phonons au point Γ est donnée par les équations suivantes :

$$\omega_{TO} = 111.80 + 12.42X + 26.05X^2 \quad (5.25)$$

$$\omega_{LO} = 173.46 + 21.74X + 56.37X^2 \quad (5.26)$$

La figure V.23 présente les fréquences acoustiques et optiques des phonons au point X pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} .

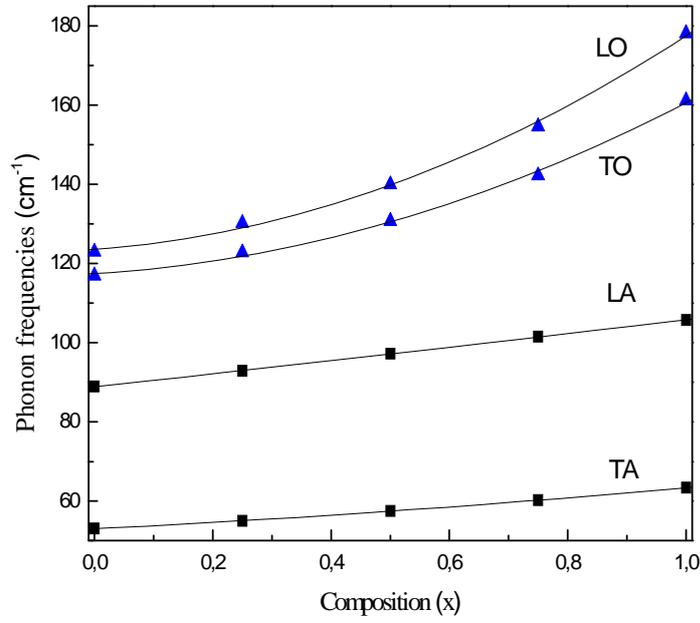


Figure V.23 Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage BaS_xSe_{1-x} au point de haute symétrie X .

D'après la figure V.23, On remarque que les fréquences optiques ω_{TO} et ω_{LO} augmentent quadratiquement avec la composition (x) alors que les fréquences acoustiques ω_{TA} et ω_{LA} augmentent linéairement.

Ces fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage BaS_xSe_{1-x} au point X sont tracées selon les équations suivantes :

$$\omega_{TO} = 117.41 + 9.06X + 34.10X^2 \quad (5.27)$$

$$\omega_{LO} = 123.54 + 11.03X + 42.86X^2 \quad (5.28)$$

$$\omega_{TA} = 10.35X + 52.64 \quad (5.29)$$

$$\omega_{LA} = 16.85X + 88.80 \quad (5.30)$$

La figure V.24 présente les fréquences acoustiques et optiques des phonons aux point L pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} .

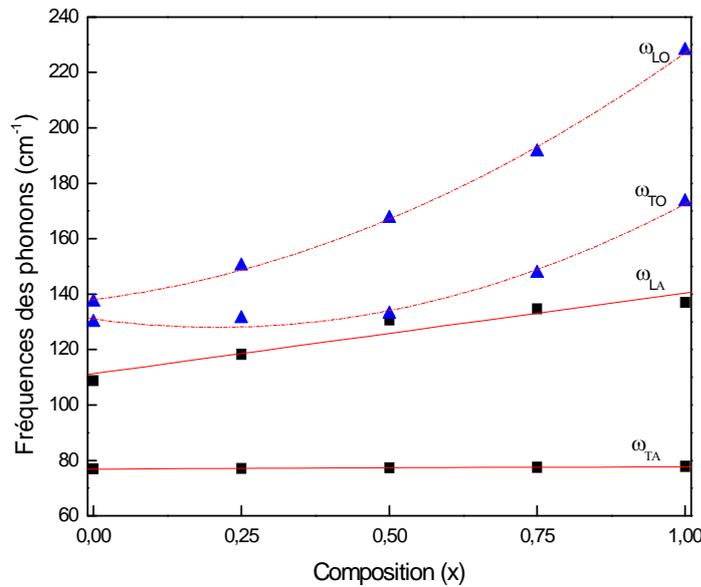


Figure V.24 Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} au point L. (Les lignes continues indiquent le fit linéaire des branches acoustiques. Les lignes pointillées représentent le fit polynomiale des branches optiques).

À partir de la figure (V.24), on constate que les fréquences optiques (longitudinales LO et transversales TO) des phonons de l'alliage BaS_xSe_{1-x} augmentent quadratiquement avec la composition (x), tandis que les fréquences acoustiques ω_{TA} et ω_{LA} augmentent linéairement.

Ces fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage BaS_xSe_{1-x} au point L sont « fittées » selon les équations suivantes :

$$\omega_{TO} = 131.03 - 29.45X + 70.95X^2 \quad (5.31)$$

$$\omega_{LO} = 137.95 + 27.26X + 61.84X^2 \quad (5.32)$$

$$\omega_{TA} = 0.88X + 76.89 \quad (5.33)$$

$$\omega_{LA} = 29.07X + 111.31 \quad (5.34)$$

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et vibrationnelles des composés BaX (X=S, Se et Te) et leur alliage BaS_xSe_{1-x} . L'effet de la pression sur les propriétés déjà citées a également été étudié. Pour l'alliage BaS_xSe_{1-x} , l'effet de la composition sur les propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles a été étudié.

- ✓ Les résultats du paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0 sont en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux.
- ✓ Sous l'effet de la pression, nos composés se transforment à la phase CsCl (B2) avant la métallisation. La méthode GGA donne des valeurs de pression de transition proche aux valeurs expérimentales mieux que la LDA.
- ✓ Les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les composés BaX (X=S, Se et Te) à l'équilibre et dans les deux phases (B₁ et B₂) sont acceptables comparées avec les autres résultats théoriques.
- ✓ Le comportement élastique de ses composés BaX (X=S, Se et Te) avec la pression est linéaire. Nos composés sont élastiquement stables.
- ✓ L'étude des propriétés électroniques de BaS, BaSe et BaTe nous a conduit de conclure que ces semi-conducteurs sont à gap indirect $\Gamma - X$. On a trouvé que nos valeurs des gaps calculés à partir de la structure de bandes de Kohn-Sham sont en accord avec les autres gaps calculés théoriquement. Le désaccord avec les valeurs expérimentales est évident.
- ✓ Les valeurs des gaps électroniques des composés BaX (X=S, Se et Te) obtenues par la méthode GW sont plus proches aux valeurs expérimentales mieux que celles obtenues par la DFT-LDA, ce qui rend la méthode GW une bonne méthode pour le calcul des gaps électroniques.
- ✓ Pour la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ présentent des courbes qui se caractérisent par des raies dominantes qui correspondent aux transitions électroniques entre les bandes.

- ✓ Nos courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sont en bon accord sur un point de vue qualitatif avec les autres résultats théoriques. Par contre les pics ne coïncident pas ni en position ni en amplitude. Pour juger leur validité, nos résultats doivent être comparés aux données expérimentales.
- ✓ Nos résultats de la constante diélectrique haute fréquence ε_∞ sont peu élevés comparativement avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. En outre, la constante diélectrique ε_∞ est inversement proportionnelle avec le gap électronique du semi-conducteur étudié c'est-à-dire plus le gap électronique est grand plus la constante diélectrique est petite.
- ✓ La variation de la densité de charge de Born Z^B et la constante diélectrique ε_∞ en fonction de la pression est monotone et cette variation est plus rapide dans la phase B_2 que dans la phase B_1 .
- ✓ L'étude des propriétés vibrationnelles de ces composés à pression nulle et sous pression hydrostatique a été faite dans le cadre de la DFPT. Les fréquences associées aux modes de vibration ont été calculées aux points de haute symétrie Γ , L et X. Au point Γ , nous avons calculé le paramètre de Gruneisen γ_i pour voir l'effet de pression sur les fréquences de phonons dans ces composés. Nos résultats montrent que ce paramètre pour le mode optique transversale γ_{TO} est positive et supérieure à γ_{LO} pour le mode longitudinale.
- ✓ Pour l'alliage ternaire BaS_xSe_{1-x} , nous avons utilisé deux méthodes distinctes : la méthode du cristal virtuel VCA et la supercellule.
- ✓ Un excellent accord a été remarqué entre nos valeurs du paramètre de maille a_0 et du module de compressibilité B_0 calculés avec les méthodes VCA et la supercellule.
- ✓ Même remarque, pour les constantes élastiques et avec différentes concentrations (x) les deux méthodes citées précédemment donnent des résultats en excellent accord. La variation des constantes élastiques est linéaire en fonction de la concentration du soufre (x). L'alliage est stable élastiquement pour n'importe quelle concentration x.

