

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DE SCIENCE

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



Thèse de doctorat en Sciences

Présenté pour l'obtention du Diplôme de docteur en physique

Spécialité : Physique

Par :

Mokhtar DJELLOUL

Thème

**Etude ab-initio de composés ternaires de structures
dérivants du prototype AlB_2**

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

Mr	Iben Khaldoun LEFKAIER	Pr	Université de Laghouat	Président
Mr	Bahmed DAOUDI	Pr	Université de Ghardaïa	Examineur
Mr	Youcef BOUHADDA	Directeur de Recherche	CDER Ghardaïa	Examineur
Mr	Miloud IBRIR	Pr	Université de M'Sila	Examineur
Mr	Ahmed GUEDDOUH	MCA	Université de Laghouat	Examineur
Mr	Hichem BOUDERBA	MCA	Université de Ghardaïa	Promoteur
Mr	Bachir HELIFA	MCA	Université de Laghouat	Co-promoteur

2021/2022

ملخص

في هذا العمل ، كنا مهتمين ، من وجهة نظر أكثر عمومية ، بفهم وتحليل أفضل للسلوك البنيوي والتوصيل الفائق للمركبات فائقة التوصيل $MAI\text{Ge}$ ($M=\text{Ba}, \text{Sr}$). هذه الأخيرة تم تصنيعها وتبلورت في بنية SrPtSb . تم إجراء حسابات المبادئ الأولى (*ab initio*) بواسطة طريقة أجهزة الإسقاط الموجية المعززة (PAW) في إطار النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) المطبقة في برنامج الحساب Abinit وطريقة الإمكانات الزائفة مع النوع القياسي المحفوظ من نوع Troullier-Martins في إطار اضطراب النظرية الوظيفية للكثافة (DFPT) مع برنامج الحساب Quantum Espresso . تمت معالجة طاقة التبادل والارتباط باستخدام تقريب التدرج المعمم لـ $\text{Perdew-Burke-Ernzerhof}$ (GGA-PBE) وتقريب الكثافة المحلية (LDA) مع معلمات Perdew-Wang لبيانات Ceperley و Alder . تظهر النتائج البنيوية والديناميكية عدم استقرار المركب SrAlGe مع البنية SrPtSb ، وبالتالي لا يتوافق مع الحد الأدنى الحقيقي للطاقة. التحليل التفصيلي لعدم الاستقرار هذا من طيف الفونونات يكشف عن الحد الأدنى الحقيقي الذي يتوافق مع بنية ScAuSi ، بنية ذات وحدة مضاعفة لوحدة البنية SrPtSb ، مع تكديس محدد لطبقات خلية النحل AlGe . تمثل هذا البنية تكويناً مستقرًا وتجعل من الممكن إعادة إنتاج درجة حرارة الانتقال التجريبية للناقلية الفائقة بدقة. يُظهر مركب BaAlGe الاستقرار الطاقوي و الميكانيكي مع البنيتين SrPtSb و Ni_2In ولكنه أكثر في بنية Ni_2In . ظل الاستقرار البنيوي لهذا المركب غامضاً لأن خصائصه الديناميكية غير معروفة، وبالتالي ستكون هذه الخصائص تنبئية للعمل البحثي في المستقبل.

الكلمات المفتاحية: حسابات المبادئ الأولى، المركب الثلاثي سترنتيوم المنيوم جرمانيوم، المركب الثلاثي ياروم المنيوم جرمانيوم، استقرار البنية، فونون، الناقلية الفائقة.

RESUME

Dans ce travail on s'est intéressé, de point de vue plus général, à mieux comprendre et analyser le comportement structural et supraconducteur des composés intermétalliques supraconducteurs $MAI\text{Ge}$ ($M=\text{Ba}, \text{Sr}$). Ces derniers sont synthétisés et se cristallisent dans la structure SrPtSb . Les calculs *ab initio* ont été effectués par la méthode des projecteurs de l'onde augmenté (PAW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) implémentée dans le code Abinit et la méthode de pseudo-potentiels à norme conservée de type de Troullier-Martins dans le cadre de la perturbation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFPT) avec le code Quantum Espresso . L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de $\text{Perdew-Burke-Ernzerhof}$ (GGA-PBE) et celle de la densité locale (LDA) avec la paramétrisation de Perdew-Wang des données de Ceperley et Alder . Les résultats structuraux et dynamiques montrent une instabilité du composé SrAlGe avec la structure SrPtSb , et ne correspond donc pas à un véritable minimum d'énergie. L'analyse détaillée de cette instabilité à partir du spectre de phonons révèle le véritable minimum qui correspond à la structure ScAuSi , structure d'une cellule unitaire doublée de la structure SrPtSb , avec un empilement spécifique des couches AlGe en nid d'abeille. Cette

structure représente une configuration stable et permet de reproduire précisément la température de transition supraconductrice expérimentale. Le composé BaAlGe présente une stabilité énergétique et mécanique dans les structures SrPtSb et Ni₂In, mais il l'est davantage dans la structure Ni₂In. La stabilité structurale de ce composé est restée opaque comme ses propriétés dynamiques n'ont fait l'objet d'aucune étude. Ces propriétés seront ainsi prédictives pour les travaux de recherche dans le futur.

Mots-Clés : calculs ab initio, SrAlGe, BaAlGe, stabilité de phase, phonon, supraconductivité.

ABSTRACT

In this work we are interested, from a more general point of view, to better understand and analyze the structural and superconducting behavior of MAlGe (M=Ba, Sr) superconducting intermetallic compounds. The latter are synthesized and crystallize in the SrPtSb structure. The ab initio calculations have been performed by the method of augmented wave projectors (PAW) within the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the Abinit code and the method of pseudo-potentials with conserved norms of Troullier-Martins type within the framework of the perturbation of the density functional theory (DFPT) with the Quantum Espresso code. The energy of exchange and correlation was treated using the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) and that of the local density (LDA) with the parameterization of Perdew-Wang of the Ceperley and Alder data. The structural and dynamical results show an instability of the SrAlGe compound with the SrPtSb structure, and thus does not correspond to a true energy minimum. The detailed analysis of this instability from the phonon spectrum reveals the true minimum which corresponds to the ScAuSi structure, a unit cell structure doubled with the SrPtSb structure, with a specific stacking of AlGe layers in honeycomb. This structure represents a stable configuration and allows to reproduce precisely the experimental superconducting transition temperature. The BaAlGe compound shows energy and mechanical stability in the SrPtSb and Ni₂In structures, but is more stable in the Ni₂In structure. The structural stability of this compound remained opaque as its dynamic properties have not been studied. These properties will thus be predictive for future research work.

Keys words : Ab initio calculation, SrAlGe, BaAlGe, phase stability, phonon, superconductivity.

Remerciements

Louanges à Allah, et prière et salut pour celui qu'Allah envoya par clémence et miséricorde et sur ses compagnons et ses frères jusqu'au jour de la résurrection.

Louanges à Allah qui, par sa bienfaisance, a permis et facilité la réalisation et l'achèvement de ce travail dans les meilleurs conditions. Aussi, je souhaite faire ces remerciements en suivant les recommandations du prophète, que la paix et le salut soient sur lui, qui a dit : "Celui qui ne remercie pas les hommes ne remercie pas Allah".

Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur Hichem BOUDERBA, MCA à l'université de Ghardaia, pour avoir accepté de m'encadrer pour la préparation de cette thèse de doctorat. Je le remercie, et je tiens à témoigner de l'estime que j'ai pour toutes ses qualités aussi bien humaines que scientifiques.

Je tiens également à remercier Monsieur Bachir HELIFA, MCA à l'université de Laghouat pour l'aide précieuse qu'il m'a prodiguée. J'espère que vous trouverez dans l'accomplissement de ce travail, le produit bénéfique de votre encadrement. Mes plus sincères remerciements.

Je remercie beaucoup Monsieur Bachir BENTRIA, Professeur à l'université de Laghouat et le directeur du laboratoire de physique de la matière pour m'avoir permis de faire mes recherches dans son labo.

Je remercie vivement Monsieur Iben Khaldoun LEFKAIER, Professeur à l'université de Laghouat, qui a bien voulu accepter la responsabilité de président du jury de soutenance de cette thèse.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Bahmed DAOUDI, Professeur à l'université de Ghardaia, Monsieur Youcef BOUHADA, Professeur au CDER Ghardaïa, Monsieur Miloud IBRIR, Professeur à Université de M'Sila et Monsieur Ahmed GUEDDOUH, MCA à l'université de Laghouat, pour avoir accepté la tâche d'examineurs de cette thèse.

Un grand merci à Monsieur Raouf BEDDIAF, MCA à l'université de Batna pour les bons moments passés à faire les calculs numériques relatifs à ce travail. Plus particulièrement, je me rappelle que les calculs de la partie la plus dure du travail ont été réalisés sur sa machine qu'il avait mis à mon entière disposition à un moment très critique pour le déroulement de ce travail. Qu'il en soit chaleureusement remercié.

J'exprime aussi mes remerciements à mes amis les plus proches d'avoir m'aider chacun à sa manière: Monsieur Sid Ahmed BESSEDIK, MCA à l'université de Laghouat, et Monsieur Tahar MEKLA, MCB à l'université de Ghardaia.

Je remercie tous les membres de ma famille proches, surtout ma chère épouse, et lointains qui m'ont soutenu ne serait-ce que par une invocation. Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce travail pour leurs grandes disponibilités pour aider les autres.

Dédicace

Avant tout je remercie Allah le tout puissant.

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents. Ils m'ont toujours encouragé à poursuivre mes études supérieures et n'ont tarit aucun moyen pour que cela arrive. Voilà mon cher père je suis arrivé à réaliser ton rêve et j'espère que tu seras fier de moi tout autant que ma mère. Que dieu vous garde pour moi car j'aurais toujours besoin de vous.

Ma chère épouse pour ses encouragements et son soutien permanent et pour son sens de la responsabilité et son respect pour la science, sans elle je n'aurais jamais pu achever ce travail...un grand merci.

Mes filles : Noussaiba , Sirine et la petite princesse Sara, elles ont tous les trois souffert de mon absence et mes excès de colère. J'espère que vous serez fières de votre père et que cela vous serve d'exemple pour avancer dans la vie et réussir dans vos carrières.

Mes beaux-parents pour leur soutien et leurs prières.

Mon frère et mes soeurs.

Mes cher amis surtout Amar AMARA, Yahia ZIREG, Arbi OTHMANI, Sadek FERTANE et Arbi ZIREG, pour leur soutien et encouragements.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées:

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
DFPT	Perturbation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory Perturbation)
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
LSDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
APW	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
PP	Pseudo-potentiel (Pseudopotential)
USPP	Pseudo-potentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)
PW	Onde plane (PlaneWave)
PAW	Pseudo-Potentiel et onde augmenté (Projector Augmented Wave)
ZB	Zone de Brillouin (Brillouin zone)
$E_{cut-off}$	Energie de coupure (Cutoff energy)
E_{xc}	Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)
EOS	Equation d'état(Equation of state)
B_0	Module de compressibilité (Bulk modulus)
B'_0	Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
β	Compressibilité
SG	Groupe d'espace (Space Group)
G	Module de cisaillement (Shear modulus)
E	Module de Young (Young Modulus)
σ	Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)
C_{ijkl}	Tenseur des constantes élastiques
A_B	Pourcentage d'anisotropie en compressibilité
A_G	Pourcentage d'anisotropie en cisaillement
A^U	Facteur d'anisotropie universel
DOS	Densité d'états (Density Of States)
TDOS	Densité d'états totale (Total Density Of States)
PDOS	Densité d'états partielle (Partial Density Of States)
E_F	Energie de Fermi (Fermi Energy)
SC	Supraconductivité (Superconductivity)

Table des matières

Titre	I
Résumé	Ii
Remerciements	Iv
Dédicace	Vi
Nomenclature	Vii
Table des matières	Viii
Liste des tableaux	Xi
Liste des figures	Xiv
1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Problématiques et objectifs	3
1.3 Structuration de la thèse	5
2 Calculs ab initio de structure électronique	7
2.1 Introduction	7
2.2 Equation de Schrödinger à N corps	8
2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	9
2.4 Approximation de Hartree	9
2.5 Approximation de Hartree-Fock	11
2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
2.7 Equations de Kohn et Sham	13
2.8 Les fonctionnelles de la DFT	14
2.8.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)	15
2.8.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	16
2.9 Technique de résolution des équations de Kohn-Sham	17
2.9.1 Les bases d'ondes planes	17
2.9.1.1 Théorème de Bloch	17
2.9.1.2 Constructions des ondes planes	19
2.9.2 Résolution numérique	20
2.9.3 Relaxation de structure	21
2.10 Implémentations de la DFT	22

2.10.1	ABINIT	22
2.10.2	Quantum espresso	22
2.11	Conclusion	23
3	Théorie des Pseudo-potentiels	26
3.1	Introduction	26
3.2	Approche du pseudo-potentiel	27
3.3	Construction des pseudo-potentiels	28
3.3.1	Pseudo-potentiels empiriques	28
3.3.2	Pseudo-potentiels ab initio	28
3.3.2.1	Pseudo-potentiel à norme conservée	29
3.3.2.2	Pseudopotentiel à norme non conservé	34
3.3.2.2.1	Pseudo-potentiel ultra doux	34
3.3.2.2.2	Pseudo-potentiel et onde augmenté PAW	35
3.4	Formulation de l'énergie dans l'approche pseudo-potentiel	38
3.5	Génération d'un pseudo-potentiel	39
3.6	Conclusion	44
4	DFT et calcul des propriétés	46
4.1	Introduction	46
4.2	propriétés élastiques	47
4.2.1	Tenseur de déformations	47
4.2.2	Tenseur de contrainte et de constantes élastiques	47
4.2.3	Evaluation des constantes élastiques	48
4.2.4	Constantes élastiques pour les phases étudiées	50
4.2.4.1	Cristal à symétrie hexagonale	50
4.2.4.2	Cristal à symétrie cubique	51
4.2.3	Propriétés élastiques des matériaux polycristallins	52
4.3	Propriétés électroniques	54
4.4	Propriétés dynamiques	55
4.5	Phonons et supraconductivité	64
4.6	Conclusion	66
5	A propos de la structure de l'état fondamental et la supraconductivité du composé SrAlGe	69
5.1	Introduction	69

5.2	Méthodologie de calculs	70
5.2.1	Energie totale.....	70
5.2.2	Spectre des phonons	71
5.3	Etude des éléments purs	71
5.3.1	Propriétés structurales	72
5.3.2	Propriétés élastiques	75
5.3.3	Température de Debye	77
5.4	Réinvestigation de la stabilité et de la supraconductivité du composé SrAlGe	78
5.4.1	Propriétés structurales	78
5.4.2	Propriétés élastiques	83
5.4.3	Température de Debye	86
5.4.4	Propriétés électroniques, dynamiques et supraconductrices	87
5.5	Conclusion	104
6	Ré-investigation de la stabilité structurale du composé supraconducteur BaAlGe	110
6.1	Introduction	110
6.2	Etude des éléments purs	111
6.2.1	Propriétés structurales	112
6.2.2	Propriétés élastiques	114
6.2.3	Température de Debye	115
6.3	Etude de la stabilité structurale du composé BaAlGe	116
6.3.1	Propriétés structurales	116
6.3.2	Propriétés élastiques	123
6.3.3	Température de Debye	126
6.4	Conclusion	127
7	Conclusion générale et perspectives	131
	Annexe A	134

Liste des tableaux

4.1	Schéma de contraction de Voigt pour les indices dans $C_{\alpha\beta}$ et C_{ijkl}	48
4.2	Séquences des déformations appliquées et des structures hexagonales associées employées dans le calcul des constantes de rigidité.	51
4.3	Descriptions des déformations appliquées aux structures cubiques employées dans le calcul des constantes de rigidité.	52
4.4	Différentes structures cristallines et ces branches acoustiques et optiques correspondantes.	60
5.1	Quelques propriétés physico-chimiques et informations générales relatives aux éléments purs strontium, aluminium et germanium.	72
5.2	Comparaison de paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et l'énergie de cohésion E_{coh} calculés des éléments purs aluminium cfc, germanium diamond et strontium cfc avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Le champ «err » est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.	73
5.3	Les constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), et le rapport de Poisson (σ) calculés des éléments purs comparés aux valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les valeurs de modules élastiques sont évaluées par la technique de Voigt-Reuss-Hill. Le champ «err » est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.	76
5.4	Densité (ρ en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour les éléments purs <i>Sr</i> , <i>Al</i> et <i>Ge</i> calculés à 0 GPa.	77
5.5	Pressions de transition P_t , volumes à transition $V_t(B_1)$, $V_t(B_2)$ et volume relatif ($-\Delta V/V_t(B_1)\%$) pour le composé <i>SrAlGe</i>	80
5.6	Paramètres structuraux d'équilibre (à 0GPa et 0K), paramètres de maille (a et c en $\text{\AA}$) le volume cellulaire unitaire (V en $\text{\AA}^3$), l'énergie totale (E_0 en eV/atom), module de compressibilité (B_0 en GPa) et sa première dérivée B'_0 par rapport à la pression, l'énergie de cohésion (E_{coh} en eV/atom) et l'enthalpie de formation (ΔH en eV/atom) pour le composé <i>SrAlGe</i> avec la structure <i>SrPtSb</i> en comparaison aux données de la littérature.	82
5.7	Constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa),	

le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), le rapport de Poisson (σ), les indices de Pugh (G/B), l'indice anisotropique universel (A^U), le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) et la compressibilité (β) calculés pour le composé $SrAlGe$ avec la structure $SrPtSb$	84
5.8 Densité (ρ en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour le composé $SrAlGe$ calculés à pression nulle.	87
5.9 Paramètres de réseau calculés du composé $SrAlGe$ avec la structure $ScAuSi$	91
5.10 Comparaison des paramètres pertinents pour la supraconductivité SC du composé $SrAlGe$ avec des résultats sélectionnés dans la littérature pour MgB_2 et d'autres composés ternaires similaires. Remarquez comment le paramètre ajustable μ^* peut différer dans les différents travaux.	93
6.1 Quelques propriétés physico-chimiques et informations générales relatives au élément pur de baryum.	112
6.2 Comparaison de paramètre de réseau a_0 , volume d'équilibre V_0 , l'énergie totale E_{tot} et celle de cohésion E_{coh} et module de compressibilité B_0 calculés pour le baryum dans la structure cubique centré (cc), avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Le champ «err» est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.	112
6.3 Les constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), et le rapport de Poisson (σ) calculés du baryum pure comparés aux valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les valeurs de modules élastiques sont évaluées par la technique de Voigt-Reuss-Hill. Le champ «err » est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.	114
6.4 Densité (ρ en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour le baryum pur, calculés à 0 GPa.	115
6.5 Calculs LDA et GGA des paramètres d'équilibre ; Paramètres structuraux d'équilibre (à 0GPa et 0K), paramètres de maille (a et c en $\text{\AA}$) le volume cellulaire unitaire (V en $\text{\AA}^3$), l'énergie totale (E_0 en eV/atom), module de compressibilité (B_0 en GPa) et sa première dérivée B'_0 par rapport à la pression, l'énergie de cohésion (E_{coh} en eV/atom) et l'enthalpie de formation (ΔH en eV/atom) pour le composé $BaAlGe$ dans différentes phases candidates.	119
6.6 Paramètres structuraux d'équilibre (à 0GPa et 0K), paramètres de maille (a et c en $\text{\AA}$) le volume cellulaire unitaire (V en $\text{\AA}^3$), l'énergie totale (E_0 en eV/atom), module de compressibilité (B_0 en GPa) et sa première dérivée	

	$\tilde{B}_0$ par rapport à la pression, l'énergie de cohésion (E_{coh} en eV/atom) et l'enthalpie de formation (ΔH en eV/atom) pour le composé BaAlGe avec la structure SrPtSb et celle Ni ₂ In en comparaison aux données de la littérature. Les erreurs relatives (%) des paramètres comparés aux résultats expérimentaux sont indiqués entre parenthèses.	120
6.7	Pressions de transition statiques (P_t en GPa), écarts énergétiques à l'équilibre (ΔE en meV) entre différentes structures et volumes à transition ($V_t(B_1), V_t(B_2)$ en Å ³) ainsi que volumes relatifs ($-\Delta V/V_t(B_1)\%$) pour le composé BaAlGe.	121
6.8	Constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), le rapport de Poisson (σ), les indices de Pugh (G/B) et l'indice anisotropique universel (A^U), le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) et la compressibilité (β) calculés pour le composé BaAlGe avec la structure SrPtSb.	123
6.9	Densité (ρ en g/cm ³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour les composés BaAlGe et SrAlGe, calculés à 0 GPa.	127

Liste des figures

1.1	Température critique de différents matériaux supraconducteurs, en fonction de l'année de leur découverte.	2
1.2	(Couleur en ligne) (a) La structure de type AlB_2 et quelques variantes : (b) type $SrPtSb$, (c) type $YPtAs$, (d) type $EuGe_2$, (e) structure ternaire ordonnée $EuGe_2$, (f) type $CaIn_2$ et (g) type $NdPtSb$	4
2.1	Condition de périodicité avec les fonctions de Bloch.	18
2.2	Algorithme de calcul auto-cohérent.	21
3.1	Application de la méthode de Vanderbilt pour un état $2p$ de l'oxygène : pour le potentiel ultra doux, la charge intégrée n'est pas conservée.	35
3.2	Le principe du formalisme PAW : la fonction d'onde "tous électrons" est obtenue en remplaçant la partie pseudisée autour du noyau par la fonction réelle.	36
3.3	Schéma de principe de la méthode pour générer un pseudo-potential avec Atompaw.	41
3.4	Comparaison des dérivées logarithmiques $dlog_0$ pour un calcul exact « tous électron » et celui avec pseudo-potentiels pour les éléments purs Ba, Sr, Al et Ge.	43
4.1	Représentation graphique des différents modules d'élasticité. Les flèches rouges indiquent la direction de la contrainte, et les flèches vertes représentent la direction dans laquelle la déformation est mesurée. Figure adaptée de la référence.	53
4.2	Représentation du réseau unidimensionnel (a) monoatomique et (b) diatomique. En l'équilibre mécanique les atomes sont séparés d'une distance a . Les oscillations longitudinales et transversales du réseau impliquent des déplacements colinéaires et perpendiculaires respectivement.	56
4.3	Courbe de dispersion pour un réseau unidimensionnel monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins. Toute l'information est donc contenue dans une seule zone de Brillouin.	57
4.4	Courbes de dispersion $\omega(k)$ pour un réseau unidimensionnel diatomique : branches acoustiques et optiques pour (a) $m_1 > m_2$, (b) $m_1 = m_2 = m$	59
4.5	Représentation des différentes modes de vibration.	59

4.6	Représentation 3D des modes contenus dans une calotte entre K et $K + dK$	61
4.7	(a) Courbes de dispersion $\omega(k)$ dans la direction $[100]$ d'un réseau CFC avec des interactions entre les plus proches voisins, et (b) la densité d'états du phonon $g(\omega)$ obtenue par intégration sur tous les modes du phonon.	62
4.8	Capacité calorifique selon les modèles de Debye et D'Einstein, par rapport à la température pondérée par la température de Debye.	64
5.1	Variation de l'énergie totale des éléments purs Sr, Al et Ge en fonction de la dilatation du volume de la maille.	74
5.2	Le prototype AlB_2 et sa dérivée ternaire SrPtSb.	79
5.3	Variation de l'énergie totale du composé SrAlGe en fonction de la dilatation du volume de la maille pour différentes phases.	79
5.4	Enthalpie de formation en fonction de la pression pour les phases candidates pour le composé SrAlGe.	81
5.5	Les paramètres du réseau a et c (en Å) et le rapport c/a , du composé SrAlGe avec la structure <i>SrPtSb</i> , en fonction du volume réduit.	81
5.6	La dépendance du volume des composantes du tenseur élastique du composé SrAlGe.	85
5.7	Spectre de phonons du composé SrAlGe avec la structure SrPtSb rapportée expérimentalement. La zone de Brillouin correspondante est également représentée. (droite) Densité d'états phononiques (par formule) avec la contribution de la couche GeAl comme zone ombrée.	88
5.8	(a) Déplacements atomiques du vecteur propre instable au point Γ pour la cellule unitaire doublée le long de l'axe c de la structure AlB_2 , et (b) la structure optimisée résultante en suivant ces déplacements.	90
5.9	(Centre) Spectre de phonons du composé SrAlGe en supposant la structure 2H pliée (ScAuSi). Le rayon de chaque petit cercle dans la structure de la bande est proportionnel à $\lambda_{q\nu}$ pour le mode ν au vecteur d'onde q . (droite) La surface ombrée représente la densité d'états des phonons (par formule). La fonction spectrale d'Eliashberg est représentée dans ligne continue rouge avec des unités arbitraires et le pourcentage de constante intégrée de couplage electron-phonon $\lambda(\omega)$ en ligne continue verte. (gauche) le spectre des phonons de la structure planaire 2H pour comparaison.	92
5.10	(gauche) Structure de bande électronique de la structure 1H. (droite) Contribution à la densité d'états totale des trois principaux contributeurs à l'énergie de Fermi. L'énergie nulle est ajustée au niveau de Fermi. Le rayon des petits cercles décorant les bandes est proportionnel à la contribution de l'orbitale donnée ou d'un ensemble orbitales (pour Sr-d) à la fonction d'onde à un point k donné.	94

5.11	La structure de bande électronique de la structure plane 2H qui est non primitive. C'est une cellule unitaire doublée de la structure plane primitive 1H. Elle est obtenue en pliant la structure de bande 1H le long du segment H–K et en translatant le chemin H–A–L–H de 1H (en lignes grises) pour être superposé à K– Γ –M–K. La symétrie de certaines branches discutées dans le texte est également indiquée.	97
5.12	Comparaison entre les structures de bandes de la structure 2H pliée (lignes noires) et celle plane 2H (en gris clair). Remarquez comment les principales différences sont localisées autour du niveau de Fermi, alors que de nombreuses bandes semblent presque inchangées ailleurs.	97
5.13	Détails de la dispersion d'énergie autour du niveau de Fermi le long de H–K– Γ –M où les symétries de certaines branches sont indiquées. On note les deux ouvertures de gap en H pour les bandes pliées à caractère principalement Al- p_z et Ge- p_z respectivement. Notez également les forts anti-croisements après le plissement le long de K– Γ et Γ –M avec un net gain d'énergie.	99
5.14	Surface de Fermi de la structure plane 1H. L'échelle de couleur est liée à la vitesse de Fermi. Elle est constituée de deux feuilles. Un cylindre quasi bidimensionnel avec six ponts tubulaires et une poche électronique avec un sommet en forme de spirale au centre.	101
5.15	Le caractère orbital des fonctions d'onde à la surface de Fermi. L'échelle de couleurs est liée à la proportion (en pourcentage) d'une orbitale donnée dans la fonction d'onde électronique en un point donné de la surface Fermi. Remarquez comment les orbitales Al- p_z sont dominantes.	101
5.16	La FS de la structure plane 2H comparée à la structure pliée. Les trois figures ci-dessus correspondent à la configuration plane. La SF pleine en (a) qui est faite de deux parties (c) et (e). Les autres figures du bas correspondent à la configuration pliée. L'échelle de couleur est liée à la vitesse de Fermi avec les mêmes valeurs que dans la Fig. 5.14.	101
5.17	L'échelle de couleur (la même que dans la Fig. 5.15) reflète le pourcentage de contribution des orbitales Al- p_z aux fonctions d'onde à la SF.	101
6.1	Variation de l'énergie totale de Ba en fonction de la dilatation du volume de la maille.	113
6.2	Les structures cristallines hexagonales du composé BaAlGe : (a) la structure SrPtSb et (b) la structure Ni ₂ In.	117
6.3	Equations d'états à 0 K des structures candidates pour le composé BaAlGe. ...	118
6.4	Le volume en fonction de la pression du composé BaAlGe avec les phases candidates.	118
6.5	Les paramètres du réseau a et c (en Å) et le rapport c/a du composé BaAlGe	

	avec la structure SrPtSb en fonction de volume.	119
6.6	Enthalpie de formation en fonction de la pression pour les phases candidates du composé BaAlGe.	121
6.7	La dépendance du volume des composantes du tenseur élastique du composé BaAlGe.	125

CHAPITRE 1

Introduction

Sommaire

1.1 Introduction	1
1.2 Problématiques et objectifs	3
1.3 Structuration de la thèse	5

1.1 Introduction

Le monde des matériaux présente une extraordinaire diversité d'architectures (cristaux, verres, mousses, gels, ...) et de comportements physiques (métaux, isolants, semi-conducteurs, ...). La physique de la matière condensée cherche à comprendre leurs propriétés.

La recherche scientifique est généralement menée suivant les deux axes classiques : (i) recherche théorique et (ii) recherche expérimentale. Depuis l'apparition et surtout la démocratisation des ordinateurs et la puissance du calcul qu'ils offrent durant ces trois dernières décennies, un troisième axe a connu une grande expansion : c'est la modélisation numérique. Elle permet de décrire un système réel par le biais des modèles mathématiques ; le but étant que la description soit en mesure de reproduire les propriétés étudiées dans les limites de la précision souhaitée ce qui constitue une validation du modèle. Le modèle ainsi validé, devient un outil prédictif en mesure d'enrichir le savoir scientifique en donnant des informations qui peuvent ne pas être accessibles ni par l'expérience ni par la théorie ; cet enrichissement ouvre le chemin vers d'autres investigations expérimentales et théoriques qui influenceront à leur tour la modélisation numérique, ceci dénote la complémentarité qui s'établit entre les trois axes de recherche [1]. En outre, la simulation numérique est largement utilisée dans l'étude des composés intermétalliques, particulièrement les composés binaires et ternaires. Ces derniers présentent des phénomènes physiques qui, à nos jours, sont spectaculaires, comme le phénomène de la supraconductivité. Ce phénomène est un état particulier de la matière dans lequel le matériau perd toute sa résistance électrique à condition que leur température soit inférieure à une

certaine valeur appelée température critique T_c . Les températures critiques sont généralement très basses : 4 degrés au-dessus du zéro absolu dans le mercure (ce phénomène a été découvert en 1911). Le graphe de la figure 1.1 représente la température critique de différents matériaux supraconducteurs, en fonction de l'année de leur découverte : comme vous le constatez, tous les matériaux connus avant 1986 ne dépassent guère une vingtaine de degrés Kelvin. En 1986, la découverte par Bednorz et Müller de la supraconductivité à 30K dans l'oxyde $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ fait donc l'effet d'une bombe ! Et ce d'autant plus que, en quelques mois seulement, d'autres matériaux sont découverts avec des températures critiques bien plus élevées ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ avec $T_c = 92 \text{ K}$ dès 1987 ; le record est actuellement $T_c = 136 \text{ K}$ pour certains cuprates et même $T_c = 164 \text{ K}$ sous pression). La recherche de nouveaux supraconducteurs d'intérêt pratique connaît également, dans la foulée des cuprates, un nouvel élan, avec la découverte de la supraconductivité dans le composé binaire MgB_2 par Jun Akimitsu, en 2001, à une température de 39 K [2]. En 2010 un nouveau groupe de supraconducteurs organiques fait son apparition : les acènes, constitués de cycles benzéniques [3]. La température critique record a été portée à 33 K en 2012 et les acènes restent d'une actualité brûlante; et une nouvelle onde de choc se produit en 2015, avec la mise en évidence de la supraconductivité dans le composé H_3S qui, lorsqu'il est soumis à une pression supérieure à 200 GPa , présente une température critique [4] supérieure à 200 K ; et il est fort à parier que l'histoire n'en restera pas là !

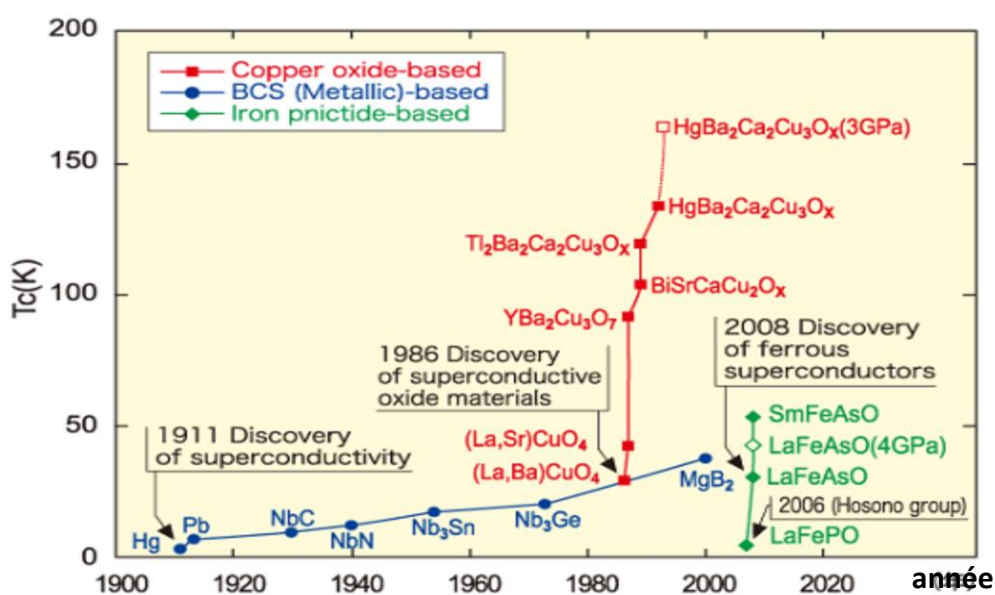


FIG. 1.1 – Température critique de différents matériaux supraconducteurs, en fonction de l'année de leur découverte.

En effet, la découverte de la supraconductivité dans le composé MgB_2 a suscité une grande attention en raison des intérêts de la recherche fondamentale [5] et des applications pratiques [6]. Elle cristallise dans la structure de type AlB_2 avec un groupe d'espace de $P6/mmm$ ($\bar{D}_{6h}$, No. 191) [7]. De nombreux efforts pour trouver un nouveau supraconducteur avec une température critique T_c plus élevée dans la famille AlB_2 ont été infructueux jusqu'à présent. Il y a huit électrons de valence dans une cellule unitaire qui appartiennent à deux groupes selon la symétrie des fonctions d'onde : les bandes σ proviennent des orbitales s , p_{xy} de B et forment un réseau en nid d'abeilles solide d'atomes de bore, tandis que les bandes π proviennent des orbitales p_z de B et présentent une conductivité tridimensionnelle. Le couplage électron-phonon entre le plan du mode de phonon E_{2g} et le plan des électrons σ dans une couche de bore est le principal mécanisme de la supraconductivité [8]. En raison de deux bandes intrinsèquement différentes, le composé MgB_2 présente deux gaps d'énergie supraconducteurs différents [9,10].

Dans ce contexte, des études sur la supraconductivité dans les siliciures ternaires, MASi ($M = \text{Ca, Sr, Ba, A} = \text{Al, Ga}$), ont été suscitées par CaSi_2 qui devient supraconducteur ($T_c = 14\text{K}$) à haute pression, au-dessus de 16 GPa, alors que c'est un semi-métal à la pression ambiante [11]. Il subit une transition de phase avec pression d'une structure trigonale avec des couches de Si plissées à la structure AlB_2 . Le composé MASi possède neuf électrons de valence, avec un électron de plus que le composé MgB_2 [12]. CaAlSi a la plus haute température critique, $T_c = 7.8\text{ K}$, parmi les siliciures ternaires [13]. Cependant, il a été trouvé que la structure consiste en 6 slabs, $6H - \text{CaAlSi}$, alors que la température T_c d'une slab, $1H - \text{CaAlSi}$, est de 6.5 K [14]. Les siliciures ternaires sont métalliques avec une seule bande π^* partiellement remplie provenant d'orbitales anti-liantes p_z , tandis que les bandes σ sont entièrement occupées [15]. Ils présentent une conductivité de type électronique qui diffère de la conductivité de type trou de MgB_2 [16]. Les électrons d dans les atomes de métal M, par exemple, d'origine $3d_{xy}$ et d_{z^2} de Ca, jouent un rôle important qui diffère de celui du MgB_2 avec seulement des électrons s et p [17,18]; les atomes de métal M jouent également un rôle actif dans la détermination de la dynamique du réseau [15]. Il est rapporté que l'interaction électron-phonon médiée par un mode de phonon doux vibrant le long de la direction z donne lieu à une supraconductivité de type BCS [19].

1.2 Problématiques et objectif

Récemment, M. J. Evans et al [20] ont principalement étudié plusieurs composés ternaires

ayant neuf électrons de valence, MAB (M = Ca, Sr, Ba; A = Al, Ga, In; B = Si, Ge, In), de structures dérivants du prototype AlB_2 , comme le montre la figure 1.2. Ils ont mené un travail principalement expérimental. Ils ont étudié les propriétés structurales et les propriétés magnétiques, mais surtout l'aspect supraconducteur. Ils ont mis en évidence que la supraconductivité n'est pas restreinte uniquement aux silicides de gallium ou aluminium mais se trouve aussi dans les germanides, dont $SrAlGe$ ($T_c = 6,7$ K) et $BaAlGe$ ($T_c = 6,3$ K). Ces derniers composés sont les deux supraconducteurs les plus élevés à pression ambiante. Ils ont conclu qu'une propriété fondamentale est nécessaire pour avoir une supraconductivité qui est le fait d'avoir un réseau hexagonal plan ou légèrement plissé dans la structure AlB_2 .

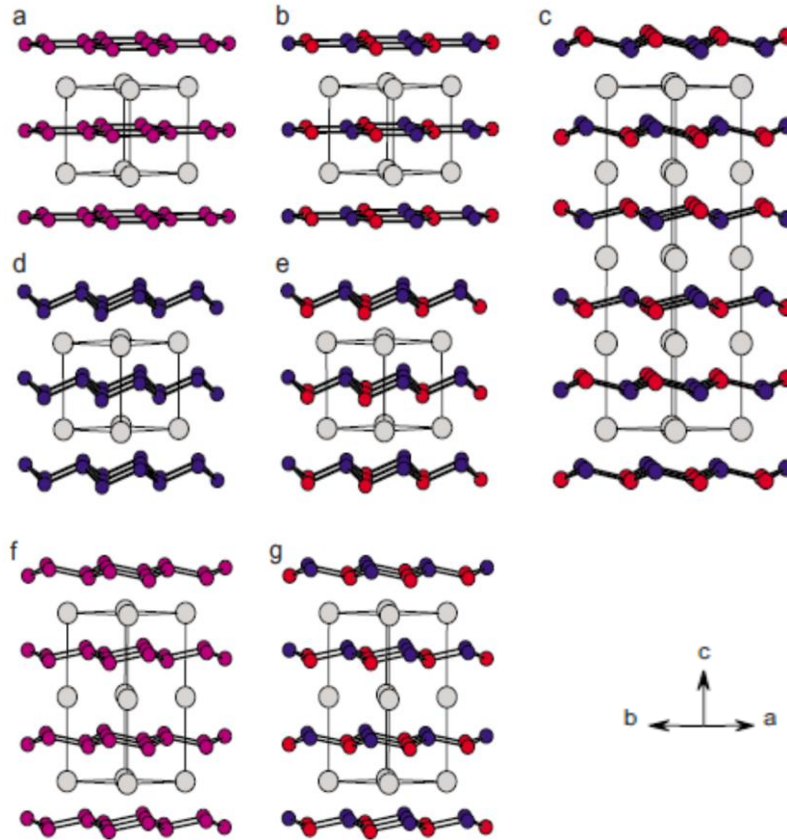


FIG. 1.2- (a) La structure AlB_2 et quelques variantes : (b) type $SrPtSb$, (c) $YPtAs$, (d) type $EuGe_2$, (e) structure ternaire ordonnée $EuGe_2$, (f) type $CaIn_2$ et (g) de type $NdPtSb$.

Du point de vue théorique, et d'une part, les résultats de calcul disponibles du composé $SrAlGe$ montrent des instabilités dynamiques possibles et des difficultés à reproduire la température critique [21]. Dans le but de traiter cette problématique scientifique, on essaye de clarifier l'origine de la supraconductivité SC dans le germanide $SrAlGe$ pour lequel $T_c = 6.7$ K

[20], et de résoudre la contradiction entre l'expérimentale et la théorie en montrant comment la structure de type AlB_2 acceptée expérimentalement est suggérée comme étant dynamiquement instable à 0 K.

D'autre part, la stabilité structurale et les propriétés supraconductrices SC du composé $BaAlGe$ ne sont pas, jusqu'à présent, étudiées. Pour éclaircir toutes les zones d'ombres dans la littérature expérimentale et approfondir notre connaissance de ce composé, on essaye d'examiner numériquement la stabilité structurale dans la structure AlB_2 . L'étude sera axée principalement sur les propriétés structurales et élastiques.

Notre travail a porté justement sur l'aspect théorique de premier principe. Il sera basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. On utilisera le code Abinit qui est un code à ondes planes dans le cadre de la méthode PAW qui prend en considération l'effet des électrons du cœur dans le cadre de l'approximation du cœur gelé (frozen core approximation). Plusieurs fonctionnelles approchées des énergies d'échanges et de corrélations seront testées pour adopter la fonctionnelle la plus appropriée. Dans le calcul des constantes d'élasticité, on utilisera la méthode contrainte-déformation. Les spectres des phonons seront calculés dans le cadre du traitement perturbatif de la théorie de la fonctionnelle de densité DFPT avec le code Quantum Espresso.

1.3 Structuration de la thèse

Ce travail s'articule en sept chapitres. Dans le deuxième chapitre, nous présentons brièvement un aperçu des fondements théoriques des calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, qui est à la base des méthodes modernes de calculs de structure électronique, et la méthode PAW adoptées dans ce travail.

Le chapitre suivant de ce manuscrit porte sur la théorie des pseudo-potentiels ainsi que les méthodes qui les génèrent. Cela est poursuivi par la génération et la validation des données atomiques des éléments des systèmes étudiés. Le quatrième chapitre est un exposé des méthodes concernées au calcul de différentes propriétés des éléments purs et les systèmes étudiés qui les constituent. Le cinquième et le sixième chapitre sont dédiés à la re-investigation de la stabilité structurale et les propriétés supraconductrices des composés $MAI\text{Ge}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$). Dans un premier temps, nous exposons les résultats relatifs aux matériaux purs : Ba, Sr, Al et Ge. Ensuite, nous discutons nos principaux résultats relatifs aux diverses propriétés des composés étudiés. Le chapitre sept, qui clôture ce mémoire, est achevé par une conclusion générale résumant les résultats les plus importants avec des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] P. Hassen, Physical metallurgy, Cambridge University press, 1978.
- [2] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani et J. Akimitsu. Nature. 410 : 63-64, 2001.
- [3] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa et Y. Kubozono. Nature, 464 : 76-79, 2010.
- [4] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov et S. I. Shylin. Nature 525 : 73-76, 2015.
- [5] V. Moshchalkov, M. Menghini, T. Nishio, Q.H. Chen, A.V. Silhanek, V.H. Dao, L.F. Chibotaru, N.D. Zhigadlo et J. Karpinski. Phys. Rev. Lett., 102 : 117001, 2009.
- [6] E.W. Collings, M.D. Sumption, M. Bhatia, M.A. Susner et S.D. Bohnenstiehl. Supercond. Sci. Technol., 21 : 103001, 2008.
- [7] R.-D. Hoffmann et R. Pottgen. Z. Kristallogr., 216 : 127-145, 2001.
- [8] J. M. An et W. E. Pickett. Phys. Rev. Lett., 86 : 4366, 2001.
- [9] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov et L. L. Boyer. Phys. Rev. Lett., 86 : 4656, 2001.
- [10] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen et S.G. Louie. Nature, 418 : 758, 2002.
- [11] S. Sanfilippo, H. Elsinger, M. Núñez Regueiro, O. Laborde, S. LeFloch, M. Affronte, G. L. Olcese et A. Palenzona. Phys. Rev. B, 61 : R3800, 2000.
- [12] S. Fahy et D.R. Hamann. Phys. Rev. B, 41 : 7587, 1990.
- [13] M. Imai, K. Nishida, T. Kimura et H. Abe. Appl. Phys. Lett., 80 : 1019, 2002.
- [14] S. Kuroiwa, H. Sagayama, T. Kakiuchi, H. Sawa, Y. Noda, et J. Akimitsu. Phys. Rev. B, 74 : 014517, 2006.
- [15] G. Q. Huang, L. F. Chen, M. Liu et D.Y. Xing. Phys. Rev. B, 69 : 064509, 2004.
- [16] B. Lorenz, J. Lenzi, J. Cmaidalka, R. L. Meng, Y. Y. Sun et Y. Y. Xue et C.W. Chu. Phys. C: Supercond. Appl., 383 : 191, 2002.
- [17] I. I. Mazin et D.A. Papaconstantopoulos. Phys. Rev. B, 69 : 180512, 2004.
- [18] M. Giantomassi, L. Boeri et G.B. Bachelet. Phys. Rev. B, 72 : 224512, 2005.
- [19] S. Kuroiwa, A. Q. R. Baron, T. Muranaka, R. Heid, K. P. Bohnen et J. Akimitsu. Phys. Rev. B, 77 : 140503, 2008.
- [20] M. J. Evans, Y. Wu, V. F. Kranak, N. Newman, A. Reller, F. J. Garcia-Garcia et U. H. aussermann. Phys. Rev. B, 80 : 064514, 2009.
- [21] C. Parlak. Comp. Mater. sci., 93 : 201–205, 2014.

Calculs ab initio de structure électronique

Sommaire

2.1 Introduction	7
2.2 Equation de Schrödinger à N corps	8
2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	9
2.4 Approximation de Hartree	9
2.5 Approximation de Hartree-Fock	11
2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
2.7 Equations de Kohn et Sham	13
2.8 Les fonctionnelles de la DFT	14
2.8.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)	15
2.8.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	16
2.9 Technique de résolution des équations de Kohn-Sham	17
2.9.1 Les bases d'ondes planes	17
2.9.1.1 Théorème de Bloch	17
2.9.1.2 Constructions des ondes planes	19
2.9.2 Résolution numérique	20
2.9.3 Relaxation de structure	21
2.10 Implémentations de la DFT	22
2.10.1 ABINIT	22
2.10.2 Quantum Espresso	22
2.11 Conclusion	23

2.1 Introduction

La compréhension la plus élémentaire de la matière, que ce soit dans ses formes atomiques, liquide et solide demande la résolution de l'équation de Schrödinger de la mécanique à N corps. Néanmoins, il n'est pas possible de résoudre cette équation de manière exacte pour N

supérieur à deux et, pour cette raison, un recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre, nous poserons les bases théoriques nécessaires à la compréhension du manuscrit. En effet, notre travail étant basé sur la comparaison entre les données expérimentales et celles obtenus par le calcul, il est important de connaître les divers théories que nous avons utilisées, les approximations liées à celles-ci et les aspects de ses implémentations pratiques qui nous permettent de mettre ces théories en œuvre : Abinit et Quantum Espresso.

2.2 Equation de Schrödinger à N corps

Tout système matériel se compose d'un très grand nombre de particules en interaction, les électrons et les noyaux. Selon la mécanique quantique non-relativiste, l'état fondamental du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] donnée par :

$$\hat{H}\psi_n(\{r\}, \{R\}) = E_n\psi_n(\{r\}, \{R\}) \quad (2.1)$$

ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système. $\{r\} = \{r_1, r_2, \dots, r_n\}$ représente les vecteurs positions des électrons et $\{R\} = \{R_1, R_2, \dots, R_N\}$ représente les vecteurs positions des noyaux. $\hat{H}$ est l'hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les formes d'énergies mises en jeu dans le système :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (2.2)$$

Où $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$ sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, $\hat{V}_{e-e}$, $\hat{V}_{N-N}$ sont les opérateurs d'énergie potentielle de répulsion entre électrons et entre noyaux, $\hat{V}_{e-N}$ est l'opérateur d'énergie potentielle d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire¹:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{e-N} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (2.7)$$

¹ Dans ce manuscrit nous avons adoptés, pour les équations de la mécanique quantique, les unités atomiques, c'est-à-dire $\hbar = 1$, $e^2 = 1$ et $m_e = 1$ ce qui donne des énergies en Hartree.

Pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interactions où les fonctions d'ondes dépendent de N coordonnées tridimensionnelles, la fonction globale dépend de $(3N+3M)$ variables et l'équation de Schrödinger (2.1) reste trop compliquée pour des solutions analytiques. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de *Born-Oppenheimer* (BO), dite adiabatique, permet de simplifier l'équation (2.1) en dissociant le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [2] :

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{el} \times \psi_{noyaux} \quad (2.8)$$

En effet, les noyaux sont plus massif que les électrons ($m_N = 1836m_e$) ce que fait que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on l'on considère comme figées dans l'étude du mouvement des électrons du système. Ainsi, La configuration électronique peut être considérée comme complètement relaxée dans son état fondamental pour chaque position occupée par les ions durant leurs déplacements. Alors, le problème quantique où il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons et M noyaux est remplacé par la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel ionique, le tout dépendant *paramétriquement* de la position des noyaux qui sont traités classiquement² :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|r_i - R_j|} \right] \psi_{el}(\{r\}) = E_{el} \psi_{el}(\{r\}) \quad (2.9)$$

avec E_{el} est l'énergie électronique valeur propre de l'hamiltonien électronique H_{el} .

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électron-électron. Cette difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à recourir à d'autres approximations complémentaires.

2.4 Approximation de Hartree

En 1927, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à exprimer la

² En effet, dans un même système d'électrons-ions la longueur d'onde de De Broglie des noyaux est beaucoup plus petite que celle des électrons à cause de la différence de masse. Si la longueur d'onde des électrons est de l'ordre des distances interatomique celle des noyaux sera beaucoup plus petite ce qui justifie le traitement classique des noyaux. Cependant, des exceptions peuvent survenir dans des conditions particulières notamment pour l'atome d'hydrogène.

fonction d'onde globale solution du problème comme un produit direct d'orbitales à un électron indépendantes les unes des autres (mono-électroniques) :

$$\psi_{Hartree} = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (2.10)$$

Le principe variationnel³ basé sur la fonction d'onde, nous permet d'obtenir, dans l'approche de Hartree, un ensemble d'équations différentielles mono-électroniques avec la même forme que l'équation de Schrödinger, appelées équations de Hartree, dépendant d'une variable à la fois :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.11)$$

Où V_{eff} est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Il doit tenir en compte le potentiel dû aux interactions, à la fois, noyaux-noyaux et électrons-noyaux dans le système :

$$V_{ext} = - \sum_j \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (2.12)$$

et le potentiel de Hartree représentant la répulsion électrostatique de la densité de charge moyenne négative $\rho(r)$ des autres électrons :

$$V_H = \int d^3 r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (2.13)$$

avec

$$\rho_i(r) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r_j)|^2 \quad (2.14)$$

Finalement, le potentiel effectif est exprimé comme la somme de ces deux contributions :

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

D'après les équations (2.11), (2.13) et (2.14) la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes résoudre et le problème électronique du système à une *solution auto-cohérente*.

Cette approximation a un handicap important : c'est le fait que les fonctions d'ondes de Hartree ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, \dots, r_j, \dots, r_n) \quad (2.15)$$

³ Le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.

2.5 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [4] a corrigé ce défaut en imposant cette antisymétrie en écrivant la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_{Hartree-Fock}(\{r\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(r_1) & \psi_\beta(r_1) & \dots & \psi_\nu(r_1) \\ \psi_\alpha(r_2) & \psi_\beta(r_2) & \dots & \psi_\nu(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(r_n) & \psi_\beta(r_n) & \dots & \psi_\nu(r_n) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Le principe variationnel, encore une fois, nous permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock à une particule :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z_i}{|r_i - R_j|} + \sum_\mu \int |\psi_\mu(r_j)|^2 \frac{dr_j}{|r_i - r_j|} \right] \psi_\lambda(r_i) \\ & - \sum_\mu \left[\int \psi_\mu^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_\lambda(r_j) dr_j \right] \psi_\mu(r_i) = \varepsilon_i \psi_\lambda(r_i) \end{aligned} \quad (2.17)$$

On peut voir que cette équation diffère de celle de Hartree d'un terme supplémentaire non locale (dernier terme avant le signe d'égalité) qui s'appelle : terme d'échange. Ce terme est purement quantique qui corrige le défaut de l'approximation de Hartree provenant de l'antisymétrie (principe d'exclusion de Pauli) mais complique considérablement les calculs. Cependant, il ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et le mouvement des autres. A cette fin, notons que le traitement des systèmes étendus comme les solides, reste difficile.

2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab initio. Elle est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

L'approche de la fonctionnelle de la densité exprime les propriétés de l'état fondamental⁴, telles que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques en terme de densité électronique $\rho(r)$ ou de densité par spin $\rho_s(r)$. La théorie de base de la fonctionnelle de densité a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [5]. L'origine de ces théorèmes est tirée du travail de Slater et des travaux de Thomas et Fermi⁵ [6-9].

⁴ Cette méthode évite d'avoir de calculer la fonction d'onde de l'état fondamental.

⁵ Ils sont les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité. Dans leurs modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de base de la DFT sont alors :

1. Pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné, l'énergie totale de l'état fondamental E d'un système électronique non dégénéré est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$.

La conséquence de ce premier théorème fondamental est que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique sans aucun recours à la fonction d'onde [5]:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (2.18)$$

Où

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.19)$$

$F[\rho(r)]$ est fonctionnelle indépendante de $v_{ext}(r)$, dite universelle, et elle n'est pas connue de manière exacte à cause du 3^{ème} terme de l'égalité, i.e. $E_{xc}[\rho(r)]$.

2. Pour tout système multiélectronique, La fonctionnelle de l'énergie totale possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental :

$$\min(E[\rho(r)]) = E[\rho_0(r)] \quad (2.20)$$

$\rho_0(r)$ est la densité de l'état fondamental.

Cependant, la question qui se pose est comment déterminer la fonctionnelle $F[\rho(r)]$. Pour y parvenir, cette fonctionnelle inconnue est réécrite sous la forme approximative :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

Où :

- $T_s[\rho(r)]$ est le terme d'énergie cinétique des électrons de même densité électronique $\rho(r)$:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1} f_i \int \phi_i(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) \quad (2.22)$$

Où le terme f_i correspond à l'occupation partielle des orbitales ϕ_i ($0 \leq f_i \leq 1$) et ρ la densité de charge donné par :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\phi(r)|^2 \quad (2.23)$$

- $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie d'interaction classique de Coulomb, i.e. la contribution de Hartree à l'énergie.

homogène, car leur inconvénient est qu'elle ne décrit pas la liaison entre les atomes, donc les molécules et les solides ne peuvent pas traiter par cette théorie.

- $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques à N-corps qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree.

Une autre question est comment connaître la densité qui minimise l'énergie. En principe, il est possible de calculer la densité électronique fondamentale en minimisant directement la fonctionnelle $E[\rho(r)]$. Cependant, cela sous-entend que les deux premiers termes de cette fonctionnelle sont calculables exactement. Le dernier terme $E_{xc}[\rho(r)]$ reste inconnu où la formulation exacte d'exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité est trop difficile. Il est alors nécessaire d'utiliser la formulation de Kohn et Sham pour résoudre ce problème.

2.7 Equations de Kohn et Sham

En 1965, *Kohn et Sham* [10] ont montré comment, formellement, de remplacer le problème à plusieurs électrons interagissant par un système fictif des électrons indépendants. La condition étant que la densité de charge de l'état fondamental du nouveau système doit être la même que celle du système réel. *Kohn et Sham* [10] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int V_{ext}[\rho(r)]dr + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.24)$$

Le terme d'énergie cinétique, 1^{er} terme, et celui de Hartree, 3^{ème} terme, sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. Le terme d'échange et de corrélation, dernier terme, prend en compte la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons indépendants de *Kohn et Sham* ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree.

L'application du principe variationnel du deuxième théorème à l'équation (2.24) donne :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(\rho) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|}dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon \quad (2.25)$$

Où ε est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation de la densité. Si on compare cette équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$,

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{eff}(r) = \varepsilon \quad (2.26)$$

On obtient que les deux équations sont identiques sous la condition que le potentiel de Kohn-

Sham est donné par :

$$V_{KS}(r) = V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.27)$$

avec :

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Les équations de *Kohn* et *Sham*, qui permettent de résoudre le problème et de trouver la densité $\rho(r)$ qui minimise l'énergie de système d'une manière auto-cohérente, sont alors :

$$H_{KS}\psi_i^{KS}(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right]\psi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(r) \quad (2.28)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\psi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.29)$$

ε_i^{KS} et ψ_i^{KS} sont respectivement, les énergies propres et les orbitales mono-électroniques, dites de Kohn et Sham.

En remplaçant dans l'équation (2.27), l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (2.28), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système⁷:

$$E[\rho(r)] = \sum_i^{N_e} \varepsilon_i^{KS} + \int V_{ext}\rho(r)dr + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.30)$$

La méthode de Kohn et Sham est formellement exacte, sauf le potentiel d'échange et de corrélation n'est pas connu et apparaît comme un terme correctif. Il faut alors recourir à une approximation pour l'écrire explicitement.

2.8 Les fonctionnelles de la DFT

Toutes les difficultés liées au problème à N corps résident dans l'expression formelle de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. Cette dernière nous efforcera de rechercher des approximations précises qui se poursuivent encore de nos jours. Nous allons présenter les principales familles de fonctionnelle d'échange-corrélation, qui ont déjà largement utilisés la LDA et la GGA

⁶ Remarques :

- Il y a une ressemblance entre les équations de Hartree (Hartree-Fock) et les équations de Kohn-Sham bien que ψ_i n'a pas la même signification physique.
- Les orbitales mono-électroniques ψ_i^{KS} solutions de l'équation de Kohn-Sham n'ont pas de sens physique, ils sont des orbitales mathématiques peuvent être utilisés seulement pour déterminer la densité d'électrons.

⁷ Dans la fonctionnelle de Kohn-Sham, la valeur minimale de l'énergie totale c'est la seule a un sens physique réel.

2.8.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale est proposé par Kohn et Sham [11]. Cette approximation est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme, elle consiste de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . Pour une densité électronique fluctue lentement, le potentiel d'échange-corrélation peut être approximé comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r \quad (2.31)$$

ε_{xc}^{hom} étant l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz homogène d'électrons qui a la même densité de charge $\rho(r)$ comme un gaz réel d'électrons au point r . Dans ε_{xc}^{LDA} , les contributions à l'échange et à la corrélation sont écrites séparément:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (2.32)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, la polarisation des spins est prise en compte et conduit à la LSDA ou S désigne le spin électronique. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux densités $\rho_{\uparrow}(r)$ et $\rho_{\downarrow}(r)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^{\alpha}(r)$ (où α désigne l'orientation $\uparrow$ ou $\downarrow$). Dans cette approximation, l'énergie d'échange et de corrélation s'exprime de la manière suivante [12] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^{\uparrow}(r), \rho^{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho^{\uparrow}(r), \rho^{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.33)$$

Ici $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho^{\uparrow}(r), \rho^{\downarrow}(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde de Kohn et Sham est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^{\uparrow}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i^{\uparrow} \psi_i(r) \quad (2.34)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^{\downarrow}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i^{\downarrow} \psi_i(r) \quad (2.35)$$

Dans ces deux derniers équations le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution « échange – corrélation ». On écrit alors $v_{eff}^{(\downarrow, \uparrow)}(r)$:

$$v_{eff}^{\uparrow}(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}^{(\uparrow, \downarrow)}}{\delta \rho^{\uparrow}(r)} \quad (2.36)$$

$$v_{eff}^{\downarrow}(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}^{(\uparrow, \downarrow)}}{\delta \rho^{\downarrow}(r)} \quad (2.37)$$

Il existe de nombreuses schémas de paramétrisation pour l'énergie d'échange-corrélation ε_{xc}

comme celles de Wigner [13], Ceperly et Alder [14], Perdew et Zunger [15], Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist [16], Vosko, Wilk et Nusair [12] et Perdew et Wang [18]. Cette dernière fonctionnelle est souvent la plus employée et c'est celle qui est utilisée dans notre travail implantant dans le code Abinit.

Au-delà de la fonctionnelle L(S)DA, les fonctionnelles de type GGA, permettent de s'approcher progressivement de la prise en compte du gaz d'électron sous sa forme réelle, c'est-à-dire, non uniforme et non locale.

2.8.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA (ou LSDA) a donné très bon résultats, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. Une façon de l'améliorer est de considérer de l'inhomogénéité de la densité électronique. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA. Dans cette approximation le terme E_{xc} s'écrit sous la forme suivante [19] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r \quad (2.38)$$

Ou encore, si on tient compte du spin

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] = \int f_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r), \nabla \rho^\uparrow(r), \nabla \rho^\downarrow(r)) d^3r \quad (2.39)$$

$f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r))$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Cette fonction doit être paramétrisée sous forme analytique.

Plusieurs développements de E_{xc}^{GGA} pour différents f_{xc} ont été proposés, parmi lesquels ressortent la fonctionnelle de Becke *B88*⁸ [20], ultérieurement modifiée par Lee, Yang et Parr [21], résultant en la fonctionnelle *B3LYP* [22], la fonctionnelle *PW91* [23], et la fonctionnelle *PBE* [24]. Cette dernière, à la différence des autres fonctionnelles mentionnées, ne contient pas de paramètres ajustables et est donc considérée très satisfaisante du point de vue théorique et elle est utilisée dans nos calculs).

Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur-corrige parfois la LDA [25,26]. C'est pourquoi dans la partie résultats de cette thèse nous

⁸ Les significations de ce acronyme et ceux qui le suivent sont:

B88 : fonctionnelle d'échange GGA introduit par Becke en 1988.

B3LYP : fonctionnelle à trois (3) paramètres introduit par Becke et LYP Lee, Yang et Parr.

PW91 : fonctionnelle d'échange GGA introduit par Perdew et Wang en 1991.

PBE : fonctionnelle d'échange GGA introduit par Perdew, Burke et Ernzerhof.

avons systématiquement comparé les stabilités relatives des phases ainsi que les constantes élastiques obtenues en GGA et en LDA.

2.9 Technique de résolution des équations de Kohn-Sham

Nous pouvons maintenant résoudre les équations de Kohn-Sham de la DFT où tous les différents termes de l'hamiltonien sont définis. De façon pratique, la résolution de ces équation nécessite de construire les fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i à partir de combinaisons linéaires de fonctions de base. Il existe différents types de fonctions de base, dont les fonctions d'ondes planes.

2.9.1 Les bases d'ondes planes

L'une des grands types de bases utilisés par la majorité des codes pour résoudre l'équation de *Kohn-Sham*, numériquement, est la base d'onde plane. Celle-ci est la plus simple et, en générale, la plus favorables pour des systèmes étendus, comme les solides. Pour un solide périodique, comme dans notre travail, en utilisant des conditions aux limites périodiques dans les trois dimensions, le choix naturel est l'utilisation d'une base d'ondes planes pour lesquelles ces conditions sont introduites aisément en utilisant le théorème de Bloch.

2.9.1.1 Théorème de Bloch

Dans un cristal parfait et à *OK*, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Comme il est montré sur la figure 2.2, les potentiels externes engendrés par les électrons sont aussi périodiques de période correspondant à la longueur de la maille unitaire, soit $\vec{R}$, le vecteur de translation du réseau direct de Bravais correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires du réseau dans l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (2.42)$$

Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur r peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.43)$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch [27]. Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde ψ_k d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{\vec{k}}(r) \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{R})] \quad (2.44)$$

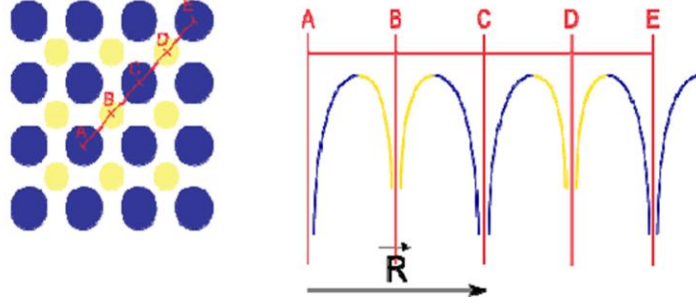


FIG. 2.1 - Condition de périodicité avec les fonctions de Bloch.

Où $\vec{k}$ est un vecteur de Bloch ou vecteur d'onde. Il est défini dans le réseau réciproque dans la première zone de Brillouin, maille élémentaire du réseau réciproque, et il obéit à la condition de Bragg $(K + G)^2 = |K|^2$. A droite de l'égalité, le premier terme correspond à la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de maille réciproques du cristal. Par suite, le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites⁹ pour les fonctions d'ondes d'une particule unique formulées dans l'équation suivante :

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{(\mathbf{k}+\mathbf{G})}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.45)$$

Ici $\mathbf{G}$ représente les vecteurs du réseau réciproque du cristal correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires de ce réseau :

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad (2.46)$$

avec :

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (2.47)$$

En pratique, l'équation de Schrödinger traite un nombre infini d'électrons qui revient alors à exprimer la fonction d'onde électronique en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques $\mathbf{k}$ dans la première zone de Brillouin, ce qui est évidemment techniquement impossible. Toutefois, on peut noter que les fonctions d'onde électroniques pour des $\mathbf{k}$ proches sont quasiment identiques. Ainsi, on peut restreindre le nombre de points $\mathbf{k}$ nécessaires. Ce nombre peut encore être réduit en utilisant les propriétés de symétries du système. On peut alors utiliser des grilles de points $\mathbf{k}$ prédéfinies. Dans nos calculs, nous

⁹ Ces sont les conditions de Born-Von Karman qui montrent que les vecteurs $\vec{k}$ occupent l'espace réciproque d'une façon discrète mais presque continue (quasi-continue). Le nombre de vecteurs d'onde $\vec{k}$ permis dans la première zone de Brillouin est égal au nombre de sites dans le cristal.

utiliserons la méthode d'échantillonnage la plus répandue, celle proposée par Monkhorst et Pack [27] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k , de dimension choisie, déterminée par une formule valable quel que soit le cristal.

$$K_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} G_i \quad (2.48)$$

où $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ et δ_i un paramètre avec lequel la grille peut être non translatée ($\delta_i = 0$) ou translatée¹⁰ ($\delta_i = 1$) de façon à éviter le point de haute symétrie Γ en centre de zone de Brillouin.

2.9.1.2 Constructions des ondes planes

Le théorème de Bloch permet d'exprimer les fonctions d'ondes électroniques aux points k sur une base d'ondes planes discrète appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_{G(k)}$ représente une énergie cinétique $(\hbar^2/2m)|k + G|^2$. Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible sont plus importantes que celles associées aux ondes planes avec grande énergie cinétique. La base d'ondes planes peut donc être tronquée pour ne garder que les ondes planes $e^{i(G.r)}$ dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure :

$$(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}| \leq E_{cut-off} \quad (2.48)$$

avec

$$E_{cut-off} = (\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \quad (2.49)$$

$\vec{G}_{max}$ est le rayon d'une sphère centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition $|\vec{k} + \vec{G}| \leq G_{max}$. Dans ces conditions, les fonctions d'onde sont calculées en un nombre fini de points k de la zone de Brillouin et les fonctions d'onde sont développées sur une base finie d'ondes planes. Le nombre d'ondes planes pris en compte dans le calcul est donc :

$$N_{pw} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (2.50)$$

Où N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ à l'aide des quels la première zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation. Un développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes possède de nombreux avantages. Cependant, une valeur trop petite de $E_{cut-off}$ va introduire une erreur dans le calcul de l'énergie totale et

¹⁰ Abinit permet de faire cette translation avec la variable Shiftk qui est pris, dans nos calculs, 0.5 0.5 0.5.

une grande valeur de $E_{cut-off}$ augmente la précision du calcul mais le rend également plus coûteux en temps. En pratique pour choisir sa valeur, on augmente l'énergie de coupure jusqu'à ce que l'énergie totale soit convergée à une précision donnée.

2.9.2 Résolution numérique

Dans le cadre de la DFT, la résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la figure 2.2. Ceci est réalisé, pour une première fois, en injectant une densité de charge de départ ρ_{in} . A partir de laquelle on calcule le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation choisie (LDA, GGA, ...). Ceci vise à diagonaliser l'équation séculaire¹¹ :

$$(H - \varepsilon_i)S = 0 \quad (2.51)$$

$$S = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (2.52)$$

H , ε_i et S représentent l'hamiltonien, les valeurs propres et la matrice de recouvrement, respectivement. φ_μ et φ_ν sont les fonctions de base. Ensuite, une 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. S'il est obéit aux critères de convergence, l'algorithme s'arrête et les propriétés de l'état fondamental de la structure considérée sont obtenues. Les critères de convergence les plus utilisées sont basé sur la différence entre les énergies ou les densités correspondant à la $i^{ème}$ et $(i - 1)^{ème}$ itération

$$\begin{cases} |E_i - E_{i-1}| < \eta_E \\ ||\iiint dr^3 [\rho_i(r) - \rho_{i-1}(r)]|| < \eta_\rho \end{cases} \quad (2.40)$$

η_E et η_ρ étant les tolérances (précisions) qu'on choisit dès le départ¹².

Sinon, on définit une nouvelle densité d'entrée à partir d'une combinaison de $\rho_{in}(r)$ et $\rho_{out}(r)$ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.41)$$

α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence est atteindre.

¹¹ Pour ABINIT, on utilise les méthodes de diagonalisation de l'hamiltonien qui sont des algorithmes plus efficaces de diagonalisations itératives [28,29].

¹² Dans le code Abinit, ces précisions sont contrôlées par les variables toldfe et toldff pour l'énergie totale et la force respectivement.