- ✓ La dépendance en composition (x) de la charge effective de Born Z_B et la charge effective écrantée Z^* ainsi que la constante diélectrique haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ et statique $\varepsilon(0)$ suivent une forme quadratique.
- ✓ Nous avons calculé les fréquences des phonons aux points de haute symétrie Γ , X et L pour l'alliage ternaire $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$. Aux points Γ , X et L , les fréquences associées aux modes TO et LO augmentent quadratiquement avec la composition (x) du soufre.
- ✓ Ils existent d'autres modes dans les autres points de haute symétrie X et L (TA et LA) qui ne sont pas nulles. Leurs variations sont presque linéaires en fonction de la concentration (x).
- ✓ Notons que là où les données expérimentales font défaut, nos résultats peuvent servir comme références.

REFERENCES

Références

- [1] P. S. Moussounda, thèse de Doctorat, université Louis Pasteur (Strasbourg I), 2006.
- [2] M Born et J.R Oppenheimer : Zur quantentheorie der molekeln. Ann. Physik, 84:457, 1927.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev, 136, B864 (1964)
- [4] W. Kohn and I. J. Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965)
- [5] Damien Caliste, thèse de Doctorat, université Joseph Fourier, 2005.
- [6] L. Hedin, Phys. Rev. 139, 796 (1965).
- [7] G. Broyden, Math. Comp. **19**, 577 (1965).
- [8] E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc. 34, 678 (1938).
- [9] D. M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978), D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [10] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys, 58: 1200, 1980.
- [11] S.Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B, 54 (3): 1703-1710, Jul 1996.
- [12] J. P. Perdew, Alex Zunger, Phys. Rev. B, 23 (10): 5048-5079, May 1981.
- [13] John P. Perdew and Yu Wang, Phys. Rev. B, 45 (23): 13244, 1992.
- [14] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [15] Jorge Kohanoff, *Electronic Structure calculations for Solids and Molecules*, Cambridge university press, 2006.
- [16] N. D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A 1441 (1965) .
- [17] G. Vignale, M. Rasolt, Phys. Rev. B **37**, 10685 (1988).

- [18] W. Kohn, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- [19] M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Physics*, edited by Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1970) Vol. 24, p. 38, and V. Heine and D. Weaire, *ibid.* ; p. 249.
- [20] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, (1959) , p. 287-294
- [21] L. Kleinman and J. C. Philips, *Phys. Rev.* **118**, (1960), p. 1153.
- [22] W.C. Herring, *Phys. Rev.*, Vol. 57, **1940**, p. 1169-1177
- [23] D.J. Chadi and L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, 5747 (1993)
- [24] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **18**, 5897 (1978).
- [25] M. H. Kohen and V. Heine, *Phys. Rev.* **122**, 1821 (1961).
- [26] B. J. Austin, V. Heine and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **127** , 276 (1962).
- [27] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41 (**1990**) 7892
- [28] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59 (**1999**) 1758
- [29] D. R. Hamman, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett*, Vol 43, No 20, (1979) pgs 1494-1497.
- [30] J. Kerker, *Journal of Physics C: Solid State Phys* 13, 9 (1980).
- [31] – J. A. Appelbaum and D. R. Hamman, *Phys. Rev.* **B** 8, 1777 (1973) ; M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B** 12, 4200 (1975).
- [32] Virginie Trinité, *Étude théorique des phases du titane*, thèse de Doctorat de l'école polytechnique, 2006.
- [33] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [34] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [35] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev B* 43, 8861 (1991).
- [36] W. Fulton, J. Harris, *Representation Theory*, Graduate Texts in Mathematics, 129. New York: Springer-Verlag, 1991.

- [37] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 24 (1994), 17953-17979.
- [38] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 10 (1937), 846-851.
- [39] Torrent, M., Jollet, F., Bottin, F., Zerah, G., and X. Gonze, computational materials science 42, 337 (2008).
- [40] L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [41] F. Nogueira, A. Castro and M. A. L. Marques, *A tutorial on Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [42] G. B. Bachelet, D. R. Hamann et M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [43] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B **58** (1998), pp. 3641-3662.
- [44] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 1998.
- [45] J. D. Patterson, B. C. Bailey, *Solid State Physics, Introduction to theory*, Springer Berlin, 2007.
- [46] ABINIT: first-principles approach to material and nanosystem properties, Computer Physics Communications 180, 2582-2615 (2009). Voir aussi le site web www.abinit.org
- [47] Tula. R. Paudel, *Structure, phonons and related properties in ZN-IV-N₂ (IV=Si, Ge, Sn), SeN and rare earth nitrides*, Thèse de Doctorat, Case Western Reserve University, 2009.
- [48] X. Gonze, Phys. Rev. B 52, 1086 (1995).
- [49] O. Sinagolu, J. Chem. Phys. 34, 1237 (1961).
- [50] X. Gonze, J. C. Charlier, D. C. Allan and M.P. Teter, Phys. Rev. B 50, 13035 (1994).
- [51] X. Gonze, Ph. Ghosez and R. W. Godby, Phys. Rev. Lett. 74, 4035 (1995).
- [52] Ph. Ghosez, *First principles study of the dielectric and dynamical properties of Barium Titanates*, Thèse de Doctorat, université Catholique de Louvain, 1997.
- [53] X. Gonze, Phys. Rev. B 55, 10337 (1997).

- [54] X. Gonze, Ch. Lee, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).
- [55] P. Nozières, le problème à N corps, DUNOD, Paris (1963).
- [56] P. Nozières et D. Pines, The Theory of Quantum liquids, Addison-Wesley, (1989).
- [57] J. C. Inkson, Many-body Theory of Solids, Plenum Press, New York (1984)
- [58] A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum Theory of many-particle Systems*, Mc-Graw-Hill, Inc., (1971).
- [59] F. Aryasetiaawan, O. Gunnarsson, The GW method, arXiv: cond-mat/9712013v1 [cond-mat.str-el], 1997.
- [60] J. J. Quinn, R. A. Ferrel, Phys. Rev. **112**, 812 (1958).
- [61] D. F. Dubois, Ann. Phys. **7**, 174 (1959); D. F. Dubois, Ann. Phys. **8**, 28 (1959).
- [62] B. I. Lundqvist, Phys. Kondens. Mater. **6**, 193 (1967) ; B. I. Lundqvist, Phys. Kondens. Mater. **6**, 206 (1967); B. I. Lundqvist, Phys. Kondens. Mater. **7**, 117 (1968).
- [63] M. T. Rice, Ann. Phys. **31**, 100 (1965).
- [64] G. D. Mahan et B. E. Sernelius, Phys. Rev. Lett. **62**, 2718(1989) ; O. H. Frota et G. D. Mahan, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [65] M. S. Hyberston et S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [66] R. G. Godby, M. Schluter, et L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. **56**, 2415 (1986); Phys. Rev. B **36**, 6497 (1987); B **35**, 4170 (1987).
- [67] C. G. Wick, Phys. Rev. **80**, 268-272 (1950).
- [68] J. Schwinger, Phys. Rev. **82**, 914 (1951).
- [69] P. Martin and J. Schwinger, Phys. Rev. **115**, 1342-1373 (1959).
- [70] S. Hüfner , G. K. Wertheim, R. L. Cohen, and J. H. Wernick, Phys. Rev. Lett. **28**, 488-490 (1972).
- [71] D. E. Eastman, F. J. Himpsel, J. A. Knapp and K. C. Pandey, Inst. Phys. Conf. Ser. **43**, 1059 (1979).
- [72] Kenneth W. K. Shung, Bo. E. Sernelius and G. D. Mahan, Phys. Rev. B **36**, 4499-4502 (1987).
- [73] R. Gebauer, Planewaves & Electrons in periodic solids, First Yarmuk School for Computational Condensed matter, and Nano systems, Irbid, Jordan, Nov 2010.

- [74] L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid State Physics*, Volume 23, Academic Press, New York, San Francisco, London (1969).
- [75] Y.Nakanishi, T.Ito, Y.Hatanaka, G.Shiomaka, *Appl.Surf.Sci.*66 (1992)515.
- [76] D. M. Ceperly, B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 556.
- [77] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 30 (1944) 244.
- [78] S.Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakasawa, and O. Fukunaga, *Solid State Commun.* 33 (1980), pp. 87–89.
- [79] S. H.Wei and Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), pp. 1200-1203.
- [80] G.Q. Lin, H. Gong, and P. Wu, *Phys. Rev. B* **71** (2005), p. 85203.
- [81] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, and A.H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006), pp. 263–270.
- [82] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deglioz, and Y.O. Ciftci, *J. Phys. Chem. Solids.* **70** (2009), pp. 371–378.
- [83] H. Akbarzadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani, *Comput. Matter. Sci.* 17 (2000) 81.
- [84] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, and B. Bouhafs, *Phys. Rev. B* **371** (2006), pp. 12–19.
- [85] Institute of Physics (1998) proceedings of the 11th International conference on ternary and multinary compounds, Salford, *Inst. Phys. Conf Ser No 152, Sect A.*
- [86] K. Syassen, N.E. Christensen, H.Winzen, K. Fischer, and J. Evers, *Phys. Rev. B* **35** (1987), pp. 4052–4059.
- [87] G. Kalpana, B. Palanivel, and M. Rajagopalan, *Phys. Rev. Lett. B* **50** (1994), p. 12318.
- [88] L. Nordheim, *Ann. Phys. (Leipzig).* **9**, 607 (1931).
- [89] T. Muto, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)* **34**, 377 (1938).

- [90] G. K. Straub and W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **39** (1989), pp. 10325-10330.
- [91] G. Gökoğlu, *J. Phys. Chem. Solids*. **69** (2008), pp. 2924-2927.
- [92] L. Vegard, *Z. Phys.* **5** (1921) 17.
- [93] L. Bellaïche and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 7877.
- [94] Kh. Bouamama, K. Daoud and K. Kassali, *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** (2005) 1153-1162.
- [95] K. Kassali, N. Bouarissa, *Chem. Phys. Mater*, **76** (2002) 255.
- [96] N. Bouarissa, K. Kassali, *Phys. Status. Solidi b*, **231** (2002) 294.
- [97] K. Kassali, N. Bouarissa, *Microelectron. Eng.* **44** (2000) 501.
- [98] N. J. Ramer and A. M. Rappe, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R743-6.
- [99] K. Georg, H. Madsen, K. Schwartz, P. Blaha and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 125212.
- [100] Z. Feng, Haiquan Hu, Shouxin Cui, Wenjun Wang, *Physica B* **404** (2009) 2107-2110.
- [101] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, G. Nouet, F. El Haj Hassan, *Computational Materials Science* **46** (2009) 376-382.
- [102] R. Lyddane, R. Sachs, E. Teller, *Phys. Rev.* **59** (1941) 673.
- [103] A. Benamrani, K. Kassali and Kh. Bouamama, *High Pressure Research*, Vol. 30, No. 1, March 2010, 207-218.
- [104] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [105] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, *Computational Materials Science* **38** (2006) 362-368.
- [106] A. E. Carlsson and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **29** (1984), pp. 5836-5839.
- [107] R. J. Zollweg, *Phys. Rev.* **11** (1958), pp. 113-119.

- [108] M. Dadsetani, A. Pourghazi, *Opt. Commun.* **266** (2006), pp. 562-564.
- [109] Wolfgang Pfeiler, *Alloy physics*, Wiley-VCH, Verlag GmbH and Co, 2007.
- [110] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. : Condens. Matter.* **14** (2002) 2745.
- [111] P. Ordejón, J. M. Soler, E. Artacho, *Phys. Rev. B* **53** (1996) R 10441. [Voir aussi le site web : www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta](http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta).
- [112] K. Parlinski, Software PHONON, 2003. < <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon>>.
- [113] sur le lien : www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html
- [114] S. J. Clark, M.D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Crystallogr.* **220** (2005) 567, voir aussi www.castep.com
- [115] G. Kresse, J. Furthmüller, *Vienna Ab initio Simulation package*, VASP guide, Institut für MaterialPhysik, Universität Wien, Austria. Voir aussi <[//cms.mpi.univie.ac.at/vasp/](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)>
- [116] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in *Wien 2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, ed. By K. Schwarz (Techn. Universität, Wien, 2001), ISBN-3-9501031-1-2.
- [117] D. Marx, J. Hutter, “*Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation*, *Modern Methods and Algorithms in Quantum Chemistry*, Forschungszentrum Jülich, NIC series, Vol. 1, 2000. voir aussi www.cpmc.org/
- [118] <http://www.quantum-espresso.org/>
- [119] P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, **809** (1967).
- [120] P. Soven, *Phys. Rev.* **178**, **1136** (1969).
- [121] J. S. Faulkner, *Prog. Mater. Sci.* **27**, 187 (1982).

- [122] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990)
- [123] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990)
- [124] M. E. Lines, *Phys. Rev. B* **41** (1990), pp 3372-3382.
- [125] C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **61** (2000), pp. 106720-106726.
- [126] F. Kootstra, P. L. de Boeij, J. G. Snijders, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7071.
- [127] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 13164.
- [128] M. Casida, *In Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I, Chong, P. editor, 155 (World Scientific, Singapore, 1995).
- [129] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, *Phys. Rev. B* **58** (1987), pp. 1861–1866.
- [130] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* **43** (1991), pp. 7231-7242.
- [131] E. Gruneissen, *Zur Theorie Der Spezifischen Waerme*, *Ann. Phys. (Leipzig)* **39**(4) (1912), p. 789; E. Gruneissen, *Handb. Phys.* **10** (1926), p. 1.
- [132] S. Adachi, *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic applications, John Wiley and Sons Ltd, 2005.
- [133] M. Born, M. Goppert-Mayer, *Handbuch Physik* **24**, 623 (1933).
- [134] A. Pourghazi, M. Dadsetani, *Physica B*, **370** (2005) 35-45.
- [135] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. b* **10** (1980) 715.
- [136] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. b* **93** (1979) 155.
- [137] J. P. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* **35** (1994) 609.
- [138] sur le lien :<http://www.dp-code.org>
- [139] S.L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962); N. Wiser, *Phys. Rev.* **129**, 62 (1963).

- [140] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [141] A. Dalgarno and A.L Stewart, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **247**, 245 (1958).
- [142] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist, *Phys. Lett.* **59 A**, 177 (1976).
- [143] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist, *Solid. State. Commun.* **24**, 765 (1977).
- [144] J. A. Alonso and L. A. Girifalco, *Phys. Rev.* **B17**, 3735 (1978).
- [145] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **20**, 3136 (1979).
- [146] A. Polian, M. Grimsditch, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1468.
- [147] M. J. Harrera-Cabrera, P. Rodriguez-Hernández, A. Muñoz, *Phys. Status Solidi B* **223** (2001) 411.
- [148] M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Gibert, H. Aourag, *Solid State Electron*, **48** (2004) 1601; M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, A. E. Merad, G. Merad, J. Gibert, H. Aourag, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) 1220.
- [149] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2493.
- [150] S. Q. Wang, H. Q. Ye, *Phys. Stat. Solidi (b)* **240** (2003) 45.
- [151] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [152] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [153] Dal Corso A., S. Baroni and R. Testa, *Phys. Rev B* **49**, 5323 (1994).
- [154] Landau L and Lifchitz, *Electrodynamique des milieus continus*, edited by MIR, Moscow, 1969.
- [155] Janak J. F., *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [156] S. T. Weir, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **35**, 874 (1987).
- [157] T. A. Grzybowski and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 489 (1984).
- [158] Voir le site web : www.ftk.mpg.de/andersen/
- [159] K. L. Heng, S. J. Chua, P. Wu, *Chem. Mat.* **12** (2000) 1648.