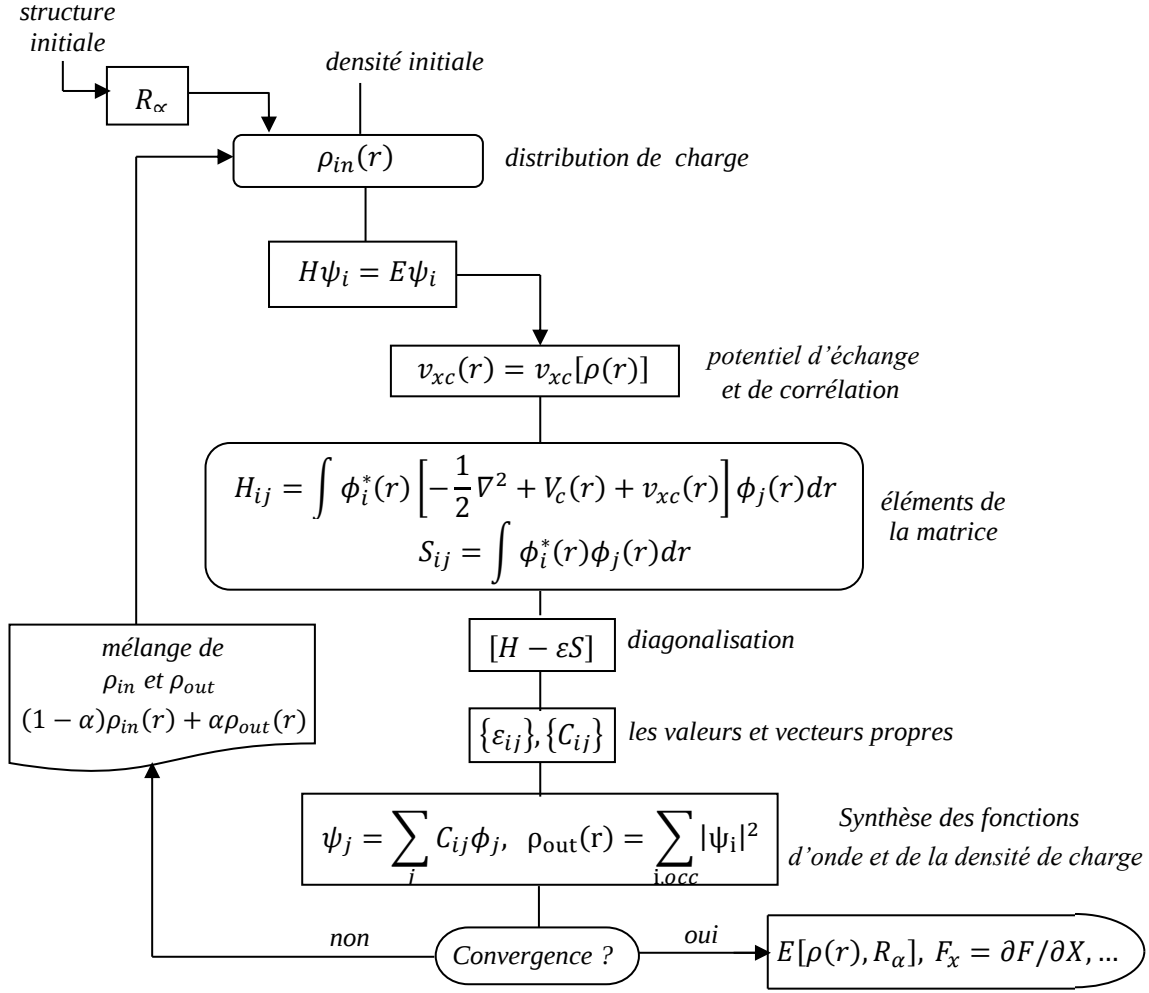


FIG. 2.2 - Algorithme de calcul auto-cohérent.

2.9.3 Relaxation des structures

Lors d'un calcul de relaxation atomique auto-cohérent, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman [30] :

$$\vec{F}_i(\vec{R}_i) = -\langle \psi_0 | \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} | \psi_0 \rangle \quad (2.42)$$

$\vec{R}_i$, $\vec{F}_i$, H et ψ_i sont, respectivement, la position de l'atome i , la force au premier ordre qui s'exerce sur l'atome i en $\vec{R}_i$, l'Hamiltonien et la fonction d'onde issue du calcul de densité électronique d'équilibre.

La relaxation d'une structure atomique est, pratiquement, atteinte par le fait que les forces d'Hellmann-Feynman sont minimisées jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome deviennent inférieures à une certaine précision donnée.

2.10 Implémentations de la DFT

Plusieurs implémentations de la DFT sont utilisées dans différents codes de calcul *ab initio*. Celles-ci possèdent des avantages et inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et, principalement, diffèrent dans la base utilisée et dans les fonctionnelles disponibles. Nous verrons ici une description sommaire des deux implémentations utilisées dans cette thèse. Ces implémentations se représentent par des codes périodiques de premiers principes fondés sur la DFT et basés sur une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels [31]. Ils peuvent utiliser les fonctionnelles d'échange-corrélation LDA et GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides.

2.10.1 ABINIT

Abinit¹³ [29] est un logiciel de chimie quantique, il permet de produire les énergies de l'état fondamental des systèmes comprenant beaucoup d'atomes¹⁴ et autres calculs utilisant le cycle SCF¹⁵ [32] et DFPT.

2.10.2 Quantum Espresso

Quantum Espresso¹⁶ [34] est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux. Il réalise plusieurs simulations de base, parmi-elles :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales; Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques ;
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite ;
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous donne des électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouge ...etc.

¹³ Le code abinit est développé par les auteurs de la référence indiquée sous-dessus de l'unité de physico-chimie et de physique de matériaux de l'université catholique de Louvain en Belgique, mais actuellement d'autres contributeurs sont ajoutés tels que : l'Université de Liège, le Commissariat à l'Energie Atomique, Mitsubishi Chemical Corp., l'Ecole Polytechnique Palaiseau, ... etc [33].

¹⁴ Notons que l'Abinit a été utilisé pour des tests allant jusqu'à 250 atomes, alors que la plupart des routines Abinit DFT ne dépassent pas 50 atomes, et même, dans le cas des études les plus exigeantes (GW par exemple), pas même une dizaine d'atomes.

¹⁵ Acronyme du champ auto-cohérent (Self Consistent Field).

¹⁶ QUANTUM ESPRESSO stands for Quantum Open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization.

2.11 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés les fondements de la théorie nécessaires que nous sert tout au long de ce travail. Elles s'agissent des techniques usuelles de calcul de structure électronique de la matière axées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide des codes de calcul Abinit et Quantum Espresso. Dans le chapitre suivant, lui aussi de caractère théorique, nous réviserons les fondements des méthodes de pseudo-potentiels et leur génération.

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger. Phys. Rev., 28 : 1049-1070, 1926.
- [2] M. Born et R. Oppenheimer. Ann. d. Physik, 389 : 457-484, 1927.
- [3] D. R. Hartree. Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24 : 328, 1928.
- [4] V. A. Fock. Z. Phys., 15 : 126, 1930.
- [5] P. Hohenberg et W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 : 864, 1964.
- [6] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc., 26 : 376, 1930.
- [7] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc., 23 : 542, 1928.
- [8] L. H. Thomas. Philos. Soc., 23 : 542, 1927.
- [9] E. Fermi. Z. Phys., 48 : 73, 1928.
- [10] W. Kohn et L. J. Sham. Phys. Rev., 140 : A1138, 1965.
- [11] S. Geodecker, M. Teter et J. Huetter. Phys. Rev. B, 54 : 1703, 1996.
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair. Can. J. Phys., 58(8) : 1200-1211, 1980.
- [13] E. Wigner. Phys. Rev., 46 : 1001, 1934.
- [14] D. M. Ceperley et B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45 : 566, 1980.
- [15] J. P. Perdew et A. Zunger. Phys. Rev. B, 23 : 5048, 1981.
- [16] L. Hedin et B. Lundqvist. J. Phys., C 4 : 2064, 1971.
- [17] J. P. Perdew et Y. Wang. Phys. Rev., B 45 : 13244, 1992.
- [18] J. A. White et D. M. Bird. Phys. Rev., B : 50(7) : 4954-4957, 1994.
- [19] A. D. Becke. Phys. Rev., A 38 : 3098, 1988.
- [20] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr. Phys. Rev., B 37 : 785, 1988.
- [21] A. D. Becke. J. Chem. Phys., 98 (7) : 5648-5652, 1993.
- [22] J. P. Perdew et Y. Wang. Phys. Rev. B, 45 : 13244, 1992.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 77 : 3865, 1996.
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari et R. M. Wentzcovitch. J. Physics Condensed Matter., 21(39) : 395502, 2009.
- [25] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie et M. Cohen. Phys. Rev. B, 46 : 9829, 1992.
- [26] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz et J. P. Perdew. Phys. Rev. B, 58 : 11266, 1998.
- [27] H. J. Monkhorst et J. D. Pack. Phys. Rev. B, 13 : 5188-5192, 1976.
- [28] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan T. A. Arias et J. D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64 : 1045, 1992.
- [29] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique de Louvain, Corning. Incorporated and other contributors. (URL <http://www.abinit.org>)
- [30] R. P. Feynman. Phys. Rev., 56(4) : 340-343, 1939.
- [31] P. E. Blochl. Phys. Rev., B 50 : 17953, 1994.
- [32] X. Gonze, G. Rignanese, M. Verstraete, J. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann et D. C. Allan. Z. Kristallogr., 220 : 558-562, 2005.

- [33] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, et D. Allan. Comput. Mater. Sci. 25, 478 (2002).

Théorie des Pseudo-potentiels

Sommaire

3.1 Introduction	26
3.2 Approche du pseudo-potentiel	27
3.3 Construction des pseudo-potentiels	28
3.3.1 Pseudo-potentiels empiriques	28
3.3.2 Pseudo-potentiels ab initio	28
3.3.2.1 Pseudo-potentiel à norme conservée	29
3.3.2.2 Pseudo-potentiel à norme non conservé	34
3.3.2.2.1 Pseudo-potentiel ultra doux	34
3.3.2.2.2 Pseudo-potentiel et onde augmenté PAW	35
3.4 Formulation de l'énergie dans l'approche pseudo-potentiel	38
3.5 Génération d'un pseudo-potentiel	39
3.6 Conclusion	44

3.1 Introduction

Dans la formulation de Kohn-Sham, l'étude de l'état fondamental électronique d'un système rencontre des problèmes techniques supplémentaires où les calculs deviennent de plus en plus onéreux au fur et à mesure que la taille du système étudiée augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d . Ce problème est résolu par une approche appelée pseudo-potentiel, qui est basé sur l'orthogonalisation de la fonction d'onde aux fonctions des électrons de cœur. Dans ce chapitre nous allons en donner un bref aperçu sur l'approximation des pseudo-potentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement à la méthode PAW et le pseudopotentiel à norme conservée de type

Troullier-Martins utilisés dans ce travail. A la suite nous gérerons et validerons les données atomiques des éléments purs des systèmes étudiés.

3.2 Approche du pseudo-potentiel

Comme la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides ne dépendent beaucoup de électrons de cœur que ceux de valence, les premiers ont des orbitales de plus basse énergie, elles sont localisés près de noyau, sont presque inertes aux changements d'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques¹. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les seconds ont des orbitaux peu localisés et s'étendent donc loin du noyau. Elles sont profondément modifiées par l'environnement.

Dans un calcul de structure électronique, le potentiel fort de Coulomb provenant des noyaux et des effets des électrons de cœur très liés sera approché par un potentiel ionique effectif, dite pseudo-potentiel, plus doux qui reproduit les effets des électrons de cœur et du noyau et agit sur les électrons de valence. Ce pseudo-potentiel conduit pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé (dans l'état fondamental ou dans l'état excité, avec tous les électrons) aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions d'ondes PWP, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

Un pseudo-atome est composé de deux parties : d'une part, un ion positif qui regroupe le noyau et les électrons considérés comme des électrons de cœur et d'autre part le reste des électrons considérés comme les électrons de valence. Les électrons de cœur ont deux principaux effets :

- ils écrantent la charge du noyau : loin du noyau, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons et des électrons de cœur,
- ils provoquent de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons de valence. les fonctions d'onde électroniques doivent être orthogonales entre elles pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. Plus les électrons sont dans des couches externes, plus le nombre de nœuds de leur fonction d'onde sera grand.

L'avantage de l'approximation du pseudo-potentiel est qu'il prend la physique des électrons

¹ Cette approximation est dite de cœur gelé (frozen core approximation).

de cœurs, et par la suite les équations de Kohn-Sham seront résolues seul pour les électrons de valence. Ceci conduit à simplifier le calcul car :

- le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul est réduit, ce qui rend le calcul moins lourd. Par exemple, pour la simulation d'un composé ternaire SrAlGe avec la structure TiNiSi, comme dans notre étude, on a 332 orbitales à traiter pour un calcul "tous électrons" et 19 si on utilise un pseudo-potentiel qui considère les électrons $5s^2$, $3s^23p^1$ et $3d^{10}4s^24p^2$ comme des électrons de valence pour strontium, aluminium et germanium respectivement. Les électrons de cœur sont dits "gelés" ce qui réduit le nombre de degrés de liberté et rend la convergence du calcul plus rapide,
- L'énergie de coupure E_{cut} est diminuée grâce, d'une part, à la disparitions des nœuds² des fonctions d'onde et, d'autre part, à la douceur du potentiel électrostatique effectif.

3.3 Construction des pseudo-potentiels

Il y a deux voies pour appliquer la méthode des pseudo-potentiels : l'un est empirique et l'autre se représente par les méthodes dites ab initio [1].

3.3.1 Pseudo-potentiels empiriques

Ce type de pseudo-potentiels est introduit dans les années 1930 par Fermi [2]. Il utilise des données expérimentales, grandeurs plus fondamentales mesurables (gap d'énergie, par exemple) pour ajuster un certain nombre de paramètres nécessaires à la résolution du problème. L'utilisation de ces pseudo-potentiels va permettre en une dizaine d'année d'augmenter le champ des connaissances dans le domaine de l'état solide avant d'être remplacé par des pseudo-potentiels ab initio plus efficaces.

3.3.2 Pseudo-potentiels ab initio

Les pseudo-potentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Ils sont construits, selon la base utilisée, en deux catégories pour développer les pseudo-fonctions : (i) les méthodes de conservation de la norme³, (ii) les méthodes de non-conservation de la norme⁴.

² En effet, les états de valence sont orthogonaux aux états de cœur et présentent de ce fait de nombreux zéros appelés aussi nœuds.

³ Connues par les méthodes standards.

⁴ Dites aussi méthodes de norme relaxée.

Nous allons en donner un bref aperçu sur les pseudo-potentiels qui sont construits par les méthodes⁵ *ab initio*. Ces pseudo-potentiels sont classés en trois catégories : les pseudo-potentiels à norme conservée, les pseudo-potentiels ultras doux et les pseudo-potentiels PAW. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement à ce dernier pseudo-potential pour effectuer nos calculs.

3.3.2.1 Pseudo-potential à norme conservée

En générale, la famille des pseudo-potentiels à norme conservée (NCP)⁶ satisfait les propriétés suivantes :

1. L'égalité, pour une même configuration électronique, des valeurs propres pseudo et des valeurs propres de référence (obtenues par le calcul avec tous les électrons):

$$\varepsilon^{ps} = \varepsilon^{AE} \quad (3.1)$$

2. L'égalité des fonctions d'onde réelles et des fonctions d'onde pseudo au-delà d'un rayon de coupure r_c^l choisi arbitrairement:

$$\psi_{ln}^{ps} = \psi_{ln}^{AE} \quad (3.2)$$

3. L'intégrale, entre 0 et r_c^l , de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudo-potential doivent être identiques pour chaque orbitale de valence :

$$\int_0^{r_c^l} |\varphi_{n,l}^{AE}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c^l} |\varphi_{n,l}^{ps}|^2 r^2 dr \quad (3.3)$$

4. La dérivé logarithmique des fonctions d'onde définie par :

$$D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln(r)} \quad (3.4)$$

$$\text{vérifie au-delà de } r_c^l : \quad D^{ps}(\varepsilon, r) = D^{AE}(\varepsilon, r) \quad (3.5)$$

ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les deux premières propriétés assurent la précision numérique du pseudo-potential. Grâce au

⁵ Dans toutes ces méthodes, le pseudo-potential doit vérifier un certain nombre de propriétés, il doit être :

- **Additif** : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- **Transférable**, i.e. qu'une fois créé dans une configuration donnée, généralement l'atome isolé, il doit pouvoir donner les calculs précis pour d'autres environnements chimiques comme les solides. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudo-potential est de réduire le rayon de coupure r_c des fonctions d'onde.
- **Doux**, i.e. avoir l'efficacité des calculs ou sa capacité d'être évalué avec un effort de calcul minime, notamment par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

⁶ Acronyme de Norm-Conserving Pseudopotential.

⁷ Les acronymes *PS* (pseudopotential) et *AE* (tout électron) sont utilisés pour désigner respectivement ce qui dépendait de la fonction d'onde avec et sans pseudo-potential.

théorème de Gauss, la troisième propriété assure que le potentiel électrostatique est le même pour les deux distributions de charge au-delà de r_c^l . C'est la condition de *conservation de la norme*. La dernière propriété assure la transférabilité du pseudo-potentiel qui minimise l'erreur lors du changement d'environnement chimique, c'est à dire avec les variations de l'énergie. Ces propriétés ne sont pas indépendantes les unes des autres : la deuxième propriété est conditionnée par la troisième propriété. La quatrième propriétés est impliquée par la troisième propriété [3,4,5]. La condition «*norme conservé*» peut être générer directement suivant la dérivation, qui relie ces deux propriétés, de Shirely et al [6] :

$$2\pi \left[(r\phi)^2 \frac{\partial^2 \ln \phi}{\partial \varepsilon \partial r} \right]_{r=r_c^l} = 4\pi \int_0^{r_c^l} \phi^2 r^2 dr \quad (3.6)$$

selon la relation introduire par Luders [7].

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

- Méthode de Bachelet Hamann et Schlüter

La méthode de *Bachelet Hamann et Schlüter* (BHS) est la première qui a souligné l'importance du concept de conservation de norme [3,8]. Ces développements seront effectués comme suit :

Dans le calcul de la fonctionnelle de densité, le calcul se fait au départ de la résolution de l'équation de Kohn-Sham écrite sous forme radiale :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}(r) \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (3.7)$$

où $R_{nl}(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde tel que $\phi_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$ et l est le moment angulaire.

Une fois le problème résolu, les ϕ_n , ε_n et v_{eff} sont connu. Ceci est le calcul de référence pour le pseudo-potentiel. Pour chaque moment angulaire l où un rayon de coupure r_c^l est choisi ⁸, un potentiel de départ est généré en coupant le potentiel ⁹ $v_l(r) = v_{eff}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}$:

$$v_{1l}^{ps} = \left[1 - f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \right] v_l(r) + C_l f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \quad (3.8)$$

⁸ Un rayon de coupure r_c^l est situé après le dernier nœud et généralement avant le dernier pic de la fonction d'onde qu'on va modéliser.

⁹ Ce potentiel est coupé grâce à une fonction analytique $f(x)$ qui tend vers 0 quand $x \rightarrow \infty$ et vers 1 quand $x \rightarrow 0$ en changeant de comportement pour $x = 1$.

où

$$f(r, r_c^l) = \exp \left[- \left(\frac{r}{r_c^l} \right)^\lambda \right]^{10} \quad (3.9)$$

Les coefficients C_l sont calculés numériquement d'une façon que la fonction d'onde ϕ_{1l}^{11} solution de l'équation

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} + v_{1l}(r) \right] \phi_{1l}^{ps}(r) = \varepsilon_l^{ps} \phi_{1l}^{ps}(r) \quad (3.10)$$

vérifie la première propriété $\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_{nl}^{AE}$.

Ensuite, la fonction d'onde ϕ_{1l}^{ps} , associée au potentiel v_{1l}^{ps} , est normalisée. Cette dernière est modifiée dans la région de cœur en génère une nouvelle fonction d'onde:

$$\phi_{2l}^{ps} = \gamma_l \left[\phi_{1l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f \left(\frac{r}{r_c^l} \right) \right] \quad (3.11)$$

où δ_l est solution de l'équation

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[\phi_{1l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f \left(\frac{r}{r_c^l} \right) \right]^2 dr = 1 \quad (3.12)$$

assurant ainsi la conservation de la norme.

Le pseudo-potentiel écranté par les électrons de valence v_{2l}^{ps} est déterminé par l'inversion de l'équation de Schrödinger radiale:

$$v_{2l}^{ps} = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\phi_{2l}^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} \phi_{2l}^{ps} \quad (3.13)$$

L'équation (3.11) est remplacée dans l'équation (3.13), ce qui donne v_{2l}^{ps} complètement :

$$v_{2l}^{ps} = v_{1l}^{ps} \frac{\delta_l r^{l+1} f}{2\phi_{2l}^{ps}} \left[\frac{\lambda^2 \left(\frac{r}{r_c^l} \right)^{2\lambda} - [2\lambda l + \lambda(\lambda+1)] \left(\frac{r}{r_c^l} \right)^{2\lambda-1}}{r^2} + 2\varepsilon_{nl} - 2v_{1l}^{ps} \right] \quad (3.14)$$

Finalement, le potentiel v_l^{ps} est désécranté pour que la partie d'écrantage auto-cohérente, correspondant à l'attraction mutuelle des électrons, puisse être recalculée dans chaque nouvel environnement chimique et ainsi rester cohérente avec cet environnement :

$$v_{ion,l}^{ps}(r) = v_{2l}^{ps}(r) - v_H(r, \rho_v) - v_{xc}(r, \rho_v) \quad (3.15)$$

Comme chaque moment angulaire de la fonction d'onde verra un pseudo-potentiel différent, le pseudo-potentiel ionique s'écrit alors :

$$v_{ion,l}^{ps}(r) = v_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle v_{non\ local,l}(r) \langle Y_{lm}| \quad (3.16)$$

¹⁰ Cette fonction donne bon résultat pour $\lambda = 3.5$.

¹¹ Cette fonction d'onde est sans nœud car c'est la solution de plus basse énergie.

où le premier terme représente le potentiel local qui ne dépend que seulement de r . Le deuxième terme est la partie qui contient le terme semi-local de pseudo-potentiel pour chaque moment angulaire l . Elle est transformée ensuite en partie entièrement non-locale. $|Y_{lm}\rangle$ sont les projecteurs du moment angulaire.

Lorsque plusieurs atomes sont en présence, le pseudo-potentiel total est la somme des pseudo-potentiels de chaque atome du système :

$$v_{tot}^{ps}(r) = \sum_i v_i^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.17)$$

où v_i^{ps} et $\vec{R}_i$ sont le pseudopotentiel et la position associés à l'atome (i) respectivement.

- Méthode de Kerker

La méthode de *Kerker* [9] consiste à représenter les orbitales de valence dans la région du cœur par une fonction analytique de la forme :

$$\phi_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_c^l \\ e^{p(r)} & r \leq r_c^l \end{cases} \quad (3.18)$$

où $p(r)$ décrit par un polynôme de 4^{ème} degré. Les coefficients de ce polynôme sont ensuite ajustés pour que les quatre propriétés (3.1)-(3.4) soient respectées en imposant à la fois la condition de la conservation de la norme et de la continuité de la première et la deuxième dérivée au point($r < r_c$).

- Méthode de Troullier et Martins

La méthode de *Troullier et Martins* [10] est une prolongation de la méthode de *Kerker* en développant la fonction analytique, pour améliorer les pseudo-potentiels résultants en termes de transférabilité et d'efficacité, par un polynôme d'ordre plus élevé. Cette fonction se comporte comme :

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_c^l \\ r^l e^{p(r)} & r \leq r_c^l \end{cases} \quad (3.19)$$

où

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (3.20)$$

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

- i. conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2C_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2C_0] dr = \ln \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (3.21)$$

ii. la continuité, à r_c , de pseudo-fonction d'onde

$$\begin{aligned} R_l^{ps}(r_c^l) &= r_c^{l+1} \exp[p(r_c^l)] = R_l^{AE}(r_c^l) \\ p(r_c^l) &= \ln \left[\frac{R_l(r_c^l)}{r_c^{l+1}} \right] \end{aligned} \quad (3.22)$$

et de ses quatre premières dérivées

$$\begin{aligned} \frac{d^n R_l^{ps}(r_c^l)}{dr^n} &= \frac{d^n R_l^{AE}(r_c^l)}{dr^n}, n = 1, \dots, 4 \\ \frac{d^n p(r_c^l)}{dr^n} &= \frac{d^n}{dr^n} \ln \left[\frac{R_l(r_c^l)}{r_c^{l+1}} \right] \end{aligned} \quad (3.23)$$

iii. Le pseudo-potentiel écranté à une courbure nulle à l'origine $v_l^{ps} = 0$ qui se transforme à la condition

$$C_2^2 + C_4(2l + 5) = 0 \quad (3.24)$$

- Méthode de Hartwigzen -Geodcker Hultner

La méthode de Hartwigsen, Goedecker et Hutter [11,12] consiste à construire des pseudo-potentiels à normes conservée dans le cas relativiste par la méthode Gaussienne. La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$\begin{aligned} v_{local}(r) &= \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{local}} \right) + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 \right] \times \\ &\quad \left[C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + C_3 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + C_4 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$

où erf désigne la fonction d'erreur, Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique et C_i sont les paramètres du pseudopotentiel. La contribution non-locale $V_l(\vec{r}, \vec{r})$ au pseudo-potentiel est donné par :

$$V_l(\vec{r}, \vec{r}) = \sum_{l=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{lm}(\vec{r}) p_l^l(r) h_{lj}^l(r) Y_{lm}^*(\vec{r}) \quad (3.26)$$

Les projecteurs $p_l^l(r)$ sont de forme gaussienne :

$$p_l^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp \left(-\frac{r^2}{2r_l^2} \right)}{r_l^{l+(4l-1)/2} \sqrt{\Gamma \left(l + \frac{4l-1}{2} \right)}} \quad (3.27)$$

et satisfont la condition de normalisation.

où Γ représente la fonction gamma. Elle est définie, pour tout nombre complexe z tel que $\operatorname{Re}(z) > 0$, par :

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad (3.28)$$

Dans cette construction, les paramètres du pseudo-potentiel 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.