Publication

This article was downloaded by: [Kassali, Kamel]

On: 26 March 2010

Access details: Access Details: [subscription number 919929242]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



High Pressure Research

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713679167>

Pseudopotential study of barium chalcogenides under hydrostatic pressure

A. Benamrani ^a; K. Kassali ^a; Kh. Bouamama ^a

^a Laboratoire Optoélectronique et Composants, Department of Physics, Ferhat Abbas University, Setif, Algeria

Online publication date: 17 March 2010

To cite this Article Benamrani, A. , Kassali, K. and Bouamama, Kh.(2010) 'Pseudopotential study of barium chalcogenides under hydrostatic pressure', High Pressure Research, 30: 1, 207 – 218

To link to this Article: DOI: 10.1080/08957950903461301

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/08957950903461301>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Pseudopotential study of barium chalcogenides under hydrostatic pressure

A. Benamrani, K. Kassali* and Kh. Bouamama

Laboratoire Optoélectronique et Composants, Department of Physics, Ferhat Abbas University, Setif 19000, Algeria

(Received 30 June 2009; final version received 3 November 2009)

We present first-principles calculations within the pseudo-potential plane wave method in the local density approximation (LDA) and the generalised gradient approximation so as to study the structural properties of BaX (X = S, Se and Te) in both NaCl and CsCl structures. The elastic, vibrational properties and lattice dynamics are calculated with the LDA and the density functional perturbation theory. The pressure dependence of the structural, vibrational and lattice dynamics has been investigated by varying the volume. A good agreement is obtained between our calculation and the available experimental and theoretical data.

Keywords: *ab initio* calculation; lattice dynamics; phonons; high pressure; BaSe; BaS; BaTe

1. Introduction

Barium chalcogenides BaX (X = S, Se and Te) have attracted increasing interest due to their potential applications in light-emitting diodes and laser diodes [1]. These compounds crystallise in the NaCl structure at normal conditions. Under high pressures, they undergo a first-order structural phase transition to CsCl structure, as it has been shown by high-pressure X-ray diffraction experiments [2–5].

Barium chalcogenides have been the subject of several experimental [1–5] and theoretical [6–18] studies. From a theoretical point of view, the structural, electronic and elastic properties of BaX compounds have been investigated by Khenata et al. [7] and Bouhemadou et al. [14] using the full-potential linearised augmented-planewave (FP-LAPW) method. Lin et al. [8] have studied structural and electronic using the pseudo-potential plane wave method. Kalpana et al. [11] have studied the electronic and structural properties by means of the tight binding linear muffin orbital. The optical properties have been studied by Pourghazi and Dadsetani [16] and Dadsetani and Pourghazi [17]. Up to date, to our knowledge, there are two studies of lattice dynamical properties of BaX in the NaCl structure using the first-principle methods, but without detailed studies under pressure [18,19]. Gokoglu [19] has studied elastic constants and vibrational calculation of BaS

*Corresponding author. Email: kamel.kassali@gmail.com

and BaSe in the NaCl structures using the pseudo-potential plane wave but without pressure effect. No experimental studies on the elastic constants and vibrational properties in either NaCl or CsCl structures are available.

Thus, the aim of this article is to provide a comparative study on the structural, elastic and lattice dynamical properties under a high pressure of barium chalcogenides in NaCl and CsCl structures by employing the pseudo-potential method, the density functional theory (DFT) [20] and the density functional perturbation theory (DFPT) [21,22] to study the linear response of these compounds.

The article is organised as follows. In Section 2, we describe the method of calculation. The results and discussions concerning the various studied properties are presented in Section 3. In Section 4, we summarise our findings and a general conclusion is given.

2. Computational methods

The present results have been obtained using the ABINIT code.¹ The exchange–correlation energy of electrons for structural properties was calculated within the local density approximation (LDA) [23] with and without generalised gradient approximation (GGA) [24]. We employed norm-conserving Hartwigsen–Goedecker–Hutter (HGH) pseudopotentials [25] for LDA calculations and norm-conserving non-local Troulliers–Martins pseudopotentials [26] for GGA calculations.

Kohn–Sham single-particle functions were expanded on the basis of plane-wave set with a kinetic energy cut-off of 70 Hartree when using the LDA and 90 Hartree when using the GGA for the NaCl and CsCl structures, respectively, to obtain a convergence better than 10^{-5} Hartree for the total energy. Monkhorst–Pack special k -point grids [27] of 28 and 40 points were used for the integration over the Brillouin zone for the NaCl and the CsCl structures, respectively; this corresponds to $6 \times 6 \times 6$ k -points mesh. Having obtained self-consistent solutions of Kohn–Sham equations, the vibrational and lattice dynamical properties were calculated within the framework of the self-consistent DFPT method [21,22]. We ensure the convergence of the phonon frequencies to within $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Table 1 gives the bulk properties such as lattice constant a , bulk modulus B_0 and the pressure derivative of the bulk modulus B' of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl phases. Available theoretical and experimental results are given for comparison. These results are obtained by calculating the total energy at several different volumes, and then fitting the obtained energy–volume data to the Murnaghan [28] equation of state for each phase. The pressure phase transition is determined by the calculation of the Gibbs (G) free energy for the two structures, which is given by $G = E + PV - TS$. In view of the fact that total energy calculations are performed at $T = 0\text{ K}$, Gibbs free energy is just equal to the enthalpy, $H = E + PV$. The stable structure at given pressure is the state for which the enthalpy has its lowest value. At the transition pressure, the enthalpies for the two structures are equal. As seen in Table 2, the transition pressure value in BaS is predicted to be 4.75 GPa (LDA), which is 10% lower than the experimental value of 6.5 GPa [4]. This disagreement is due to the fact that the LDA gives lower equilibrium volumes. By employing the GGA, the value of P_t is 7.0 GPa which is close to the experimental one. The calculated pressure transition in BaSe is 4.41 GPa using the LDA and 6.37 GPa

Table 1. Calculated lattice constants (a), bulk moduli (B_0), pressure derivative of bulk moduli (B'_0) when compared with the theoretical calculations and available experimental data of BaS, BaSe and BaTe in NaCl and CsCl structures.

Material	Structure	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0		
BaS	B1	Present (LDA)	6.270	50.86	4.76	
			6.316 [14] (LDA)	53.32 [14] (LDA)	4.90 [14] (LDA)	
		6.469 [14] (GGA)	42.36 [14] (GGA)	5.81 [14] (GGA)		
		6.27 [18] (LDA)	52.39 [18] (LDA)	4.92 [18] (LDA)		
		6.46 [6] (GGA)	40.25 [6] (GGA)	4.16 [6] (GGA)		
	Experimental	6.39 [5]	39.42 [5]			
	B2	Present (LDA)	3.730	56.74	4.79	
			3.874 [14] (LDA)	49.50 [14] (LDA)	4.48 [14] (LDA)	
			3.850 [14] (GGA)	45.25 [14] (GGA)	4.38 [14] (GGA)	
			3.76 [18] (LDA)	57.27 [18] (LDA)	4.24 [18] (LDA)	
			3.85 [6] (GGA)	43.60 [6] (GGA)	4.12 [6] (GGA)	
	Experimental		34.02 [5]			
	BaSe	B1	Present (LDA)	6.484	46.25	5.39
				6.511 [14] (LDA)	45.95 [14] (LDA)	4.42 [14] (LDA)
		6.696 [14] (GGA)	36.36 [14] (GGA)	4.72 [14] (GGA)		
		6.45 [18] (LDA)	48.98 [18] (LDA)	4.06 [18] (LDA)		
			46.8 [36] (LDA)	6.56 [14] (LDA)		
Experimental		6.59 [36]	43.4 ± 2.6 [36]			
B2		Present (LDA)	3.870	48.62	4.29	
			3.874 [14] (LDA)	49.50 [14] (LDA)	4.48 [14] (LDA)	
			4.000 [14] (GGA)	39.42 [14] (GGA)	4.26 [14] (GGA)	
			3.84 [18] (LDA)	59.82 [18] (LDA)	3.90 [18] (LDA)	
Experimental			41.9 ± 1.4 [36]			
BaTe		B1	Present (LDA)	6.868	35.41	4.74
				6.920 [14] (LDA)		
			7.121 [14] (GGA)	35.68 [14] (LDA)	4.51 [14] (LDA)	
		6.87 [18] (LDA)	28.70 [14] (GGA)	5.42 [14] (GGA)		
		6.60 [21] (LDA)	38.96 [18] (LDA)	3.63 [18] (LDA)		
		6.63 [21] (GGA)	37.43 [21] (LDA)	4.28 [21] (LDA)		
		7.06 [21] (GGA)	36.78 [21] (GGA)	4.27 [21] (GGA)		
			31.82 [21] (GGA)			
	Experimental	6.99 [36]	29.4 [7]			
	B2	Present (LDA)	4.117	39.51	4.20	
			4.122 [14] (LDA)	40.04 [14] (LDA)	4.11 [14] (LDA)	
			4.263 [14] (GGA)	31.81 [14] (GGA)	4.26 [14] (GGA)	
			4.08 [18] (LDA)	48.44 [18] (LDA)	4.52 [18] (LDA)	
				43.99 [21] (LDA)	3.97 [21] (LDA)	
Experimental		45.52 [21] (GGA)	4.02 [21] (GGA)			
		27.5 [7]				

employing the GGA, which is in good agreement with the experimental value of 6.5 GPa [4]. For BaTe, we find P_t to be 3.63 and 4.75 GPa using LDA and GGA, respectively, where the experimental study shows a value of 4.8 GPa [5]. The obtained results from the GGA approximation are in better agreement with the experimental results than the ones obtained using the LDA. The results of P_t , volume V_t at which the transitions occur, the volume change at the transition ΔV_t and the relative volume change $\Delta V/V_0$ are shown in Table 2, and compared with other works. As we can see from Table 2, our GGA results agree well with the experimental and other theoretical works.

Table 2. Calculated values of the transition pressure P_T , the transition volumes $V_T(B1)/V_0(B1)$ and $V_T(B2)/V_0(B1)$ compared to theoretical calculations and available experimental data of BaS, BaSe and BaTe in NaCl and CsCl structures.

	P_T (GPa)	$V_T(B1)/V_0(B1)$	$V_T(B2)/V_0(B1)$	$V_T(B2)/V_T(B1)$	$\Delta V/V_0$ (%)
BaS					
Present GGA	7.0	0.884	0.760	0.859	11.5
LDA	4.75	0.925	0.785	0.848	7.4
Expt.	6.5 [5]	0.986 [5]	0.773 [5]		13.7 [5]
Others	6.51 [14]	0.890 [14]	0.753 [14]	0.845 [14]	11.0 [14]
	6.025 [11]	0.873 [11]	0.773 [11]		13.8 [11]
	7.3 [7]				14.29 [7]
BaSe					
Present GGA	6.37	0.878	0.763	0.869	12.1
LDA	4.41	0.926	0.787	0.849	7.4
Expt.	6.0 [5]				13.9 [5]
Others	6.02 [14]	0.88 [14]	0.759 [14]	0.854 [14]	12.0 [14]
	5.2 [11]	0.88 [11]	0.762 [11]		13.4 [11]
	5.6 [13]	0.89 [13]	0.76 [13]		14.6 [13]
BaTe					
Present GGA	4.75	0.883	0.775	0.877	11.69
LDA	3.63	0.919	0.797	0.867	8.01
Expt.	4.8 [6]				13.2 [6]
Others	4.52 [14]	0.886 [14]	0.753 [14]	0.859 [14]	12.0 [14]
	3.95 [11]	0.894 [11]	0.798 [11]		10.7 [11]
	3.2 [13]	0.925 [13]	0.8 [13]		13.5 [13]

Note: V_0 is the zero pressure equilibrium volume of phase B1.

3.2. Elastic properties

There are different methods to obtain the elastic constant through the first principle. Nielsen and Martin [29] developed a method using strain–stress relation. This method was used to compute elastic constants of many semiconductors compounds [30–33]. Recently, Hamman et al. [34] developed a reduced coordinate metric tensor method for the linear response formulation of strain type perturbations which could be calculated by the DFPT method. The elastic constants reported in this article are obtained by the method in [21,22] as implemented in the abinit code. The elastic stiffness tensor of a cubic structure has three independent components, namely C_{11} , C_{12} and C_{44} in Young's notation. To study the stability of BaX compounds in NaCl and CsCl structures, we have calculated the elastic constant at normal and under hydrostatic pressure and compared our results with the generalised stability criteria [35,36] using the relations:

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) > 0,$$

$$G' = C_{44} > 0,$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0.$$

The elastic constants of BaX compounds in the NaCl and CsCl phases are displayed in Table 3, along with the previous theoretical calculation [6–13]. There is a good agreement between our calculated values and the results of [6,9,10]. Elastic constants of BaX compounds in both NaCl and CsCl are positive and satisfy the stability criteria indicating that both structures are elastically stable.

As can be seen from Figure 1(a), for BaX compounds in the NaCl structure, C_{11} , C_{12} and B_0 increase linearly in the considered range of pressure, while C_{44} decreases linearly with the compression of the lattice. We can see in Figure 1(b) for the CsCl phase that C_{11} , C_{12} , C_{44} and

Table 3. Elastic constants of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl structures at equilibrium volume.

Material	Structure		C_{11}	C_{12}	C_{44}
BaS	B1	Present (LDA)	115.78	18.15	18.38
			115 [11] (LDA)	17 [11] (LDA)	18 [11] (LDA)
			107.48 [18] (LDA)	24.83 [18] (LDA)	30.26 [18] (LDA)
			179.14 [12] ^a	58.16 [12] ^a	53.99 [12] ^a
			86.80 [14] (GGA)	16.90 [14] (GGA)	31.60 [14] (GGA)
	B2	Present (LDA)	94.57 [19] (strain)	19.61 [19] (strain)	18.60 [19] (strain)
			131.79	18.51	17.57
			133 [11] (LDA)	21 [11] (LDA)	22 [11] (LDA)
			146.28 [18] (LDA)	12.41 [18] (LDA)	20.32 [18] (LDA)
			111.80 [42] (LDA)	9.74 [42] (LDA)	51.15 [42] (LDA)
BaSe	B1	Present (LDA)	112.67	14.15	15.25
			104 [11] (LDA)	14 [11] (LDA)	15 [11] (LDA)
			103.19 [18] (LDA)	21.87 [18] (LDA)	30.14 [18] (LDA)
			139.08 [12] ^a	45.03 [12] ^a	42.62 [12] ^a
			82.67 [19] (strain)	14.48 [19] (strain)	15.62 [19] (strain)
	B2	Present (LDA)	114.03	16.30	14.68
			116 [11] (LDA)	16 [11] (LDA)	31 [11] (LDA)
			140.11 [18] (LDA)	19.67 [18] (LDA)	33.26 [18] (LDA)
BaTe	B1	Present (LDA)	87.25	9.20	11.38
			87 [11] (LDA)	09 [11] (LDA)	12 [11] (LDA)
			84.66 [18] (LDA)	16.10 [18] (LDA)	26.00 [18] (LDA)
			105.43 [12] ^a	35.89 [12] ^a	34.29 [12] ^a
	B2	Present (LDA)	91.49	13.80	12.05
			90 [11] (LDA)	15 [11] (LDA)	23 [11] (LDA)
			97.06 [18] (LDA)	24.23 [18] (LDA)	29.78 [18] (LDA)

Note: ^aTight binding theory.

B_0 increase with the increasing pressure. The results in Figure 1 show no evidence that a soft acoustic mode is responsible for the phase transition. In Table 4, we report our calculated pressure derivative of BaX compounds in both structures. The comparison between our pressure derivative and that of [14] shows a good agreement.

3.3. Dielectric properties

To deal with the macroscopic electric field associated with the longitudinal optical modes and the related non-analytic behaviour of the dynamical matrix at Γ [37], we have calculated the high-frequency dielectric constant $\epsilon(\infty)$ and the Born effective charge Z^B tensors for BaX compounds in the NaCl and the CsCl structures. In a cubic lattice, the high-frequency dielectric constant and the Born effective charges become a scalar. In our article, we note that the acoustic sum rule $\sum_s Z_s^B = 0$ is fulfilled to within 10^{-5} , suggesting well-converged calculations.