Les pseudo-potentiels à norme conservée ont l'intérêt d'être conceptuellement simples et bien transférables, mais trouvent ses limitations où il nécessitent un rayon de coupure faible. Ceci est souvent au prix d'une énergie de coupure et donc d'un temps de calcul assez élevé¹². D'autres classes de pseudo-potentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudo-potentiels à norme non conservée.

3.3.2.2 Pseudo-potentiels à norme non conservé

Ces pseudo-potentiels permettent de s'affranchir, pour les fonctions d'onde, la condition de conservation de norme et donc d'augmenter le rayon de coupure r_c^l . Ceci conduit à créer des pseudo-potentiels nécessitant une basse énergie de coupure. Ils sont fréquemment utilisés dans les calculs DFT en phase solide. Ils se représentent par les pseudo-potentiels ultra doux (USPP) et pseudo-potentiel et onde augmentée (PAW).

3.3.2.2.1 Pseudo-potentiel ultra doux

En 1990, David Vanderbilt [13] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement plus douces en deçà de rayon de coupure¹³ [14], comme l'illustre dans la figure 3.2. Ce changement, a pour but, de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées avec l'utilisation des grandes valeurs de r_c^l . Par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit¹⁴. Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter, afin de récupérer la partie manquante, la densité de pseudo-charge ρ autour des atomes donnée par le carré des pseudo-fonctions d'ondes et par l'augmentation dans les sphères :

$$\rho(r) = \sum_{occ} \psi_j^*(r) \phi_j(r) + \sum_{mn} Q_{mn}(r) \langle \psi_i | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \psi_j \rangle \quad (3.29)$$

Les fonctions $Q_{mn}(r)$ sont appelées fonctions d'augmentation¹⁵ et sont strictement localisées

¹² En particulier, l'oxygène est connu, dans cette méthode, comme étant difficile à remplacer par un pseudo-atome [13].

¹³ C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'ultrasoft.

¹⁴ Cet aspect entraîne un inconvénient en introduisant un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire à cause des pseudo-fonctions d'onde ψ^{ps} qui ne sont pas normalisées puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électrons dans l'espace interstitiel (donc même norme) mais différentes dans le cœur.

¹⁵ Dans cette approche, l'existence des termes auxiliaires dans l'expression de la densité de pseudo-charge dans la région de cœur n'a pas d'influence sur l'expression formelle de l'énergie mais ils entraînent des inconvénients en rendant, d'une part, l'utilisation de ces pseudo-potentiels moins spécifique. Pour évaluer correctement les

dans la région de cœur. Les fonctions β_n se composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction radiale qui s'annule hors de la région du cœur, les indices n et m courent sur le nombre total de ces fonctions.

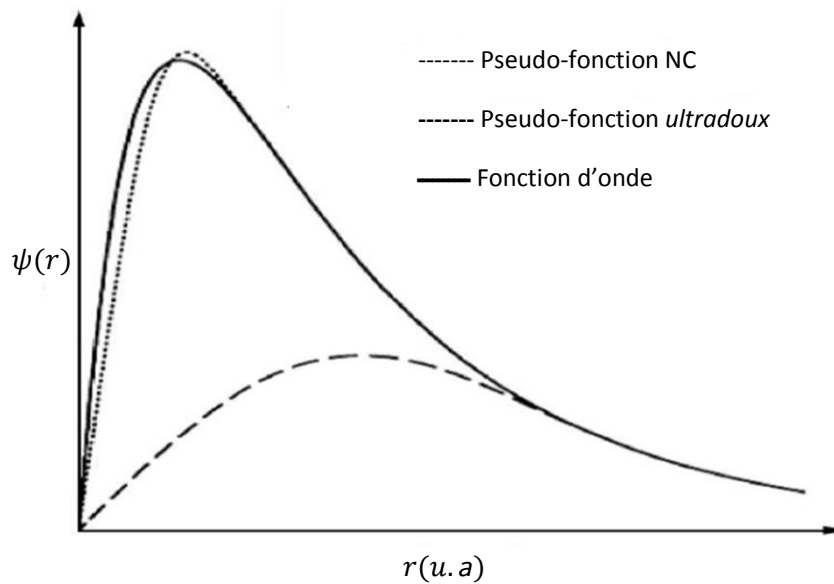


FIG. 3.1 - Application de la méthode de Vanderbilt pour un état $2p$ de l'oxygène : pour le potentiel ultra doux, la charge intégrée n'est pas conservée [15].

Les pseudo-potentiels ultra doux ramènent, par comparaison aux pseudo-potentiels à norme conservée, une nette amélioration en terme de précision, de douceur, de temps de calcul et de mémoire pour l'effectuer. En revanche, ils présentent des inconvénients qui viennent surtout des difficultés qui les a générés et une diminution de transférabilité. Pour contourner ces inconvénients, l'utilisation d'une autre méthode avec une approche pseudo-potentielle est nécessaire. Cette dernière présente un avantage supplémentaire que les PPs ultra doux en permettant également d'avoir accès à la fonction d'onde totale, et donc aux états de cœur, c'est la méthode PAW.

3.3.2.2 Pseudo-potentiel et onde augmenté PAW

La méthode PAW, développée par Peter Bloch [16], consiste à combiner les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée LAPW d'autre part. Sa stratégie est de séparer la fonction d'onde exacte en deux parties :

charges augmentées il faut utiliser, précautionneusement, un critère de convergence sur la densité la plus grande. D'autre part, cette densité n'est pas calculée simplement, comme dans la méthode de conservation de la norme, en résolvant $\sum \psi^* \psi$.

- fonctions d'onde atomiques partielles à symétrie centrale et harmoniques sphériques décrivent des sphères d'augmentation autour des noyaux atomiques, dites régions d'augmentation Ω_a . Ces fonctions définissent une base locale qui corrige, lors du calcul, l'effet de pseudisation à l'intérieur des sphères de rayon PAW.
- Fonctions d'onde planes décrivent l'espace entre ces sphères à l'aide du pseudo-potentiel.

Cependant, les fortes oscillations de la fonction d'onde réelle près du noyau atomique rendent compliqué le traitement numérique. L'idée est alors d'utiliser une transformation linéaire qui relie, comme le montre de manière schématique la figure 3.2, la fonction d'onde réelle $|\psi\rangle$ équivalente à celle obtenue par un calcul "tous électrons" à la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ ¹⁶ et la base locale PAW centrée sur chaque atome. La pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ est, dans la région d'augmentation, décrite sur une base complète de pseudo-fonctions d'onde partielles $|\tilde{\phi}_i\rangle$ à symétrie centrale :

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.30)$$

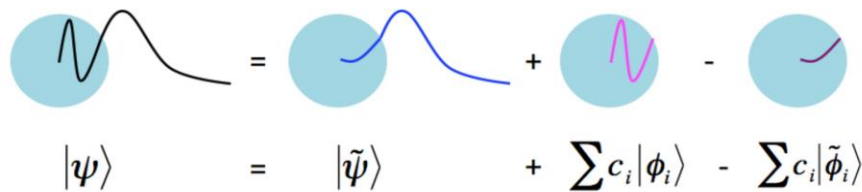
Les coefficients C_i peuvent être déterminés en définissant les fonctions projecteur $\langle \tilde{P}_i |$:

$$C_i = \langle \tilde{P}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.31)$$

qui vérifient :

$$\langle \tilde{P}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.32)$$

Lors de la génération du pseudo-potentiel, comme le cas de nos éléments montré dans la figure 3.2, chaque pseudo-fonction d'onde partielle $|\tilde{\phi}_i\rangle$ est associée à son équivalent "tous électrons" $|\phi_i\rangle$. Cette dernière est généralement choisie comme étant la solution de l'équation de Schrödinger de l'atome isolé de l'espèce chimique considéré. On a donc :



$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum c_i |\phi_i\rangle - \sum c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$$

FIG. 3.2 - Le principe du formalisme PAW : la fonction d'onde "tous électrons" est obtenue en remplaçant la partie pseudisée autour du noyau par la fonction réelle [18].

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |\phi_i\rangle \quad (3.33)$$

¹⁶ Toutes les quantités notées par un tilde sont obtenues à partir de la fonction d'onde pseudisée.

On remarque que les coefficients C_i sont les mêmes dans les équations (3.30) et (3.33). Ceci provient du fait que l'opérateur T reliant les fonctions d'onde "tous électrons" et les pseudo-fonctions d'onde est défini tel que :

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle \quad (3.34)$$

$$|\phi\rangle = T|\tilde{\phi}\rangle \quad (3.35)$$

A l'extérieur de la région d'augmentation, la fonction d'onde "tous électrons" et la pseudo-fonction d'onde étant identiques. On a donc dans tout l'espace :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i C_i |\tilde{\phi}_i\rangle + \sum_i C_i |\phi_i\rangle \\ &= |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i \langle \tilde{P}_i | \tilde{\psi} \rangle |\tilde{\phi}_i\rangle + \sum_i \langle \tilde{P}_i | \tilde{\psi} \rangle |\phi_i\rangle \\ &= (1 - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{P}_i| + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{P}_i|) |\tilde{\psi}\rangle \\ &= T|\tilde{\psi}\rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

Au final, la transformation est définie par [16] :

$$T = (1 + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{P}_i| + \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{P}_i|) \quad (3.37)$$

Ce type de pseudo-potentiel avec lequel nos calculs sont réalisés permet de combiner, à la fois, les avantages d'une méthode de pseudo-potentiel ultra-doux, réduisant le coût numérique d'un calcul, mais aussi les avantages d'un calcul "tous électrons" via la reproduction des nœuds des fonctions d'onde dans les régions proches des noyaux.

Une fois que la transformation PAW T est connue, il est alors possible d'obtenir des quantité « tous électrons » du système, par exemple une observable A , à partir des quantités pseudisées :

$$\begin{aligned} \langle \underbrace{A}_{\text{opérateur}} \rangle &= \langle \underbrace{\tilde{A}}_{\text{pseudo-opérateur ondes planes}} \rangle + \sum_{n,ij} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{P}_i \rangle \underbrace{(\langle \phi_j | \tilde{A} | \phi_i \rangle - \langle \tilde{\phi}_j | \tilde{A} | \tilde{\phi}_i \rangle)}_{\text{contributions "sur site"}} \langle \tilde{P}_j | \tilde{\psi}_n \rangle \\ &= \langle \tilde{A} \rangle + \langle A^1 \rangle - \langle \tilde{A}^1 \rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

Cette décomposition en trois contributions peut être obtenus pour toutes les quantités pertinentes par exemple les orbitales, les énergies et les densités. Les quantités avec un exposant 1 ont des contributions sur site. D'après l'équation (3.38), il est possible de réécrire une quantité importante dans le calcul de l'énergie totale du système, la densité de charge :

$$n(r) = \tilde{n}(r) - \tilde{n}^1(r) + n^1(r) \quad (3.39)$$

Les densités de charge constituantes sont définies comme :

$$\tilde{n}(r) = \langle \tilde{\psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (3.40)$$

$$n^1(r) = \sum_a n_1^a(r) = \sum_{ij} D_{ij} \phi_i(r) \phi_j(r) \quad (3.41)$$

$$\tilde{n}^1 = \sum_a \tilde{n}_1^a(r) = \sum_{ij} D_{ij} \tilde{\phi}_i(r) \tilde{\phi}_j(r) \quad (3.42)$$

Avec D_{ij} est la matrice d'occupation qui s'écrit :

$$D_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{P}_i^a \rangle \langle \tilde{P}_j^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (3.43)$$

- Densité de compensation de charge

L'équation (3.39) permet de calculer, dans l'approche PAW, la densité de charge de manière exacte sur une grille d'onde plane. En pratique, les pseudo-orbitales n'ont pas la même norme que les orbitales « tous électrons ». Cette propriété ne suffit pas de calculer l'énergie de *Hartree* ou celle d'échange à partir des pseudo-densités uniquement. Ces énergies ne sont pas plus exacte à longue portée.

Pour rétablir le comportement asymptotique du potentiel de Hartree ou celui d'échange, une quantité supplémentaire est introduite, la densité de compensation de charge $\hat{n}$ [16]. Cette densité est, a pour but, d'approximer :

$$Q_{ij}(r) = \phi_i(r) \phi_j(r) - \tilde{\phi}_i(r) \tilde{\phi}_j(r) \quad (3.44)$$

et est choisie de sorte que les moments de la densité compensés $\tilde{n}(r) + \hat{n}(r)$ et ceux de la vraie densité (calculée par l'équation (3.39)) soient égaux à l'intérieur de chaque sphère d'augmentation centrée à la position R_a . Cela nécessite que :

$$\int_{\Omega_a} [n^1(r) - \tilde{n}^1(r) - \hat{n}(r)] |r - R_a| Y_{lm}(\widehat{r - R_a}) dr = 0 \quad R_a, l, m \quad (3.45)$$

$\hat{n}(r)$ est la densité de compensation définit par :

$$\hat{n}(r) = \sum_{ijlm} Q_{ij}^{lm}(r) \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{P}_i \rangle \langle \tilde{P}_j | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (3.46)$$

Où les fonctions $Q_{ij}^{lm}(r)$ sont données par :

$$Q_{ij}^{lm}(r) = q_{ij}^{lm} g_l(|r - R_a|) Y_{lm}(\widehat{r - R_a}) \quad (3.47)$$

La fonction g_l est une fonction arbitraire et de norme égale à 1.

3.4. Formulation de l'énergie dans l'approche pseudo-potentiel

L'énergie totale du système électronique présentée à l'équation (2.30) obéit, dans le formalisme PAW, à l'équation (3.38) et est réécrire sous forme de trois contributions [16] :

$$E[\rho] = \tilde{E}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] + E^1[\rho_1] - \tilde{E}^1[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}] \quad (3.48)$$

$\tilde{E}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}]$ est un terme qui est évalué sur les grilles régulières de l'espace réel ou de Fourier, tenant compte de la compensation de charge $\hat{\rho}$ [16] :

$$\tilde{E}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | T | \tilde{\psi}_n \rangle + E_H[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho} + \hat{\rho}_c] + \int_R V_H[\tilde{\rho} z_c] (\tilde{\rho}(r) + \hat{\rho}(r)) d^3r \quad (3.49)$$

$E^1[\rho_1]$ et $\tilde{E}^1[\tilde{\rho}^1; \hat{\rho}]$ sont évalués sur des grilles logarithmiques radiales centrées sur les noyaux atomiques [16] :

$$E^1[\rho_1] = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \phi_i | T | \phi_j \rangle + E_H[\rho^1] + E_{xc}[\rho^1 + \rho_c] + \int_R V_H[\rho z_c] \rho^1(r) d^3r \quad (3.50)$$

$$\tilde{E}^1[\rho^1 + \hat{\rho}] = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | T | \tilde{\phi}_j \rangle + E_H[\tilde{\rho}^1 + \hat{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}^1 + \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c] + \int_R V_H[\tilde{\rho} z_c] (\tilde{\rho}_1(r) + \hat{\rho}(r)) d^3r \quad (3.51)$$

3.5 Génération d'un pseudo-potentiel

Pour un atome donné, la génération d'un pseudo-potentiel est pratiquement un processus de trois étapes :

- Choix des paramètres de génération : parmi lesquels ceux qui correspondent au calcul «tous électron » et ceux qui correspondent à la pseudisation.
- Génération de pseudo-potentiel : s'effectue en deux étapes, un calcul «tous électrons » suivi par une pseudisation.
- Test pour la transférabilité : après avoir généré un pseudo-potentiel, il faut évaluer sa qualité. Dans le cas des résultats insuffisants on doit changer les paramètres de génération, habituellement ceux de pseudisation.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'implantation de la méthode PAW [15] dans l'Abinit [18,19] pour générer nos pseudo-potentiels à l'aide du code Atompaw [20]. On procède, comme le montre la fig3.1, ainsi :

En tant qu'une première étape, on génère, au sein de la DFT, les orbitaux 'tous électrons ' de Kohn-Scham et les niveaux du seul électron pour une configuration de référence, généralement son état fondamental lorsque la charge totale est nulle, Cela est fait que le calcul étant à symétrie centrale qui ramène à l'utilisation d'une grille radiale sur laquelle l'équation de Schrödinger radial est résolue ,ce qui exige de fournir plusieurs paramètres :

- la configuration électronique de référence : nous avons les configurations électroniques suivantes :
 - $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^6$ pour l'aluminium ;

- $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6] 6s^2$ pour baryum ;
- $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^2$ pour Germanium ;
- $[] 5s^2$ pour strontium.
- le numéro atomique de l'atome : Al, Ba, Ge et Sr ont les numéros atomiques 13, 56, 32 et 38 respectivement.
- la fonctionnelle d'échange-corrélation : nous avons adopté la LDA avec la paramétrisation de Perdew-Wang [21] des données de Ceperley et Alder [22] et la GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14].
- la relativité ou non de calcul : l'approximation relative de l'équation d'onde est pris en compte dans nos calculs car elle donne de bons résultats que l'approximation non relative. Elle ne produit aucunes difficultés pour la convergence du problème atomique.
- la spécification de la grille radiale : plus la grille est dense plus les calculs sont précis et vice-versa. Notre génération des PPs à travers une grille de 2001, 1500, 2000 et 1500 points pour Al, Ba, Ge et Sr respectivement.

Lors de ce processus, les énergies propres, les états propres et les fonctions d'onde « tout électrons » sont obtenues. Ces dernières sont, dans une deuxième étape, pseudisées de telles sortes que les conditions (3.1), (3.2) et (3.5) sont vérifiées.

Ce processus doit choisir plusieurs paramètres :

- électrons de cœur et ceux de valence : les électrons de nos éléments sont partitionnés de manière que les électrons de cœur sont encadrés entre crochets dans les configurations précédentes et ceux de valence se trouvent juste après.
- **rayon de la sphère d'augmentation** : fixe la taille de l'espace autour du noyau sur lequel la fonction d'onde réelle va être remplacée par la pseudo-fonction d'onde. Plus ce rayon est grand plus les calculs sont précis, mais en contre on perd le coût numérique et vice-versa. Ce rayon est choisi de manière à éviter tout chevauchement entre les différentes sphères PAW. Dans la pratique, un faible recouvrement est toléré sans perdre la précision des calculs.
- **Choix des ondes partielles : moment maximum, nombre d'ondes partielles par moment orbital et énergie de référence** Il s'agit là de la partie la plus critique des processus de pseudisation. En effet, ce sont les ondes partielles qui vont assurer ou non la complétude de la base à l'intérieur de la région augmentée et donc, la validité du calcul. La structure de cette base est calquée sur celle des orbitales atomiques. Chaque onde partielle peut être vue comme une sorte d'orbitale atomique de l'atome dont

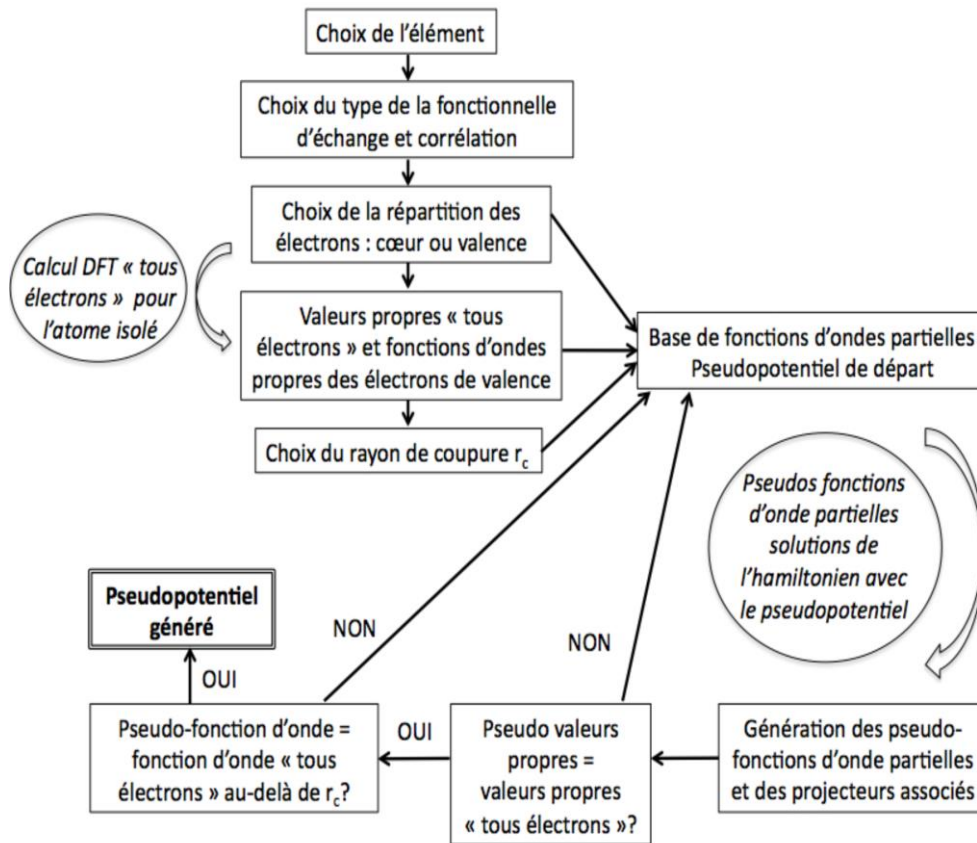


FIG. 3.3 - Schéma de principe de la méthode pour générer un pseudo-potential avec Atompaw.

que onde partielle peut être vue comme une sorte d'orbitale atomique de l'atome dont la population va être déterminée par le produit scalaire du projecteur et de la pseudo-fonction d'onde $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n,l} \rangle$. Les ondes partielles sont caractérisées par deux nombres : un moment angulaire et une énergie de référence. Le moment angulaire des ondes partielles a le même sens que le nombre quantique secondaire l , et l'énergie de référence peut être associée au nombre quantique principal n . Pour chaque orbitale atomique naturelle non gelée du calcul "tous électrons", une onde partielle de même moment angulaire sera automatiquement créée et son énergie de référence sera l'énergie de l'orbitale. Afin de compléter la base, on peut ajouter des ondes partielles à des énergies différentes de celles des orbitales naturelles de l'atome.

- **Processus de pseudisation et orthogonalisation des projecteurs** Le processus de pseudisation consiste à générer les ondes partielles pseudisées $\langle \tilde{\phi}_{n,l} |$ et les projecteurs associés $\langle \tilde{p}_{n,l} |$ à partir des ondes partielles "tous électrons" $|\phi_{n,l}\rangle$. Il existe trois schémas de pseudisation possibles dans Atompaw :

- le schéma de Blöchl utilise une fonction de type sinus cardinal dans l'équation de Schrödinger. Il permet de générer simplement un pseudo-potentiel aux propriétés physiques correctes mais au détriment de l'efficacité numérique [16] ;
- le schéma de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) utilise des fonctions de Bessel. Il est le plus paramétrable et donc le plus difficile à maîtriser mais il permet d'obtenir de meilleurs résultats. Il permet notamment d'éviter les problèmes rencontrés dans les deux autres schémas tout en donnant un pseudo-potentiel efficace [23] ;
- {le schéma de Vanderbilt utilise des polynômes et est plus efficace numériquement. Il a cependant tendance à générer des pseudo-potentiels instables numériquement [13]} [17]. Nous avons utilisé ce schéma pour la génération de nos pseudo-potentiels.
- **Evaluation de la qualité du pseudo-potentiel généré** Après avoir généré un pseudo-potentiel, il est nécessaire de vérifier sa qualité. Pour cela, nous avons effectués deux tests. L'un est de comparer, pour le problème atomique exact et avec le pseudo-potentiel, la dérivée logarithmique, $dlog_l$, de la fonction d'onde de moment orbital l au rayon PAW r_c en fonction de l'énergie :

$$dlog_l = \frac{dlog(\psi_l(E))}{dr} = \frac{\frac{d\psi_l(E)}{dr}}{\psi_l(E)} \quad (3.52)$$

Ces dérivées permettent d'avoir une idée de la forme de la fonction d'onde au niveau du rayon PAW r_c en fonction de l'énergie de l'état considéré et doivent être les propriétés suivantes :

- Généralement une discontinuité dans la courbe des dérivées logarithmiques apparaît à $0 \leq E_0 \leq 4 Ry$. Un choix raisonnable est de choisir deux énergies de référence entre lesquels être E_0 .
- Les deux courbes doivent être aussi superposées que possible. Par construction, ils se superposent aux deux énergies correspondant aux deux ondes partielles correspondantes au moment orbital l . Si cette superposition n'est pas suffisante, l'énergie de référence de l'onde partielle doit être modifiée.
- Les énergies de référence trop proches produisent des fonctions de projecteur «dures» mais éloigner les énergies de référence les unes des autres peut endommager la précision des dérivés logarithmiques.
- Les énergies de référence trop proches produisent des fonctions de projecteur «dures»

mais éloigner les énergies de référence les unes des autres peut endommager la précision des dérivés logarithmiques.

La figure 3.4 présente les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde pour $l = 0$, $d\log_0$ pour nos éléments purs Al, Ba, Ge et Sr. On remarque que les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde calculée grâce au pseudo-potential et celles « tous électron » sont bien superposées, indiquent que les pseudo-potentiels générées ont de bonnes qualités.

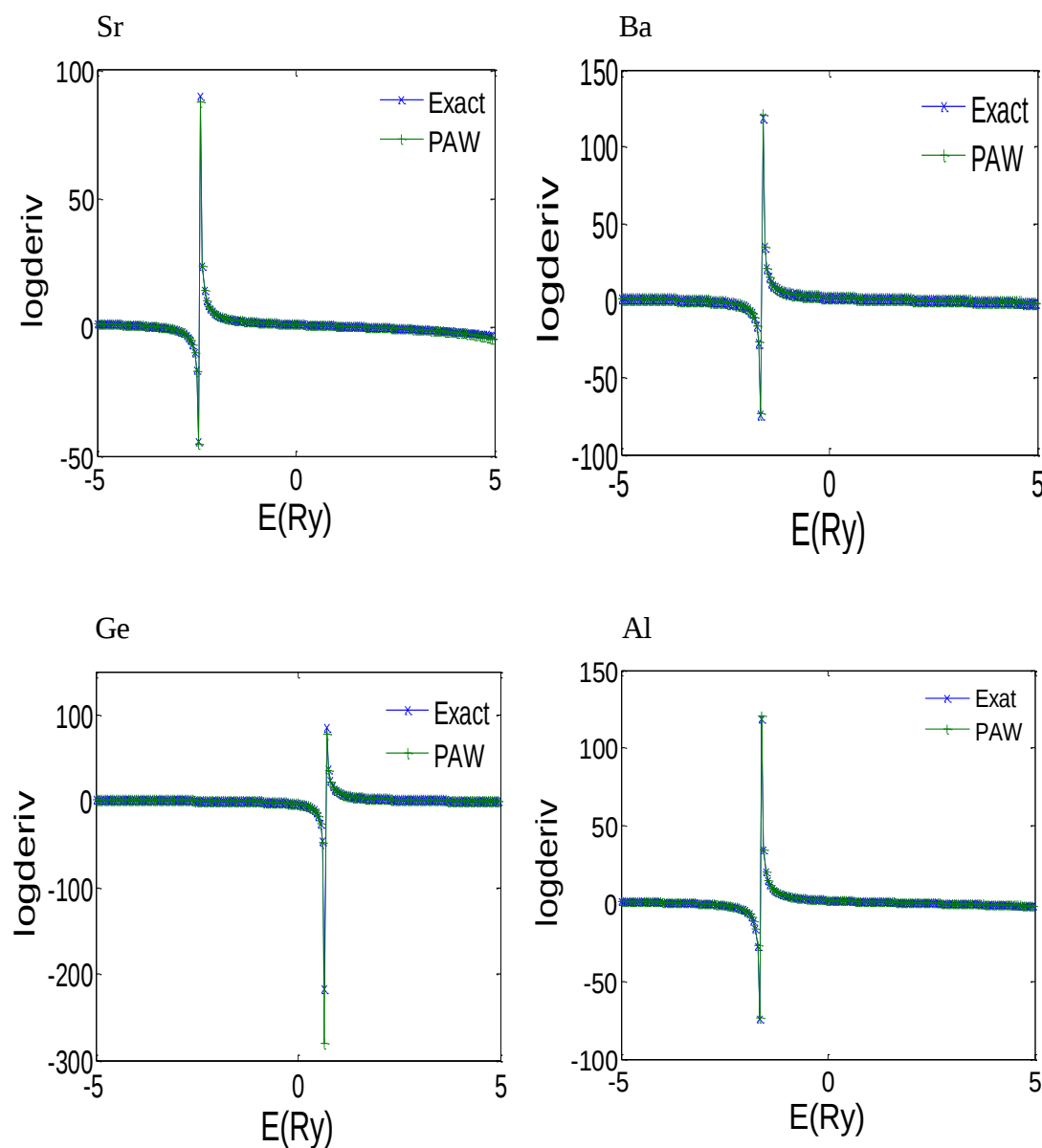


FIG. 3.4 - Comparaison des dérivées logarithmiques $d\log_0$ pour un calcul exact « tous électron » et celui avec pseudo-potentiels pour les éléments purs Ba, Sr, Al et Ge.

L'autre est le plus important à faire, c'est la comparaison des quantités physiques obtenus avec ces pseudo-potentiels avec celles obtenues, dans la littérature, par l'expérience et autres calculs « tous électrons » ou autres modèles. Ce texte est incarné dans les chapitres de nos résultats, les chapitres cinq et six.

3.6 Conclusion

Ce chapitre et le chapitre précédent met donc en place le cadre théorique dans lequel sont réalisées nos simulations, et permet d'avoir une idée globale sur les mécanismes et la nature des calculs effectués. Les détails concernant la mise en place de l'environnement de calcul sont donnés dans les chapitres cinq et six, ainsi que les résultats obtenus et leur discussion.

Références bibliographiques

- [1] C. Ngo et H. Ngo. Les semiconducteurs, Dunod, Paris, 2003.
- [2] E. Fermi. *Nuovo Cimento.*, 11 : 57, 1934.
- [3] D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43 : 1494, 1979.
- [4] P. A. Christiansen, Y. S. Lee et K. S. Piter. *J. Chem. Phys.*, 71 : 4445-4450, 1979.
- [5] M. Krauss et W. J. Stevens. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 35 : 357, 1984.
- [6] E. Shirley, D. Allan, R. Martin et J. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, 40 : 3652, 1989.
- [7] G. Lüders. *Z. Naturforsch.*, 10a :581, 1955.
- [8] G. Bachelet, D. Hamann et M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 28 : 4199, 1982.
- [9] G. Kerker. *J. Phys.*, C13 : L189, 1980.
- [10] N. Troullier et J. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 : 1993, 1991.
- [11] C. Hartwigsen, S. Geodecker et J. Hutter. *Phys. Rev. B*, 58 : 3641, 1998.
- [12] S. Geodecker, M. Teter et J. Hutter. *Phys. Rev. B*, 54 : 1703, 1996.
- [13] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41 : 7892–7895, 1990.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 : 3865, 1996.
- [15] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah et X. Gonze. *Comput. Mat. Sci.*, 42 : 337, 2008.
- [16] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, 50 : 17953–17979, 1994.
- [17] F. Festa. Etude expérimentale et théorique de la structure électronique de l'aluminium en conditions extrêmes par spectroscopie d'absorption. PhD thesis, Ecole Polytechnique (2013).
- [18] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann et D.C. Allan. *Z. Kristallogr.*, 220 : 558–562, 2005.
- [19] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah et J.W. Zwanziger. *Computer Phys. Comm.*, 180 : 2582–2615, 2009.
- [20] N. Holzwarth, A. Tackett et G. Mathews. *Comput. Phys. Commun.*, 135 : 329, 2001.
- [21] J. P. Perdew et Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 45 : 13244, 1992.
- [22] D. M. Ceperley et B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45 : 566, 1980.
- [23] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras et J. D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, 41 : 1227–1230, 1990.

DFT et calcul des propriétés

Sommaire

4.1 Introduction	46
4.2 propriétés élastiques	47
4.2.1 Tenseur de déformations	47
4.2.2 Tenseur de contrainte et de constantes élastiques	47
4.2.3 Evaluation des constantes élastiques	48
4.2.4 Constantes élastiques pour les phases étudiées	50
4.2.4.1 Cristal à symétrie hexagonale	50
4.2.4.2 Cristal à symétrie cubique	51
4.2.3 Propriétés élastiques des matériaux polycristallins	52
4.3 Propriétés électroniques	54
4.4 propriétés dynamiques	55
4.5 Phonons et supraconductivité	64
4.6 Conclusion	66

4.1 Introduction

Des méthodes permettant le calcul de différentes propriétés physiques (tenseur élastique, propriétés spectroscopiques, phonons...) ont été élaborées à partir de la DFT. Au cours de cette thèse, nous nous sommes notamment servis de la DFT afin de calculer les propriétés mécaniques, phononiques et électroniques de divers matériaux. Nous allons donc, dans ce chapitre, présenter les méthodes permettant le calcul de ces propriétés. Nous présenterons ensuite les paramètres clefs dans le calcul de ces propriétés.

4.2 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques jouent un rôle important dans la science des matériaux, elles permettent de définir la stabilité structurale et les propriétés mécaniques d'un matériau. Elles sont présentées par les constantes élastiques. Cette dernière est basée, pour le calculer, sur les constantes de rigidité C_{ij} , quantités microscopiques reliant les contraintes aux déformations dans un solide homogène [1].

4.2.1 Tenseur de déformations

Lorsqu'on exerce une force sur un solide, il subit une déformation. Cette déformation est mesurée généralement à partir d'une position initiale, qui est la position d'équilibre en absence de contrainte sur le système. Alors les déformations sous forme tensorielle sont définies par :

$$\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (4.1)$$

où x_i sont les coordonnées à l'équilibre le long d'axe quelconque et u_i décrit les coordonnées X_i après la déformation, de sorte que $X_1 = x_1 + u_1$, $X_2 = x_2 + u_2$ et $X_3 = x_3 + u_3$.

4.2.2 Tenseur de contrainte et de constantes élastiques

La contrainte par définition est la force qui s'exerce sur un solide par unité de surface. Son tenseur est définie par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (4.2)$$

Où i et j sont des indices cartésiennes. E et V sont, respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre en absence des contrainte sur le système.

La contrainte et la déformation élastique¹ s'expriment, dans un solide tridimensionnel, par des tenseurs d'ordre deux. Elles sont reliées linéairement² proportionnelle via le tenseur de constantes élastiques par la loi de *Hooke* :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.3)$$

Les indices i, j, k et l vont de 1 à 3 et le tenseur C est d'ordre quatre, composé de 81 coefficients-

¹ La déformation est dite élastique si, en relâchant la contrainte, le solide reprend sa forme d'origine. Sinon, la déformation est dite inélastique.

² Cette linéarité être dans le cas d'une déformation suffisamment faible, environ de 10^{-5} [2]. Exactement comme dans le cas d'un ressort dont la force de rappel est linéairement proportionnelle à son étirement lorsque l'étirement est suffisamment faible.

nts de rigidité, que l'on peut ramener à 21 par symétrie. Une notation matricielle³, permet de simplifier davantage le problème en exprimant les tenseurs σ et ε sous la forme de vecteurs à six composantes. Le tenseur C aussi une matrice 6×6 symétrique avec les éléments $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$. Les relations entre $C_{\alpha\beta}$ et C_{ijkl} sont résumées dans le tableau 4.1.

TAB. 4.1 - Schéma de contraction de Voigt pour les indices dans $C_{\alpha\beta}$ et C_{ijkl} .

i, j, k et l	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
α ou β	1	2	3	4	5	6

La relation (4.3) peut être réécrite comme :

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (4.4)$$

où

$$\sigma_{\alpha} = \sigma_{ij} \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_{\beta} = \varepsilon_{kl} \text{ si } \beta = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{\beta} = 2\varepsilon_{kl} \text{ si } \beta = 4, 5 \text{ ou } 6 \quad (4.7)$$

La relation (4.3) est inversible et donne la déformation dans le terme de la contrainte ;

$$\varepsilon_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 S_{\alpha\beta} \sigma_{\beta} \quad (4.8)$$

Les $S_{\alpha\beta}$ étant les coefficients de souplesse. Ils sont reliés au tenseur de rigidité par ;

$$CS = I \quad (4.9)$$

où I est la matrice identité.

4.2.3 Evaluation des constantes élastiques

De nombreuses méthodes existent dans la littérature pour évaluer les constantes élastiques. Parmi-elles le calcul des dérivées secondes de l'énergie et le calcul des dérivées premières de la contrainte. Nous présentons cette dernière méthode que nous avons utilisée.

Méthode standard ab initio

Pour calculer les constantes de rigidité C_{ij} nous avons adopté la méthode standard, la méthode effective contrainte-déformation (strain-stress method) [3-5]. Dans cette méthode, l'énergie est, après une déformation⁴, minimisée en optimisant uniquement les positions atomiques dans

³ C'est la notation du Voigt.

⁴ Notons qu'il faut choisir une valeur de déformation très faible pour (i) garder la plus possible la symétrie du cristal déformé, car elle réduite comparé au cristal non-déformé et on doit travailler avec un nouveau groupe

lesquels les atomes on laisse bouger vers l'équilibre. Ensuite on calcul les dérivées premières de l'énergie (equ. 4.2) que nous donne les contraintes résultantes de la déformation. En effet, des contraintes résiduelles $\sigma_i^{(0)}$, résultats d'un tenseur des déformations résiduelles dont les composants indépendants sont inconnus, sont apparues. Même le seuil imposé, lors de l'optimisation numérique d'un système dans son état d'équilibre ou déformé, est atteint. L'obtention des contraintes intrinsèques du cristal exige l'élimination des contraintes résiduelles (ou déformations résiduelles). Alors, on doit appliquer deux tenseurs de déformation de signes opposés. La linéarité de la loi de Hooke nous permet de réécrire l'équation (4.3) sous la forme suivante :

$$\sigma_i^{(1)} = \sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij}(e_i + e_j^{(0)}) \quad (4.10)$$

$$\sigma_i^{(2)} = -\sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij}(-e_j + e_j^{(0)}) \quad (4.11)$$

$\sigma_i^{(1)}$ et $\sigma_i^{(2)}$ sont les contraintes calculées en appliquant un tenseur de déformation et le tenseur de signe contraire respectivement. Une fois le tenseur de contraintes calculé, les constantes de rigidité sont obtenus en soustrayant l'équation (4.11) de l'équation (4.10) :

$$C_{ij} = \frac{\sigma_i^{(1)} - \sigma_i^{(2)}}{2\varepsilon_{ij}} \quad (4.12)$$

Les vecteurs décrivant le réseau de *Bravais* de la maille déformé $\{\acute{a}_i\}$ sont reliés à ceux de la maille initiale $\{a_i\}$ par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \acute{a}_1 \\ \acute{a}_2 \\ \acute{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & 1 + \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & 1 + \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ et $\varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6$ sont , respectivement, les composants indépendants du tenseur symétrique de déformation normale et celle de cisaillement. Dans le cas d'une structure hexagonale l'équation (4.13) devient :

$$\begin{pmatrix} \acute{a}_1 \\ \acute{a}_2 \\ \acute{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & -\frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & 1 + \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & 1 + \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

d'espace de moindre symétrie, (ii) appliquer cette méthode de manière précise, car elle consiste à calculer la dérivée par une méthode numérique d'ordre 3, et faire un calcul très bien convergé en nombre d'onde plane.

a et c sont les paramètres de la maille hexagonale.

L'équation (4.13) est également, dans le cas d'une structure cubique, devient :

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_1 & \frac{1}{2} \varepsilon_6 & \frac{1}{2} \varepsilon_5 \\ \frac{1}{2} \varepsilon_6 & 1 + \varepsilon_2 & \frac{1}{2} \varepsilon_4 \\ \frac{1}{2} \varepsilon_5 & \frac{1}{2} \varepsilon_4 & 1 + \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Avec a le paramètre de la maille cubique.

4.2.4 Constantes élastiques pour les phases étudiées

4.2.4.1 Cristal à symétrie hexagonale

Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux qui possèdent une symétrie hexagonale, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie et prend la forme suivante [6] :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (4.17)$$

Les conditions de stabilité mécanique sont les suivantes [6] :

$$C_{11} > 0 \quad (4.18)$$

$$C_{44} > 0 \quad (4.19)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (4.20)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (4.21)$$

Déformation

Le tenseur des constantes élastiques est calculé en appliquant plusieurs déformations différentes, chacune va nous permettre de calculer quelques constantes de rigidité. Nous décrivons dans le tableau 4.2 les déformations que nous utilisons. Dans ce qui suit, le paramètre δ prend les valeurs ± 0.003 dans tous les cas.

TAB. 4.2 — Séquences des déformations appliquées et des structures hexagonales associées employées dans le calcul des constantes de rigidité.

Elément de tenseur de Déformation	Structures		C_{ij} déterminées
	SrPtSb	Ni ₂ In	
aucune déformation	$P\bar{6}m2$	$P6_3/mmc$	—
déformation par allongement suivant x , $\varepsilon_1 = \delta$	$Amm2$	$Amm2$	C_{11} C_{12} C_{13} C_{66}
déformation par allongement suivant z , $\varepsilon_3 = \delta$	$P\bar{6}m2$	$P6_3/mmc$	C_{13} C_{33}
déformation par cisaillement $\varepsilon_5 = \delta$	$C2$	$C2$	C_{44}

4.2.4.2 Cristal à symétrie cubique

Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, la symétrie réduit le 21 constantes élastiques indépendantes à trois [6] et le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Conditions de stabilité mécanique [6] :

$$C_{11} - C_{12} \geq 0 \quad (4.23)$$

$$C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \quad (4.24)$$

$$C_{44} \geq 0 \quad (4.25)$$

Déformations

TAB 4.3 - Descriptions des déformations appliquées aux structures cubiques employées dans le calcul des constantes de rigidité.

Eléments de tenseur de déformation	Structures			C_{ij} déterminées
	cc	Cfc	diamant	
aucune déformation	$I\bar{m}3m$	$F\bar{m}3m$	$Fd\bar{3}m$	—
déformation par la dilatation $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4_1/amd$	C_{11} C_{12}
déformation par cisaillement $\varepsilon_6 = \delta$	$Fmmm$	$Immm$	$Imma$	C_{44}

4.2.3 Propriétés élastiques des matériaux polycristallins

Dans les matériaux polycristallins, la difficulté d'obtenir les différentes constantes élastiques dans chaque matériau monocristal exige fréquemment la mesure des modules élastiques isotropes pour étudier leurs propriétés. Dans un tel matériaux on peut garder uniquement deux constantes d'élasticité linéairement indépendantes, le module de compressibilité B et celui de cisaillement G . On peut l'estimer par l'approximation de Voigt-Ruess-Hill [7] par les formules suivantes :

$$B_{VRH} = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (4.26)$$

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4.27)$$

Pour la structure d'une symétrie hexagonale, on a [8] :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (4.28)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (4.29)$$

$$G_V = \frac{1}{30} [12C_{66} + 12C_{44} + M] \quad (4.30)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left[\frac{C_{44}C_{66}C^2}{(C_{44} + C_{66})C^2 + 3B_VC_{44}C_{66}} \right] \quad (4.31)$$

Les modules auxiliaires C et M prennent les valeurs suivantes :

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (4.32)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (4.33)$$

Pour la structure d'une symétrie cubique, on a [8] :

$$B_V = B_R = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.34)$$

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4.35)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.36)$$

L'estimation de Voigt [9] représente une borne supérieure des modules d'élasticité, alors que la méthode de Reuss [10] en donne une borne inférieure. L'estimation de Hill correspond à la moyenne de ces deux valeurs et a donc pour but de fournir l'estimation la plus probable des modules élastiques⁵.

⁵ On rappelle que tous les calculs de modules élastiques sont réalisés à partir de structure optimisées à volume constant, et non à contrainte constante.

A partir des modules B et G , le module d'Young E et le rapport de Poisson σ peuvent être comptés comme suit [11] :

$$E_{VRH} = \frac{9BG}{3B+G} \quad (4.37)$$

$$\sigma_{VRH} = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (4.38)$$

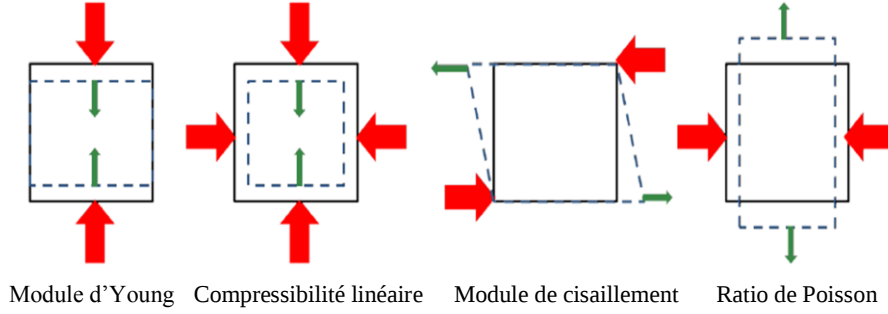


FIG. 4.1 - Représentation graphique des différents modules d'élasticité. Les flèches rouges indiquent la direction de la contrainte, et les flèches vertes représentent la direction dans laquelle la déformation est mesurée. Figure adaptée de la référence [2].

Le coefficient de *Poisson* est théoriquement compris entre les deux valeurs 0.25 et 0.5. Compte tenu de son ampleur, des informations sur le caractère de la liaison d'un composé peuvent être déduites. La valeur critique $\sigma = 0.25$ indique que le cristal est ionique, $\sigma > 0.33$ suggère la présence d'un caractère métallique, et pour une valeur faible $\sigma < 0.25$ la liaison est de nature covalente [12].

Par conséquent, il y a 12 relations entre B , G , E et σ [8] :

$$B = \frac{GE}{3(3G-E)} = \frac{E}{3(1-2\sigma)} = \frac{2G(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \quad (4.39)$$

$$G = \frac{3BE}{9B-E} = \frac{E}{2(1+\sigma)} = \frac{3B(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)} \quad (4.40)$$

$$E = \frac{3BG}{3B+G} = 2G(1+\sigma) = 3B(1-2\sigma) \quad (4.41)$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad (4.42)$$

L'anisotropie élastique d'un solide est fortement corrélée à la possibilité d'induire une microfissure dans les matériaux [13]. Elle est décrite par différentes approches. L'une est l'anisotropie en compressibilité et en cisaillement proposé par Chung et Buessem [14] :

$$\begin{aligned}
A_B &= \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100 \\
A_G &= \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100
\end{aligned}
\tag{4.43}$$

où A est l'anisotropie et les indices V et R sont les bornes de Voigt et de Reuss respectivement. Généralement, si les valeurs de A_B et A_G sont nulles, le matériau est élastiquement isotrope. Sinon, plus l'écart de zéro étendu plus l'anisotropie du matériau est grande.

L'autre est l'anisotropie universel A^U proposé par Ranganathan et Ostoja-Starzewski [15] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \tag{4.44}$$

Pour les cristaux isotropes, l'indice universel est égal à zéro ($A^U = 0$) ; la déviation de A^U à zéro définit l'étendue de l'anisotropie du cristal.