Our calculated Born effective charge Z^B and high-frequency dielectric constant $\epsilon(\infty)$ are listed in Table 5. One can see that our dielectric constant in the NaCl phase (5.13, 5.62 and 6.40 for BaS, BaSe and BaTe, respectively) are somewhat higher than the experimental values of 4.26, 4.48 and 4.71 [38,39], for BaS, BaSe and BaTe, respectively. It is well known that the DFT-LDA overestimates the high-frequency dielectric constants; this problem related to the underestimation of the band gap in the DFT-LDA. On the other hand, our results are comparable to those obtained by Dadsetani and Pourghazi using FP-LAPW-GGA, but somewhat higher than from those obtained by the same authors using the Engel-Vosko exchange energy functional [17].

For the CsCl phase, our calculated Born effective charge Z^B and high-frequency dielectric constant $\epsilon(\infty)$ are a prediction study for these compounds.

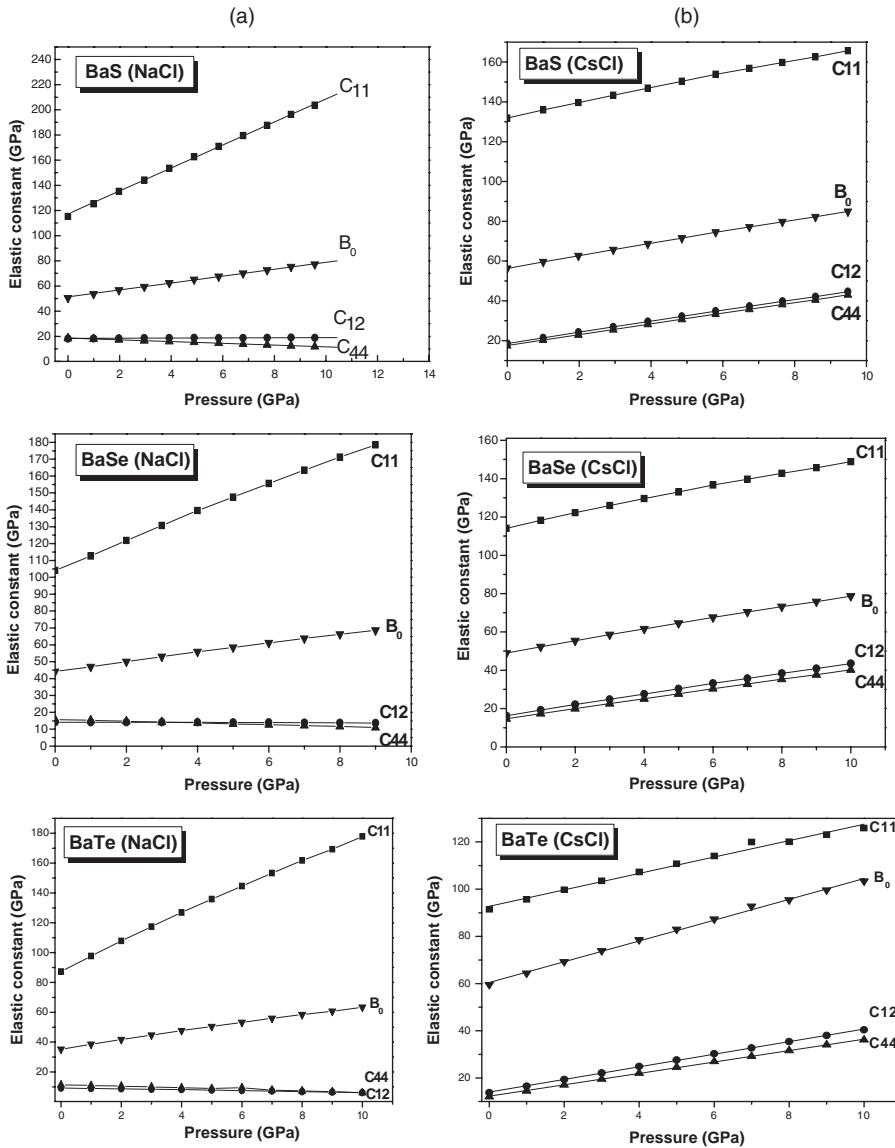


Figure 1. Elastic constants versus pressure of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl phases.

The pressure dependence of the high-frequency dielectric constants and Born effective charges for BaS in both NaCl and CsCl structures are plotted in Figures 2 and 3, respectively. The high-frequency dielectric constants increase under pressure with a non-linear behaviour. Also, as can be seen from Figure 3, the Born effective charges increase with increasing pressure in the considered pressure range for both compounds with the two structures.

3.4. Vibrational properties

In this section, we present an *ab initio* study of the phonon at Γ , X and L points for the NaCl and CsCl structures of BaX compounds using state-of-the-art DFPT [21,22]. At Γ point for the

Table 4. Pressure dependence of the elastic constant of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl structures.

Material	Structure		$\partial C_{11}/\partial p$	$\partial C_{12}/\partial p$	$\partial C_{44}/\partial p$
BaS	B1	Present (LDA)	10.04	0.15	-0.58
			11.60 [14]	1.21 [14]	-0.98 [14]
BaSe	B1	Present (LDA)	4.08	2.88	2.73
		Present (LDA)	9.32	0.007	-0.46
BaTe	B2	Present (LDA)	11.11 [14]	1.16 [14]	-0.69 [14]
		Present (LDA)	4.12	2.90	2.67
	B1	Present (LDA)	10.38	-0.24	-0.34
			11.38 [14]	0.89 [14]	-0.82 [14]
	B2	Present (LDA)	4.49	2.84	2.57

Table 5. Born effective charges and high-frequency dielectric constants of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl structures.

Material	Structure		Z^B	ϵ_∞
BaS	B1	Present (LDA)	1.39	5.13
		FP-LAPW (GGA) ^{b*}	2.62	5.01
		FP-LAPW (Engel-Vosko) ^{b*}		4.17
		TDDFT ^a		4.07
		Exp. ^c		4.26
BaSe	B2	Present (LDA)	3.11	7.47
	B1	Present (LDA)	2.59	5.62
		FP-LAPW (GGA) ^{b*}		5.54
		FP-LAPW (Engel-Vosko) ^{b*}		4.55
		TDDFT ^a		4.50
	Exp. ^c		4.48	
BaTe	B2	Present (LDA)	3.05	7.78
	B1	Present (LDA)	2.58	6.40
		FP-LAPW (GGA) ^{b*}		6.48
		FP-LAPW (Engel-Vosko) ^{b*}		5.11
		TDDFT ^a		4.94
	Exp. ^c		4.71	
	B2	Present (LDA)	3.19	9.64

Notes: ^a[43]. ^b[17]. ^c[38]. *Without shift, without spin-orbit using GGA in [17].

cubic structure, there are three acoustic and three optical phonon modes. Transversal acoustic and optical phonon modes are doubly degenerated.

The calculated phonons frequencies of Γ , X and L points are for BaX compounds in NaCl and CsCl structures at zero pressure are reported in Table 6. No experimental data seem to be available for BaX compounds in the two structures. Our results are in agreement with the calculations of Tuncel using the PHONON software and SIESTA Package [18].

We have done pressure-effect calculations of the optical transverse and the longitudinal phonon frequencies (w_{TO} and w_{LO}). The variation in the phonon frequencies with pressure at Γ , for both the structures is given in Figure 4. It can be seen that the optic phonon frquencies almost increase with increasing pressure. The first- and second-order pressure derivatives are shown in Table 7.

The pressure dependence of the phonon frequencies can be represented by the mode Gruneisen [40] parameters introduced by Barron. The mode Gruneisen parameter γ_i expresses the change in phonon frequency under the hydrostatic pressure and describes the anharmonic properties of solids.