En utilisant le module de compressibilité B et le module de cisaillements G calculés, nous avons estimé le rapport de déformation élastique de cisaillement G/B , à savoir, le rapport de Pugh [16]. Selon les critères de Pugh, si $G/B < 0.57$ (ou $B/G > 1.75$) le matériau a une nature ductile, sinon il est cassant [16]. Frantsevich et al. [17] ont suggéré que G/B doit être inférieur à 0.26 pour les matériaux non fragiles.

4.3 propriétés électroniques

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction.

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'état DOS ou densité d'état partielle PDOS, par exemple : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et la photoémission.

La densité d'état électronique, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $\{ N(E)dE \}$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $(E + dE)$ par unité de volume du solide, ou plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié c.-à-d. l'intégrale de la fonction du spectre sur la première zone de Brillouin, la densité d'états DOS pour une bande d'indice n , est nommée par $N_n(E)$, définie comme suit :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \tag{4.45}$$

Où $E_n(k)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité des états est basée sur le fait que $E_n(E)dE$ est proportionnel au nombre de vecteurs d'onde permis dans la $n^{\text{ème}}$ bande dans la gamme d'énergie de E à $E + dE$.

4.4 propriétés dynamiques

Au sein du cristal, les atomes (ions) ne sont pas fixes. Ils vibrent, sous l'effet de l'agitation thermique, autour d'une position d'équilibre. Ces vibrations génèrent des ondes qui peuvent propager dans la structure.

Dans le cadre de la théorie quantique, on peut associer à toute onde une particule et réciproquement. Un phonon est alors la particule associée à une onde engendrée par les vibrations des atomes autour de leurs position d'équilibre. Afin de caractériser de ces vibrations, on s'intéresse au calcul de la matrice dynamique (cf. annexe A). Ainsi, la diagonalisation de la matrice dynamique permet d'avoir accès aux grandeurs physiques auxquelles ils contribuent. Nous nous sommes en particulier intéressés aux modes de vibrations du réseau.

4.4.1. Modes de vibration du réseau

4.4.1.1. Modes normaux d'un réseau monoatomique unidimensionnel

Considérons un réseau unidimensionnel d'atomes reliés les uns aux autres par des ressorts de raideur K (équivalents aux forces de rappel) souvent limitées aux premiers voisins comme le montre la figure 4.2(a). Ce réseau a un motif est, dans ce cas, monoatomique et une périodicité de longueur $L = Na$ décrite par a ⁶. Sous l'effet de vibration, la position générale d'un atome du réseau est donnée par :

$$X_n = X_n^0 + u_n = na + u_n \quad (4.46)$$

Où X_n^0 et u_n sont, respectivement, la position d'équilibre de l'atome n et l'écart à cette position.

Compte tenu de (4.47), l'énergie potentielle harmonique [18] s'écrit :

$$U^{harm} = \frac{K}{2} \sum_n (u_{2n+1} - u_{2n})^2 \quad (4.47)$$

En appliquant la loi de Newton, nous obtenons les N équations de mouvement couplées du sy-

⁶ Il faut clairement distinguer la périodicité intrinsèque de la chaîne due à la répétition de l'unité fondamentale, qui est la maille de longueur a , et la périodicité introduite de manière artificielle dans le calcul, dans le but de le rendre plus facile, en utilisant les conditions aux limites de type Born-Von Karman.

système :

$$m\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad (4.48)$$

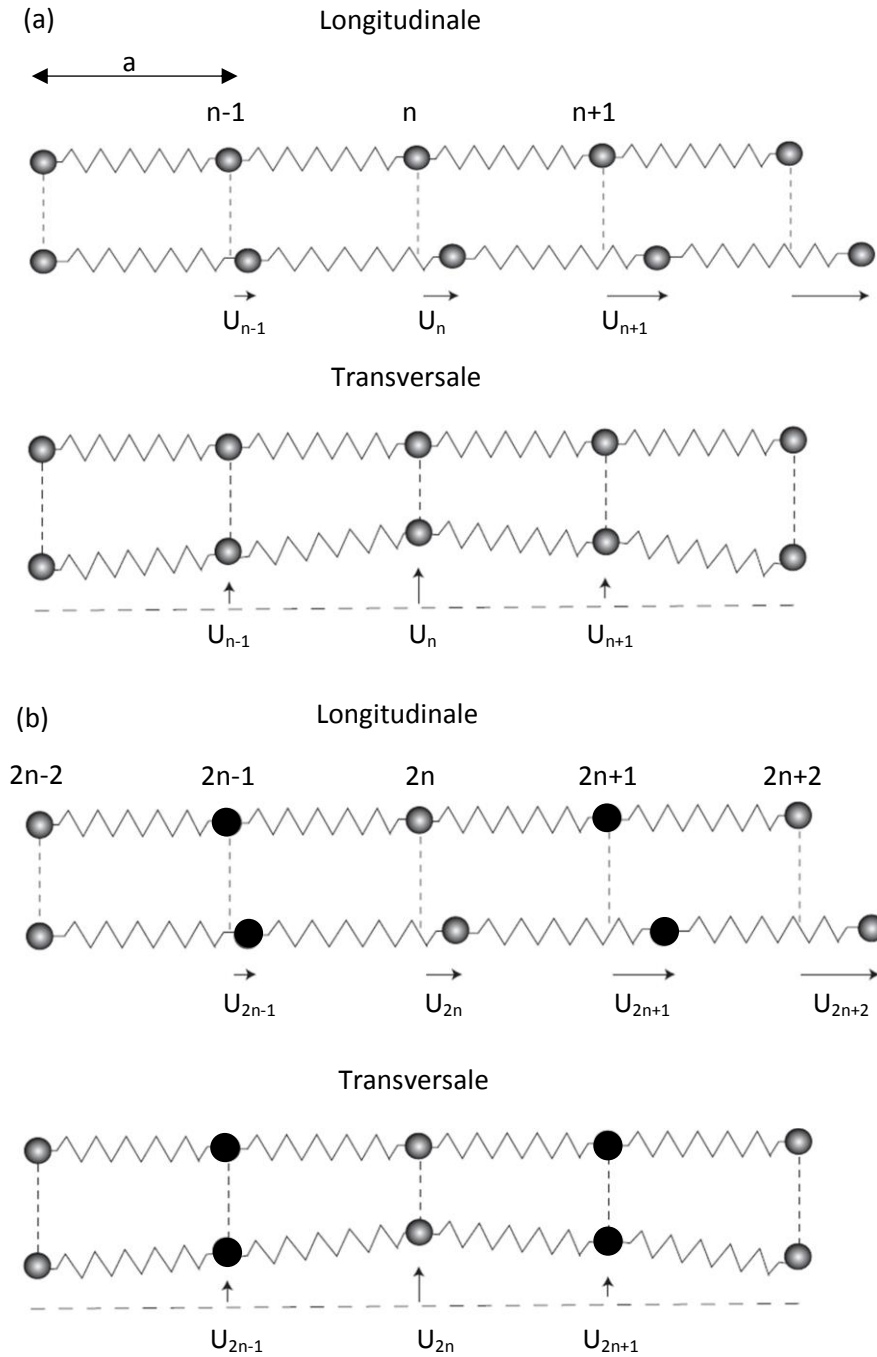


FIG. 4.2 — Représentation du réseau unidimensionnel (a) monoatomique et (b) diatomique. En l'équilibre mécanique les atomes sont séparés d'une distance a . Les oscillations longitudinales et transversales du réseau impliquent des déplacements colinéaires et perpendiculaires respectivement.

On cherche des solutions sous forme d'onde plane progressive harmonique de pulsation ω et de vecteur d'onde k en utilisant l'Ansatz

$$u_n(na, t) = u_0 e^{i(kna - \omega t)} \quad (4.49)$$

Les conditions aux limites périodiques exigent que

$$u_n = u_{n+N} \Leftrightarrow u(na) = u((n+N)a) \quad (4.50)$$

et donc

$$e^{ikna} = e^{ik(n+N)a} \quad (4.51)$$

ceci n'est possible que si

$$e^{ikna} = 1 \quad (4.51)$$

alors k ne peut donc prendre que les valeurs discrètes

$$k = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a} \equiv k_n, n \in \mathbb{Z} \quad (4.52)$$

En remplaçant (4.49) dans les équations de mouvement (4.48), on trouve :

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} &= -K(2 - e^{-ika} - e^{ika}) \\ &= -2K(1 - \cos ka) e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (4.53)$$

A chaque valeur du vecteur d'onde k correspondent deux valeurs propres de la pulsation

$$\omega = \pm \omega(k), \quad \omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|, \quad k \in \{k_n\}_n \quad (4.54)$$

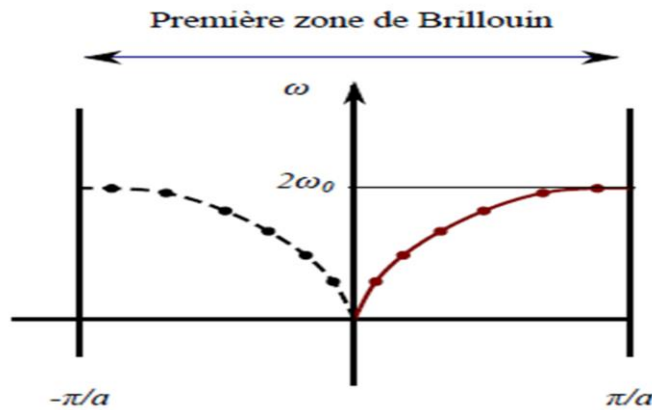


FIG. 4.3 - Courbe de dispersion pour un réseau unidimensionnel monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins. Toute l'information est donc contenue dans une seule zone de Brillouin.

La relation liant ω et k et le couple de valeur (k, ω) satisfaisant la relation (4.48) sont appelés, respectivement, la relation de dispersion, celle-ci est présentée sur la figure 4.3, et le mode normal. Puisqu'il y a N modes propres au total ($n = 1, 2, \dots, N$), les N valeurs distinctes

pour k donnent également N valeurs distinctes pour les deux branches $\pm\omega(k)$, eu égard à la parité de $\omega(k)$ (pour chaque valeurs de k , la dégénérescence est égale à 2). L'usage ordinaire consiste à faire varier k symétriquement autour de l'origine, essentiellement entre $\pm \frac{N}{2} \frac{2\pi}{Na} = \pm \frac{\pi}{a}$. Cela correspond à la première zone de Brillouin (voir la figure 4.3) qui contient toutes les informations des modes de vibration du réseau cristallin.

4.4.1.2 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à deux atomes par maille

Dans le cas d'un réseau contenant deux atomes par maille primitive (c'est le cas par exemple de la structure diamant de Ge, des structures de type $NaCl$ et $CsCl$, . . .), rien n'interdit de considérer le réseau précédent dont leurs atomes de masses différentes m_1 et m_2 sont alternativement situées sur les sites impairs et pairs, comme le montre la figure 4.2(b). En partant de l'expression (4.48) nous obtenons l'énergie potentielle harmonique [18] :

$$U^{harm} = \frac{K}{2} \sum_n [(u_{2n} - u_{2n+1})^2 + (u_{2n} - u_{2n-1})^2] \quad (4.55)$$

Où u_{2n+1} et u_{2n} sont, respectivement, les déplacements des atomes aux sites impaires et paires.

On repart des équations du mouvement (4.49) adaptées à ce cas, alors

$$m_1 \ddot{u}_{2n+1} = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_{2n+1}} = -K(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) \quad (4.56)$$

$$m_2 \ddot{u}_{2n} = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_{2n}} = -K(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1}) \quad (4.57)$$

Ces équations peuvent être intégrées avec l'Ansatz

$$u_{2n+1} = u_1 e^{i(nka - \omega t)} \quad (4.58)$$

$$u_{2n} = u_2 e^{i(nka - \omega t)} \quad (4.59)$$

le report dans (4.56) et (4.57) et la simplification par le facteur commun $e^{i(kna - \omega t)}$ donne le système linéaire suivant en u_1 et u_2 :

$$\begin{cases} (2K - m_1 \omega^2)u_1 - K(1 + e^{ika})u_2 = 0 \\ -K(1 + e^{ika})u_1 + (2K - m_2 \omega^2)u_2 = 0 \end{cases} \quad (4.60)$$

Ce système d'équations aura une solution non triviale (non nulle en u_1 et u_2) si son déterminant est nul. Cette condition fournit l'équation du second degré que doit satisfaire le carré de la fréquence de l'onde. On obtient ainsi les deux solutions suivantes :

$$\begin{aligned}\omega_{ac}^2 &= C\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \left[1 \pm \sqrt{1 - 2 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (1 - \cos ka)} \right] \\ \omega_{opt}^2 &= C\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \left[1 \pm \sqrt{1 - 2 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (1 - \cos ka)} \right]\end{aligned}\quad (4.61)$$

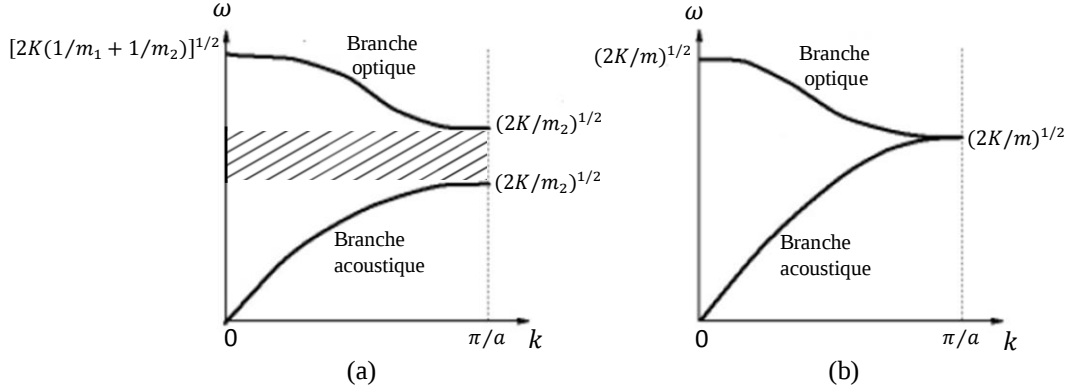


FIG. 4.4 - Courbes de dispersion $\omega(k)$ pour un réseau unidimensionnel diatomique : branches acoustiques et optiques pour (a) $m_1 > m_2$, (b) $m_1 = m_2 = m$.

La figure 4.4 donne l'allure des deux solutions obtenues dans le cas où $m_1 > m_2$ (structure *NaCl* par exemple) et dans le cas où $m_1 = m_2$ (structure de *Ge* par exemple). On remarque sur ces figures deux branches. L'une à une forme analogue à celle obtenue dans un réseau monoatomique, dite acoustique (A). Ce sont des modes de plus basses fréquences et qui correspondent aux ondes sonores. L'autre de plus haute fréquences, dite optique (O), correspond pratiquement à un mode de intramoléculaire. On voit également qu'une bande de fréquence interdite apparaît lorsque les deux types d'atomes sont différents ($m_1 \neq m_2$). Si on cherche une solution de vibration en fréquence dans cette bande, les vecteurs d'onde obtenus

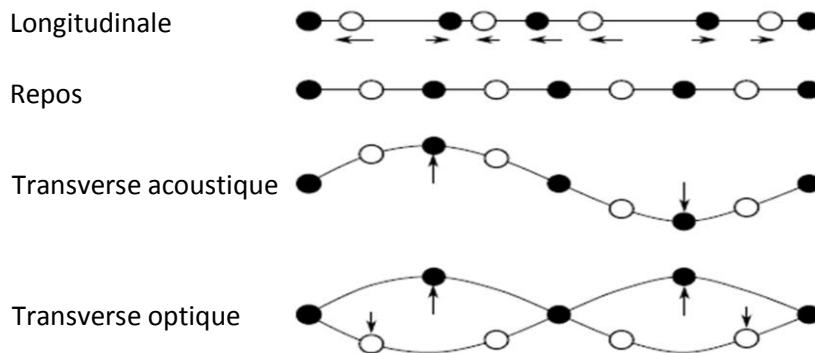


FIG. 4.5 - Représentation des différentes modes de vibration.

Seront purement complexes, ce qui conduit aux ondes évanescentes dans l'espace. La taille de cette bande interdite dépend du rapport de m_1 et m_2 , lorsque ce rapport vaut 1 ($m_1 = m_2$) les branches acoustiques et optiques se confondent en bord de la zone de Brillouin.

De plus, quand les atomes vibrent selon la même direction que le vecteur d'onde, la polarisation est dite longitudinale (L). Lorsqu'ils vibrent dans un plan perpendiculaire, on la qualifie de transverse (T). Par conséquent, quatre polarisations sont distinctes : TA, LA, TO et LO, comme le montre la figure 4.5.

4.4.1.3 Modes normaux d'un réseau tridimensionnel

Les vibrations d'un réseau tridimensionnel constitué de N mailles élémentaires composées chacune de n atomes s'obtient comme précédemment. Il y a au total $3nN$ modes de vibrations, c'est-à-dire $3n$ modes pour chaque valeur de k . Parmi ces derniers, il y en a forcé-

TAB. 4.4 - Différentes structures cristallines et ces branches acoustiques et optiques correspondantes.

Structure Cristalline	Nombre d'atomes	Nombre de branches	Branches acoustiques et optiques
<i>SrPtSb</i>	3	9	6 branches optiques 3 branches acoustiques
<i>ScAuSi</i>	6	18	15 branches optiques 3 branches acoustiques

ment 3 modes acoustiques dont la fréquence tend vers zéro à petit k , donnant à la limite la translation d'énergie nulle. Il reste donc $3(n - 1)$ modes dont leurs fréquence ayant une valeur finie en $k = 0$, qui sont de nature optique [1]. Les structures qui nous intéressent dans ce travail ont 3 et 6 atomes par maille. Ses différentes branches disponibles sont indiquées dans le tableau 4.4.

4.4.2 Densité de modes

Les fréquences de vibration des phonons sont reliées à leurs vecteur d'onde par ces courbes de dispersion $\omega(\vec{k})$ (figures 4.3 et 4.4). Ces courbes permettent de définir la densité de modes des phonons dans un cristal, $g(\omega)$. Cette densité s'obtient en comptant le nombre de modes compris dans une calotte de sphère comprise entre les rayons K et $K + dK$ (figure 4.6). Etant donné le très grand nombre de modes, il est possible de considérer que la répartition est continue. La densité d'états dans un volume V du cristal est obtenue en 3D sous la forme:

$$g(\omega) = \frac{VK^2}{2\pi^2} \frac{dK}{d\omega} \quad (4.62)$$

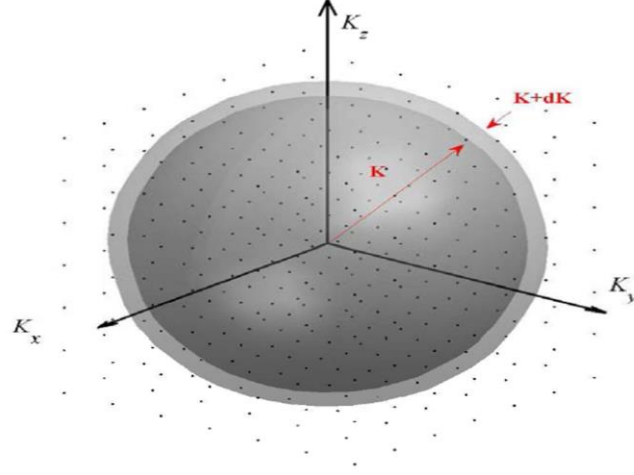


FIG. 4.6 - Représentation 3D des modes contenus dans une calotte entre K et $K + dK$.

La figure 4.7 montre les courbes de dispersion $\omega(k)$ et la densité d'état du phonon dans un réseau cubique à faces centrés [19,20].

La densité de modes joue un rôle cruciale dans la plus parts des phénomènes physiques contenant une vibration du réseau et particulièrement la chaleur spécifique. Par ailleurs, elle est assez complexe à déterminer : il faut trouver ω sur un maillage assez serré de l'espace des $\vec{k}$ et ensuite calculer le nombre de valeurs permises dans des intervalles égaux de fréquence. On a pour cela recours à des approximations à deux principaux modèles, chacun faisant des hypothèses sur la densité d'états des phonons pour préviser la capacité calorifique des cristaux.

L'un des modèles est d'*Einstein* [21], il est la description la plus simple de vibrations du réseau. Ce modèle suppose qu'une seule fréquence vibrationnelle ω_E représente tous les $3N$ modes du solide constitué de N atomes sans interaction dynamique, chacun restant localisé sur son site et évoluant

dans un potentiel harmonique. Il en résulte une densité d'états vibrationnels se réduisant à un pic delta,

$$g_E(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (4.63)$$

L'autre est de *Debye* [22], il consiste à fixer comme constante la vitesse du son, pour chaque type de polarisation. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vk \quad (4.64)$$

Avec v la vitesse du son. On peut donc réécrire la densité d'état, selon l'équation (4.62) :

$$g_D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad (4.65)$$

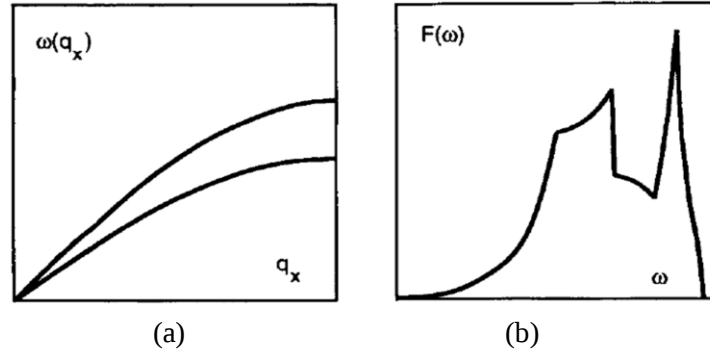


FIG. 4.7 - (a) Courbes de dispersion $\omega(k)$ dans la direction [100] d'un réseau CFC avec des interactions entre les plus proches voisins, et (b) la densité d'états du phonon $g(\omega)$ obtenue par intégration sur tous les modes du phonon.

Debye présume que, avec une fréquence croissante, la densité d'états doit être terminée à une fréquence $\omega = \omega_D$, dite fréquence de coupure. Dans ce cas, la densité d'états $g_D(\omega)$ doit être normalisée comme $\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N$, de sorte que (4.66) peut être remplacé par⁷

$$g_D(\omega) = \begin{cases} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}, & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (4.66)$$

4.4.3. Capacité calorifique d'un cristal

L'excitation des phonons dans un réseau cristallin se traduit par une énergie interne U . Cette dernière est, à l'équilibre thermique et à une température T , la somme des énergies $\varepsilon_k = (n_k + 1/2)\hbar\omega_k$ de chaque phonon, multipliée par le nombre moyen $n(\omega)$ de phonons dans cet état qui est caractérisé par la fréquence ω et la direction de vibration (polarisation) du phonon. En supposant que les phonons sont identiques dans les trois directions de polarisation, l'énergie interne peut être alors écrite comme

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} \hbar\omega n(\omega) g(\omega) d\omega \quad (4.67)$$

Les phonons sont des bosons⁸. Le nombre moyen de phonons par mode est donc donné par la statistique de Bose-Einstein :

⁷ Le calcul de la densité d'états dans l'approximation de Debye est détaillé dans l'annexe B.

⁸ Les particules de spin entier sont des bosons alors que les particules de spin demi-entier sont des fermions. Les articles de Levine [23] et de Minasyan [24] donnent des éléments de réflexion sur la valeur exacte du spin du phonon.

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} \quad (4.68)$$

Le report dans (4.31) donne :

$$U = 3 \int_{\omega} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} D(\omega) d\omega \quad (4.69)$$

où $\hbar$ et K_B sont les constantes de *Dirac* et de *Boltzmann* respectivement.