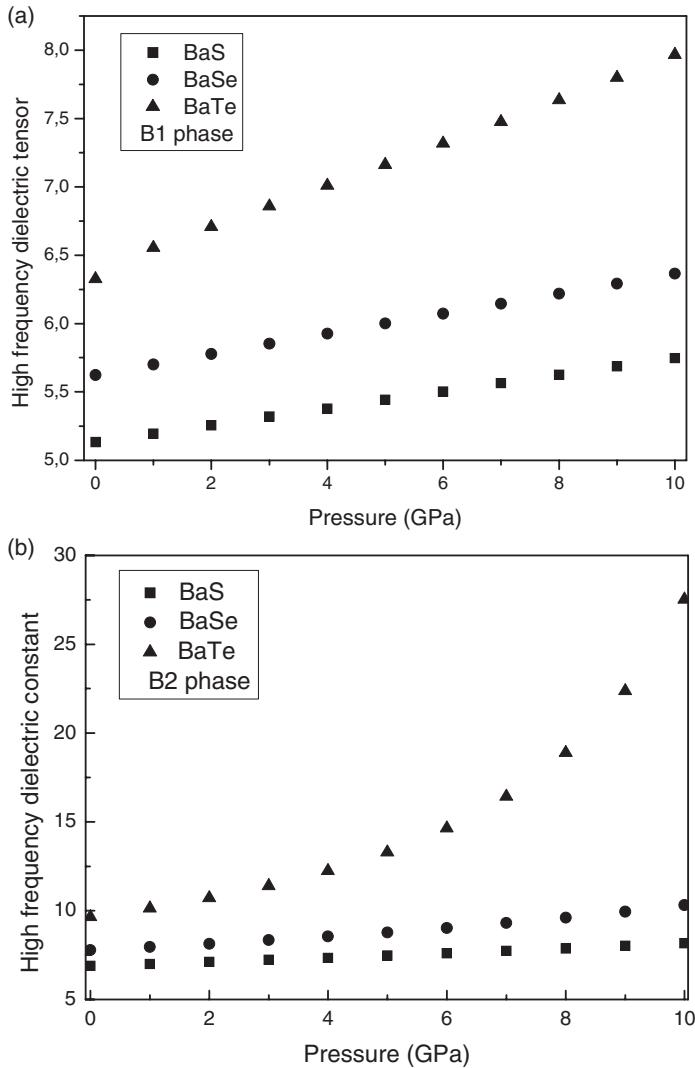


Figure 2. High-frequency dielectric constant versus pressure of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl phases.

It is defined by the following way:

$$\gamma_i = - \left(\frac{d \ln \omega_i}{d \ln \Omega_i} \right), \quad (1)$$

where ω_i is the frequency of mode i and Ω the unit cell volume of the crystal.

The mode Grüneisen parameters calculated for BaX compounds at Γ point in the NaCl and CsCl structures are summarised in Table 8. From this table, it is clear that the mode Grüneisen parameter for the transversal optic mode $\gamma_{TO} > 0$ for high symmetry Γ point for both the phases of BaX compounds. We have found that for the NaCl and CsCl structures, the Grüneisen parameters of transverse optical phonon modes γ_{TO} are higher than those of the longitudinal optical phonon modes γ_{LO} .

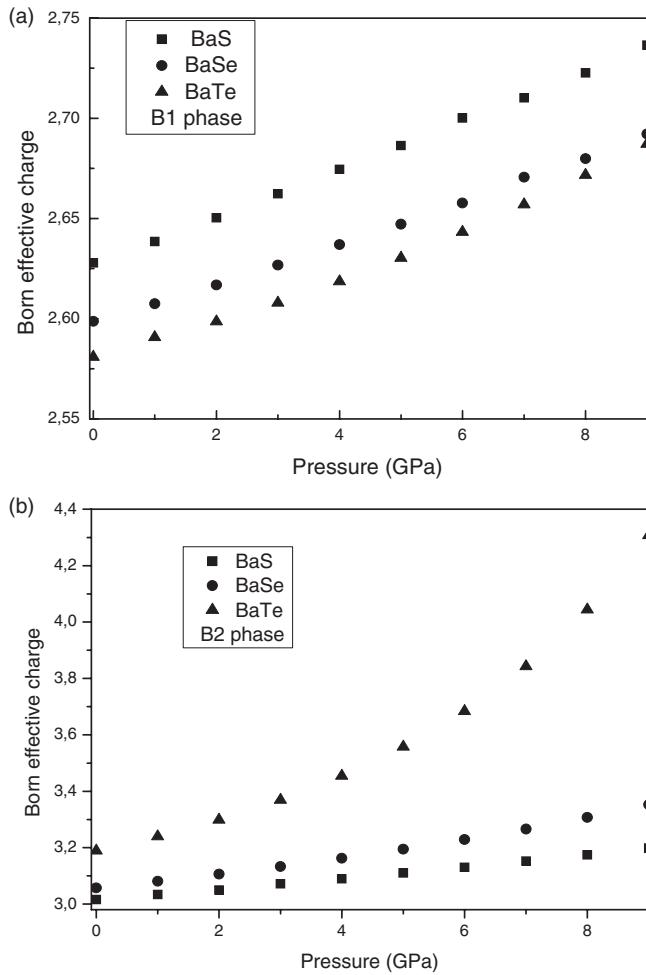


Figure 3. Born effective charges versus pressure of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl phases.

Table 6. Phonon frequencies at Γ , X, L and M points of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl structures.

Phonon mode	Present study BaS	Others [12]	Present study BaSe	Others	Present study BaTe	Others [12]
TO (Γ)	150.934	182.057	111.108	134.934	99.621	116.458
LO (Γ)	253.159	182.057	172.141	134.934	139.654	116.458
TA (X)	63.325	62.631	53.0046	50.992	41.1480	39.286
LA (X)	105.707	107.920	88.9114	86.910	65.0768	63.131
TO (X)	161.148	187.293	116.9214	138.435	104.0101	118.459
LO (X)	178.114	200.867	122.9123	144.272	108.5883	122.127
TA (L)	77.794	89.711	76.6353	89.177	75.2558	82.808
LA (L)	136.944	144.672	129.4961	138.302	100.3528	105.819
TO (L)	173.390	198.200	108.4715	125.429	84.0029	93.413
LO (L)	227.946	241.854	136.9042	147.006	117.8395	123.661

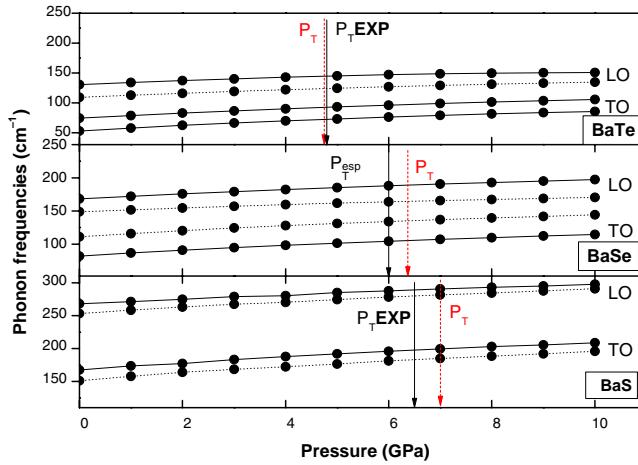


Figure 4. Phonons frequencies versus pressure of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl structure.

Table 7. Pressure dependence of the phonon frequencies of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl structures.

Material	Structure	Mode	$\partial\omega/\partial P$ (cm ⁻¹ /GPa)	$\partial^2\omega/\partial P^2$ (cm ⁻¹ /(GPa) ²)
BaS	B1	LO	4.72	-0.09
		TO	5.75	-0.12
	B2	LO	4.80	-0.09
		TO	7.18	-0.19
BaSe	B1	LO	4.17	-0.11
		TO	5.20	-0.16
	B2	LO	3.90	-0.09
		TO	5.71	-0.16
BaTe	B1	LO	4.03	-0.10
		TO	5.05	-0.13
	B2	LO	3.83	-0.17
		TO	5.60	-0.19

Table 8. Mode Grüneisen parameters γ_i at Γ point of of BaS, BaSe and BaTe in the NaCl and CsCl structures.

Material	Structure	Mode Grüneisen parameter (cm ⁻¹ /Å ³) at high symmetry Γ point	
BaS	B1	γ_{TO}	2.85
		γ_{LO}	2.67
	B2	γ_{TO}	8.37
		γ_{LO}	3.33
BaSe	B1	γ_{TO}	1.80
		γ_{LO}	1.03
	B2	γ_{TO}	2.58
		γ_{LO}	1.09
BaTe	B1	γ_{TO}	1.71
		γ_{LO}	1.06
	B2	γ_{TO}	2.30
		γ_{LO}	0.87

4. Conclusion

Using an *ab initio* pseudo-potential method within an LDA and GGA of the DFT, we have calculated the structural properties of BaX compounds in the NaCl and CsCl structures. The elastic and vibrational properties and lattice dynamics are calculated using the DFPT method. The calculated elastic constants agree well with the other calculated values using LDA–FP–LAPW. The high-frequency dielectric constant and Born effective charges for the low-pressure phase are obtained. We also report the phonon frequencies at selected high symmetry points for the NaCl and the CsCl phases. The effect of hydrostatic pressure on the cited properties is also studied. Finally, we report the mode Grüneisen parameters at Γ point for both structures. Our results can reasonably reproduce available experimental data and give reliable predictions of the structural, elastic properties and lattice dynamics when experimental data are not available.

Acknowledgement

The authors wish to express their sincere thanks to Professor A. Muñoz and his team for their computer facilities.

Note

1. The ABINIT computer code is a common project of the Universite Catholique de Louvain, Corning Incorporated and other contributors. Available at <http://www.abinit.org>.

References

- [1] K.L. Heng, S.J. Chua, and P. Wu, *Prediction of semiconductor material properties by the properties of their constituent chemical elements*, Chem. Mater. 12 (2000), pp. 1648–1653.
- [2] S.T. Weir, Y.K. Vohra, and A.L. Ruoff, *High-pressure phase transitions and the equations of state of BaS and BaO*, Phys. Rev. B 33 (1986), pp. 4221–4226.
- [3] T.A. Grzybowski and A.L. Ruoff, *High-pressure phase transition in BaSe*, Phys. Rev. B 27 (1983), pp. 6502–6503.
- [4] T.A. Grzybowski and A.L. Ruoff, *Band-overlap metallization of BaTe*, Phys. Rev. Lett. 53 (1984), pp. 489–492.
- [5] S. Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakasawa, and O. Fukunaga, *Pressure-induced phase transformation in BaS*, Solid State Commun. 33 (1980), pp. 87–89.
- [6] K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, and J. Evers, *Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure*, Phys. Rev. B 35 (1987), pp. 4052–4059.
- [7] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, and B. Bouhafs, *Structural, electronic, elastic and high pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides : ab initio study*, Phys. B 371 (2006), pp. 12–19.
- [8] G.Q. Lin, H. Gong, and P. Wu, *Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculations: Tailoring wide-band-gap II–VI semiconductors*, Phys. Rev. B 71 (2005), p. 85203.
- [9] Y. Kang, Y.S. Kim, Y.C. Chung, H. Kim, D.S. Kim, and J.J. Kim, *The evolution of ultrasoft pseudopotential in predicting material properties of ionic systems by an ab-initio pseudopotential method*, J. Ceram. Process. Res. 3 (2002), pp. 171–175.
- [10] P.K. Jha, U.K. Sakalle, and S.P. Sanyal, *High pressure structural phase transition in alkaline earth chalcogenides*, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998), pp. 1633–1637.
- [11] G. Kalpana, B. Palanivel, and M. Rajagopalan, *Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe and BaTe*, Phys. Rev. B 50 (1994), p. 12318.
- [12] G.K. Straub and W.A. Harrison, *Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids*, Phys. Rev. B 39 (1989), pp. 10325–10330.
- [13] S.H. Wei and H. Krakauer, *Local-density functional calculation of the pressure-Induced metallization of BaSe and BaTe*, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), pp. 1200–1203.
- [14] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, and A.H. Reshak, *Ab-initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides*, Comput. Mater. Sci. 38 (2006), pp. 263–270.
- [15] F. El Haj Hassan and H. Akbarzadeh, *First principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides*, Comput. Mater. Sci. 38 (2006), pp. 362–368.
- [16] A. Pourghazi and M. Dadsetani, *Electronic and optical properties of BaTe, BaSe and BaS from first principles*, Phys. B 370 (2005), pp. 35–48.
- [17] M. Dadsetani and A. Pourghazi, *The dielectric constant of barium mono-chalcogenides and their improved band gap results*, Opt. Commun. 266 (2006), pp. 562–564.

- [18] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deglizio, and Y.O. Ciftci, *A first principles study on the structural, elastic, vibrational and thermodynamical properties of BaX (X: S, Se and Te)*, J. Phys. Chem. Solids. 70 (2009), pp. 371–378.
- [19] G. Gokoglu, *First principles study of barium chalcogenides*, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008), pp. 2924–2927.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B 136 (1964), p. 864; W. Khon and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965), p. A1133.
- [21] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, *Green's Function approach to linear response in solids*, Phys. Rev. 58 (1987), pp. 1861–1866.
- [22] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors*, Phys. Rev. B 43 (1991), pp. 7231–7242.
- [23] D.M. Ceperley and B.J. Adler, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett. 45 (1980), pp. 566–569.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), pp. 3865–3868.
- [25] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn*, Phys. Rev. B 58 (1998), pp. 3641–3662.
- [26] N. Trouliers and J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B 43 (1991), pp. 1993–2006.
- [27] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B 13 (1976), pp. 5188–5192.
- [28] F.D. Murnaghan, *The compressibility of media under extreme pressure*, Proc. Natl Acad. Sci. USA 50 (1944), pp. 244–247.
- [29] O.H. Nielsen and R.M. Martin, *Quantum-mechanical theory of stress and force*, Phys. Rev. B 32 (1985), pp. 3780–3791.
- [30] P. Rodriguez-Hernandez and A. Munoz, *Ab initio calculations of electronic structure and elastic constants in AlP*, Semicond. Sci. Technol. 7 (1992), pp. 1437–1441.
- [31] M.J. Herrera-Cabrera, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, *Theoretical study of the elastic properties of III-P compounds*, Phys. Status Solidi B 223 (2001), pp. 411–415.
- [32] K. Bouamama, N. Lebgaa, and K. Kassali, *High-pressure calculations of the elastic constant of ZnS_xSe_{1-x} alloy in the virtual crystal approximation*, High Press. Res. 25(3) (2005), pp. 217–225.
- [33] K. Bouamama, K. Daoud, and K. Kassali, *Ab-initio calculations in the virtual-crystal approximations of the structural and the elastic properties of BaS_xSe_{1-x} alloys under high pressure*, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 13 (2005), pp. 1153–1162.
- [34] D.R. Hamman, X. Wu, K.M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory*, Phys. Rev. B 71 (2005), p. 035117.
- [35] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1954.
- [36] J. Wang and S. Yip, *Crystal instabilities at finite strain*, Phys. Rev. Lett. 71 (1993), pp. 4182–4185.
- [37] C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Ab-initio phonon dispersion of wurtzite AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B 61 (2000), pp. 106720–106726.
- [38] M.E. Lines, *Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. I. Linear response*, Phys. Rev. B 41 (1990), pp. 3372–3382.
- [39] R.J. Zolweg, *Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, selenides and tellurides*, Phys. Rev. 11 (1958), pp. 113–119.
- [40] E. Gruneissen, *Zur Theorie Der Spezifischen Waerme*, Ann. Phys. (Leipzig) 39(4) (1912), p. 789; E. Gruneissen, Handb. Phys. 10 (1926), p. 1.
- [41] A.E. Carlsson and J.W. Wilkins, *Band-overlap metallization of BaS, BaSe, and BaTe*, Phys. Rev. B 29 (1984), pp. 5836–5839.
- [42] G.Q. Lin, H. Gong, and P. Wu, *Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculations: Tailoring wide-band-gap II–VI semiconductors*, Phys. Rev. B 71 (2005), pp. 85203–85207.
- [43] F. Kootstra, P.L. de Boeij, and J.G. Snijders, *Application of the time-dependent density-functional theory to the dielectric function of various nonmetallic crystals*, Phys. Rev. B 62 (2000), pp. 7071–7083.