La capacité calorifique à volume constante C_V est, dans l'approximation harmonique, donnée par le dérivé de l'énergie interne par rapport à la température :

$$C_V = \left(\frac{U}{T} \right)_V = 3K_B \int_{\omega} \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/K_B T}}{(e^{\hbar\omega/K_B T} - 1)^2} g(\omega) d\omega \quad (4.70)$$

Le report de (4.28) dans (4.33) et (4.34) donne, d'après d'Einstein, l'énergie interne et sa capacité calorifique:

$$U = 3NK_B \left(\frac{\theta_E}{2T} + \frac{\theta_E/T}{e^{\theta_E/T} - 1} \right) \quad (4.71)$$

$$C_V = 3NK_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (4.72)$$

où $\theta_E = \hbar\omega/K_B$ est la température d'Einstein.

D'autre part, on remplace l'expression (4.30) dans les équations (4.33) et (4.34), on obtient d'après Debye

$$U = 9NK_B \left(\frac{\theta_D}{8} + T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3}{e^{\xi} - 1} d\xi \right) \quad (4.73)$$

$$C_V = 9NK_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^4 e^{\xi}}{(e^{\xi} - 1)^2} d\xi \quad (4.74)$$

où $\theta_D = \hbar\omega_D/K_B T$ est la température de Debye et $\xi = \hbar\omega/K_B T$.

La figure 4.8 montre la capacité calorifique d'un solide quelconque selon le modèle d'Einstein et celui de Debye. On constate que pour une température élevée, les deux modèles rejoignent la loi empirique, loi de Dulong et Petit⁹. En revanche, pour de basse température, les deux modèles diffèrent. Dans le modèle de Debye, la capacité calorifique est plus en accord avec les résultats expérimentaux que le modèle d'Einstein, de sorte que devient une fonction en T^3 , dite approximation en T^3 de Debye. On remarque également que la température de Debye est la température qui caractérise la validité du traitement basse température ($T \ll \theta_D$) ou haute température $T \gg \theta_D$. Cette température varie beaucoup d'un matériau à l'autre dans une gamme allant principalement de 100 à 300 K.

⁹ Loi thermodynamique empirique stipulant que la capacité calorifique molaire C_p des éléments solides est voisine de $3R = 25K^{-1}mol^{-1}$.

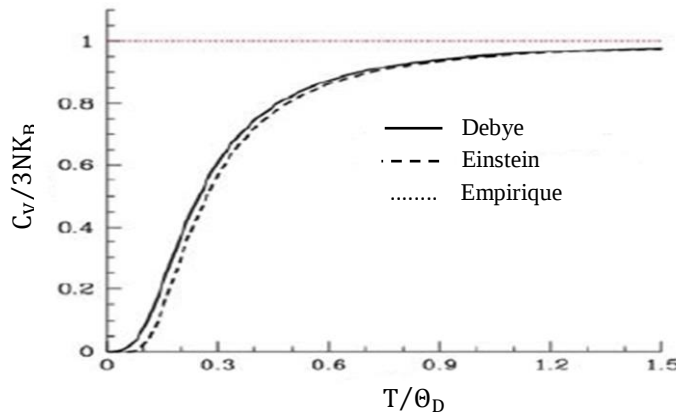


FIG. 4.8 – Capacité calorifique selon les modèles de Debye et D'Einstein, par rapport à la température pondérée par la température de Debye.

4.4.4 Evaluation du spectre de phonons

Le spectre des phonons est généralement calculé par deux méthodes, en se basant sur les calculs ab-initio, la méthode de super-maille [25] (supercell method) et celle de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité DFPT¹⁰. Cette théorie est une extension de DFT incluant une perturbation [26,27]. Elle est une réponse linéaire qui est un traitement perturbatif de l'état fondamentale électronique en considérant les écarts énergétiques des atomes de leurs positions d'équilibre comme perturbations [26]. Cette méthode sur laquelle nos calculs sont basés nécessite le calcul du spectre des phonons par le traitement perturbatif pour chaque vecteur d'onde q de la grille des points dans la zone de Brillouin ce qui la rend assez coûteuse mais en restant plus économique que la première méthode.

4.5 Phonons et supraconductivité

En tant que paramètre fondamental, la température de Debye Θ_D est un paramètre important des matériaux, qui est étroitement lié aux propriétés physiques comme la chaleur spécifique, la température de fusion, les constantes élastiques. La température de Debye d'un matériau supraconducteur peut fournir des informations sur le rôle des phonons dans son mécanisme de supraconduction. A basse température, les excitations vibratoires proviennent uniquement de vibrations acoustiques, par conséquent la température de Debye peut être calculée par des constantes élastiques¹¹ qui est la même que celle obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique. Elle est estimée sous la forme [29-31] :

¹⁰ Dans le cas où les ressources de calcul ne permettent pas l'usage de ces deux méthodes, il est possible d'opter pour un traitement approximatif.

¹¹ Les constantes élastiques permettent donc d'évaluer Θ_D , en calculant v_m . L'équation reliant v_m aux constantes élastiques est une équation intégrale compliquée qui a donné lieu à des tabulations. Pour les cristaux de symétrie

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_0} \right)^{1/3} v_m \quad (4.75)$$

où h et k_B sont respectivement la constante de Planck et celui de Boltzmann. n le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, V_0 le volume de la cellule unitaire et π est le rapport de circonférence. la vitesse moyenne du son dans les matériaux polycristallins est approximativement donnée par [35-37] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (4.76)$$

où v_l et v_t sont les vitesses du son longitudinale et transversale, respectivement, qui peuvent être déterminées par le module de cisaillement G et le module de compressibilité B à partir de l'équation de Navier :

$$v_t = \sqrt{G/\rho} \quad (4.77)$$

$$v_l = \sqrt{(B + 4G)/\rho} \quad (4.78)$$

avec

$$\rho = m/V_0 \quad (4.79)$$

Selon la théorie de la supraconductivité de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS), il existe une relation entre la température de transition T_c et l'énergie typique des phonons [38]. Dans le cadre de la théorie du couplage fort, la température de transition supraconductrice a été formulée en fonction des constantes de couplage électron-phonon et électron-électron, que la formule bien connue de McMillan [39,40]. Cela donne comme :

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \\ &= \frac{\omega_{log}}{1.2} \exp \left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda(1-0.62\mu^*) - \mu^*} \right) \end{aligned} \quad (4.80)$$

Le paramètre d'interaction électron-électron est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\mu^* = \frac{0.26 N(E_F)}{1 + N(E_F)} \quad (4.81)$$

Le paramètre de couplage électron-phonon sans dimension représente $\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{m\langle \omega^2 \rangle}$, dans lequel $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi, et $\langle \omega^2 \rangle = 0.5 \Theta_D$ est le carré moyen de la fréquence des phonons, m est la masse ionique moyenne [41,42]. $\langle I^2 \rangle$ est la moyenne sur la surface de Fermi de l'élément de matrice électron-phonon au carré. Dans les mesures sous pression hydrostatique, le paramètre $\langle I^2 \rangle$ a légèrement augmenté lorsque $N(E_F)$ a diminué

cubique, des tables reliant les constantes élastiques à v_m sont données dans [32,33] et pour les cristaux de symétrie hexagonale dans [34].

[43], nous prenons donc ce paramètre comme valeur constante [44]. Ainsi, une fois que l'on aura obtenu les constantes élastiques et les états électroniques au niveau de Fermi pour les matériaux supraconducteurs, les températures de transition seront évaluées.

4.6. Conclusion

Dans ce chapitre les méthodes permettant le calcul de différentes propriétés des composés sur lesquels se base notre recherche, et les éléments qui les constituent sont présentées. Des différentes grandeurs physiques relatives à ces propriétés sont définies.

Références bibliographiques

- [1] C. Kittel. Introduction to solid state physics. John Wiley, seventh édition, 2004.
- [2] A. ORTIZ. Molecular simulation of the thermodynamical, mechanical and adsorptive behavior of Soft Porous. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [3] S. Ganeshan, S.L. Shang, H. Zhang, Y. Wang, M. Mantina et Z.K. Liu. Intermetallics, 17 : 313–318, 2009.
- [4] S.L. Shang Y. Wang et Z.K. Liu. Appl. Phys. Lett., 90 : 101909, 2007.
- [5] S. Ganeshan, S.L. Shang, Y. Wang et Z.K. Liu. Acta Mater., 57 : 3876–3884, 2009.
- [6] J. F. Nye. Physical properties of crystals : Their representation by tensors and matrices. Oxford University Press, 1985.
- [7] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London 65, 349, 1952.
- [8] Grimvall G. Thermophysical properties of Materials. Pergamon Press, 1999.
- [9] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [10] A. Reuss et Z. Angew. Math. Mech., 9 : 49, 1929.
- [11] E. Schneider, O. L. Anderson et N. Soga. Elastic Constants and Their Measurement (New York : McGraw-Hill Press), 1974.
- [12] J. Haines, J. Leger et G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res., 31:1–23, 2001.
- [13] V. Tvergaard, J. W. Hutchinson et J. Am. Ceram. Soc., 71 : 157, 1988.
- [14] H. Chung et W. R. Buessem, in: F. W. Vahldiek, S.A.Mersol(Eds.), Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound, Plenum, NewYork,1968.
- [15] S. I. Ranganathan et M. Ostoj-Starzewski. Phys. Rev. Lett., 101 : 055504-4, 2008.
- [16] S. F. Pugh. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45(367) : 823-843, 1954.
- [17] I. Frantsevich, F. Voronov et S. Bokuta. Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook 60, 1983.
- [18] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, Solid state physics, Ed. Holt-Saunders, 1981.
- [19] R.B. Leighton. Rev. Mod. Phys., 20 : 165, 1948.
- [20] A. A. Maradudin, P. Mazur, E.W Montroll et G.H. Weiss. Rev. Mod. Phys., 30 : 175, 1958.
- [21] A. Einstein. Ann.Physik, 327:180, 1907.
- [22] P. Debye. Ann. Physik, 344:789, 1912.
- [23] A. D. Levine. A note concerning the spin of the phonon. Il nuovocimento, XXVI :4022, 1962.
- [24] V. Minasyan et V. Samoilov. Progress in Physics, 1 :81, 2011.
- [25] S. Wei et M. Y. Chou. Phys. Rev. Lett., 86(24) : 5518-5521, 2001.
- [26] S. Baroni, P. Giannozzi et A. Testa, Phys. Rev. Lett., 58 : 18, 1987.

- [27] S. Baroni, A. dal Corso et P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.*, 73(2) : 515-562, 2001.
- [28] X. Gonze, D. C. Allan et M. P. Teter, *Phys. Rev. Lett.*, 68 : 3603, 1992.
- [29] O.L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids*, 24 : 909-917, 1963.
- [30] C. Ganeshraj et P. N. Santhosh. *J. Appl. Phys.*, 116 : 144104, 2014.
- [31] Z. Chen, P. Zhang, D. Chen, Y. Wu, M. L. Wang, N. H. Ma et H. W. Wang. *J. Appl. Phys.*, 117 : 085904, 2015.
- [32] J. Launay. *J. Chem. Phys.*, 30 : 91, 1959.
- [33] J. Launay. *J. Chem. Phys.*, 22 : 1676, 1954.
- [34] N. Wolcott. *J. Chem. Phys.*, 31 : 536, 1959.
- [35] X. H. Deng, B. B. Fan et W. Lu. *Solid State Commun.*, 149 : 441, 2009.
- [36] Z.M. Sun, S. Li, R. Ahuja et J.M. Schneider. *Solid State Commun.*, 129 : 589, 2004.
- [37] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh et C. Fiollhais. *Phys. Rev. B*, 46 : 6671, 1992.
- [38] J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer. *Phys. Rev.* 106 : 162-164, 1957.
- [39] P.B. Allen et R.C. Dynes. *Phys. Rev. B*, 12 : 905-922, 1975.
- [40] W. L. McMillan. *Phys. Rev.*, 167 : 331-344, 1968.
- [41] K. H. Benemann et J. W. Garland. in *Superconductivity in D- and F-B and Metals*, edited by D.H. Douglass (American Institute of Physics, New York, 1971).
- [42] A. T. A. Meenaatci, R. Rajeswarapalanichamy et KIyakutti. *Solid State Sci.*, 19 : 36-44, 2013.
- [43] K. C. Lim, J. D. Thompson et G. W. Webb. *Phys. Rev. B*, 27 : 2781, 1983.
- [44] C. Paduani et *Braz. J. Phys.*, 37 : 1073-1076, 2007.

A propos de la structure de l'état fondamental et la supraconductivité du composé SrAlGe

Sommaire

5.1 Introduction	69
5.2 Méthodologie de calculs	70
5.2.1 Energie totale	70
5.2.2 Spectre des phonons	71
5.3 Etude des éléments purs	71
5.3.1 Propriétés structurales	72
5.3.2 Propriétés élastiques	75
5.3.3 Température de Debye	77
5.4 Ré-investigation de la stabilité et de la supraconductivité du composé SrAlGe ...	78
5.4.1 Propriétés structurales	78
5.4.2 Propriétés élastiques	83
5.4.3 Température de Debye	86
5.4.4 Propriétés électroniques, dynamiques et supraconductrices	87
5.5 Conclusion	104

5.1 Introduction

Le regain d'intérêt pour la supraconductivité médiée par les phonons (SC) est survenu après la découverte de la SC à haute température dans le composé MgB_2 [1-5] qui adopte la structure binaire AlB_2 . Il est initialement attiré une grande attention sur la classe des intermétalliques avec des structures hexagonales binaires et similaires qui ont été rapidement étendues pour inclure des dérivés ternaires où les siliciures d'aluminium et de gallium se sont également avérés être des supraconducteurs [6,7]. La tendance s'est encore allongée avec les germanides

et les stanides dont la température critique est supérieure à 2 K [8]. Plus récemment, des variantes ternaires de plus en plus complexes se sont révélées SC avec des propriétés de symétrie particulières comme SrPtAs [9,10] et BaPtSb [11]. En vue d'un développement futur, la compréhension détaillée des mécanismes de supraconduction dans ces composés au niveau atomique est essentielle. Pour le composé MgB_2 , l'origine de la supraconductivité (SC) est bien expliquée et comprise dans le cadre de la théorie BCS [3,4]. Elle est principalement liée au couplage de la bande σ covalente non saturée dans le sous-réseau du bore avec les modes de phonons étendus dans le même sous-réseau. Pour certains siliciures, comme CaAlSi , la contrepartie de la bande σ covalente est saturée et n'est donc pas pertinente pour la SC et, en revanche, le couplage des bandes π et d'inter-couche avec un mode de plissement doux qui est pertinent [12-15]. L'objectif de présent travail est de clarifier l'origine de la SC dans le germanide SrAlGe pour lequel $T_c = 6,7$ K [16]. Ce composé est rapporté avec une variante ternaire planaire hexagonale de la structure AlB_2 . Cependant, les résultats de calcul disponibles montrent des instabilités dynamiques possibles et des difficultés à reproduire la température critique [16]. Dans ce qui suit, nous proposons une nouvelle étude complète et élaborée de la structure électronique et du spectre de phonons de ce composé. Nous montrons comment un nouveau modèle structural est déduit de l'étude détaillée de la corrélation entre les propriétés électroniques et dynamiques, qui reproduit de manière satisfaisante les propriétés supraconductrices (SC) de ce composé.

5.2 Méthodologie de calculs

5.2.1 Energie totale

Les calculs *ab initio* sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [17,18] implémentée dans le code Abinit [19,20] avec les données atomiques présentés dans le chapitre (3) avec les mêmes paramètres. L'énergie de coupure, E_{cut} , ce qui détermine le nombre d'onde planes incluses dans l'ensemble de bases est fixée à la valeur de 660 eV. La zone de *Brillouin* est échantillonnée par la méthode de Monkhorst-Pack [21] de sorte à ce que le produit du nombre des atomes dans une maille par le nombre de point-k soit au-delà de 12×10^3 . La convergence de l'intégration à travers la zone de *Brillouin* est accélérée par l'introduction d'une température fictive suivant le schéma analytique « cold smearing » de Marzari [22] avec une énergie de 0.1 eV. Les structures sont optimisées en utilisant l'algorithme de *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shonno* [23] de sorte que les paramètres de réseau et les positions atomiques internes, sous restriction de la symétrie donnée, sont variés

de manière à minimiser les forces internes et l'énergie totale du système. La relaxation de l'optimisation de la géométrie est effectuée jusqu'à la convergence des différences d'énergies totales de 1 meV ¹ est atteinte, en respectant la précision de la force maximale de *Heymann-Feymann* de $1.5 \times 10^{-6} \text{ H/Bohr}$ ² et celle dans le calcul du champ auto-cohérent (SCF) de 10^{-12} eV/atom ³.

5.2.2 Spectre des phonons

Nous avons utilisé une méthode de pseudo-potentiel à ondes planes basée sur la théorie de la densité fonctionnelle [17,18] implémentée dans le logiciel Quantum-epressso [24,25]. Nous avons utilisé des pseudo-potentiels à norme conservée de type *Troullier-Martins* générés avec par le paquage FHI98PP [26,27] avec la fonctionnelle GGA-PBE [28]. Le problème électronique a été résolu avec une onde plane de coupure de 40 Ry sur une grille de points k de $16 \times 16 \times 16$ pour la structure 1H et de $16 \times 16 \times 8$ pour la cellule unitaire doublée 2H⁴. La convergence de l'intégration à travers la zone de *Brillouin* est, cette fois, accélérée par l'introduction d'une température fictive suivant le schéma analytique de methfessel-paxton [29] avec une énergie de 0.03 Ry . Les calculs de phonons ont été effectués dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité avec le même logiciel [24,25]. Le problème dynamique a été résolu sur une grille de $8 \times 8 \times 8$ points q dans la zone de Brillouin pour la structure 1H et sur une grille de $8 \times 8 \times 4$ pour la structure 2H. Le spectre total a ensuite été interpolé par Fourier à travers la zone de Brillouin. Ces paramètres nous donnent des énergies absolues convergées à 3 meV par atome et des fréquences de phonons convergées à 5 cm^{-1} . Pour la visualisation nous avons utilisé les logiciels VESTA [30] et Fermisurfer [31].

5.3 Etude des éléments purs

Avant de présenter les calculs sur le composé intermétallique SrAlGe à étudier, nous allons tester la qualité des données atomiques générées dans le chapitre (3) en commençant par l'étude des propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de *Debye* des éléments purs tels que Sr, Al et Ge.

Cependant, pour mieux comprendre et interpréter, durant ce travail, les différentes propriétés

¹ Correspond à 0.1 KJ/mol .

² Correspond à $99.75 \times 10^{-9} \text{ H/a. u.}$

³ Correspond à 10^{-10} KJ/mol .

⁴ Les structures 1H et 2H sera définies plus tard.

de notre composé intermétallique, une connaissance de quelques propriétés physico-chimiques des éléments purs est importante.

TAB 5.1 - Quelques propriétés physico-chimiques et informations générales relatives aux éléments purs strontium, aluminium et germanium.

Informations générales				
	Symbole chimique	Etat ordinaire	Classification	
Strontium	Sr	Solide	métal alcalino-terreux	
Aluminium	Al	Solide	métal pauvre	
Germanium	Ge	Solide (diamagnétique)	Métalloïde	
Propriétés physiques				
	Densité (<i>g/cm</i> ³) à 20C ^o ^a	Masse (<i>g</i>)		
Strontium	2.6	1,4549642 × 10 ⁻²²		
Aluminium	2.7	4,4803831 × 10 ⁻²³		
Germanium	5.323	1,2062155 × 10 ⁻²²		
Propriétés atomiques ^a				
	Numéro atomique	Rayon atomique (<i>Pm</i>) cal		
Strontium	38	219		
Aluminium	13	143		
Germanium	32	125		
Structure cristalline stable à température ambiante ^b				
	structure cristalline	Groupe d'espace	symbole de Pearson	Strukturbericht Designation
Sr	CFC	Fm̄3m	cF4	A1
Al	CFC	Fm̄3m	cF4	A1
Ge	Diamant	Fd3̄m	cF8	A4

^a Ref [32].

^b Ref [33].

5.3.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales optimisées de strontium cfc, aluminium cfc et germanium dans la structure diamant sont présentées dans le tableau 5.2. A titre comparatif, on rapporte aussi, dans le même tableau les résultats dans la littérature obtenus avec la méthode FP-LAPW et ceux obtenus par la méthode PAW avec le VASP, ainsi que les valeurs expérimentales. On peut conclure qu'un bon raccord est obtenu.

Le calcul des équations d'état $E(V)$ permet aussi de déterminer les propriétés à l'équilibre des éléments purs étudiés. Ces équations sont obtenues en calculant, pour chaque élément, vingt points de données du premier principe dans une intervalle de $\pm 10\%$ du volume d'équilibre suivant une dilatation isotrope. Ces points, aussi obtenus, sont ajustés à l'équation d'état de

Brich-Murnaghan du 3^{ème} ordre. L'ajustement de ces données énergie-volume est effectué à l'aide de l'utilitaire EOS implémentée dans le code ELK [51].

TAB 5.2 - Comparaison de paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et l'énergie de cohésion E_{coh} calculés des éléments purs strontium cfc, aluminium cfc et germanium diamant avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Le champ «err» est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.

	$a_0(A^\circ)$	$V_0(A^\circ^3)$	$E_0(eV)$	$E_{coh}(eV)$	$B_0(GPa)$
Sr					
LDA	5.782, 5.788 ^a , 5.77 ^q	48.47, 48 ^q	-848.10	1.90	14.25, 14 ^a
err(%)	-4.97	-13.56		10.46	18.75
GGA	6.018, 6.005 ^a	54.63, 53.2 ^q	-844.69	1.63	11.41, 12 ^a
err(%)	1.11	-2.58		-5.23	-4.91
Exp	6.085 ^b	56.08 ^q		1.72 ^d	12 ^c
Al					
LDA	3.982, 3.984 ^e , 3.93 ^f	15.78	-57.978	4.09, 4.14 ^f	83.36, 81.4 ^e , 87.65 ^f
err(%)	-1.24			18.99	4.98
GGA	4.038, 4.017 ^g , 4.04 ^h	16.46	-57.284	3.47, 3.43 ^h , 3.22 ^f	77.38, 76.6 ^h , 75.2 ^f
err(%)	0.14			0.96	-2.54
Exp	4.032 ⁱ			3.437 ^j	79.4 ⁱ
Ge					
LDA	5.628, 5.652 ^k , 5.67 ^f	44.54	-2607.462	4.34, 4.53 ^b , 4.54 ⁱ	71.36, 74.72 ^e , 72 ^l
err(%)	-0.51			12.72	-7.32
GGA	5.765, 5.763 ⁿ , 5.792 ^o	47.86	-2600.859	3.75, 3.73 ⁿ , 3.73 ^p	58.64, 58.4 ⁿ , 57.1 ^o
err(%)	1.91			-2.59	-23.84
Exp ^m	5.657			3.85	77

^a VASP, ref [34].

^b ref [35].

^c ref [36].

^d ref [37].

^e VASP, ref [38].

^f ref [39].

^g Abinit, ref [40].

^h VASP, ref [41].

ⁱ ref [42].

^j ref [43].

^k ref [44].

^l VASP, ref [45].

^m Méthode FP-LAPW, ref [46].

ⁿ Abinit, ref [47].

^o VASP, ref [48].

^p VASP, ref [49].

^q Ref [50].

La figure 5.1 montre les équations d'état (énergie vs volume) pour les différents éléments étudiés. Les valeurs des paramètres structuraux au minimum de courbe de chaque élément sont en bon raccord avec celles trouvées par la relaxation géométrique.

On remarque d'après le tableau 5.2, que les paramètres de maille obtenus par la DFT pour les trois éléments sont légèrement sous-estimés et surestimés, en raccord avec la tendance obtenue avec la LDA et la GGA respectivement. Ces paramètres sont bien plus proches de

l'expérience. Les modules de compressibilités à l'équilibre obtenus par lissage des courbes $E(V)$ en utilisant les équations de *Brich-Murnaghan* de trois éléments sont aussi, dans la limite GGA, légèrement sous-estimés non systématiquement pour l'aluminium et le strontium.

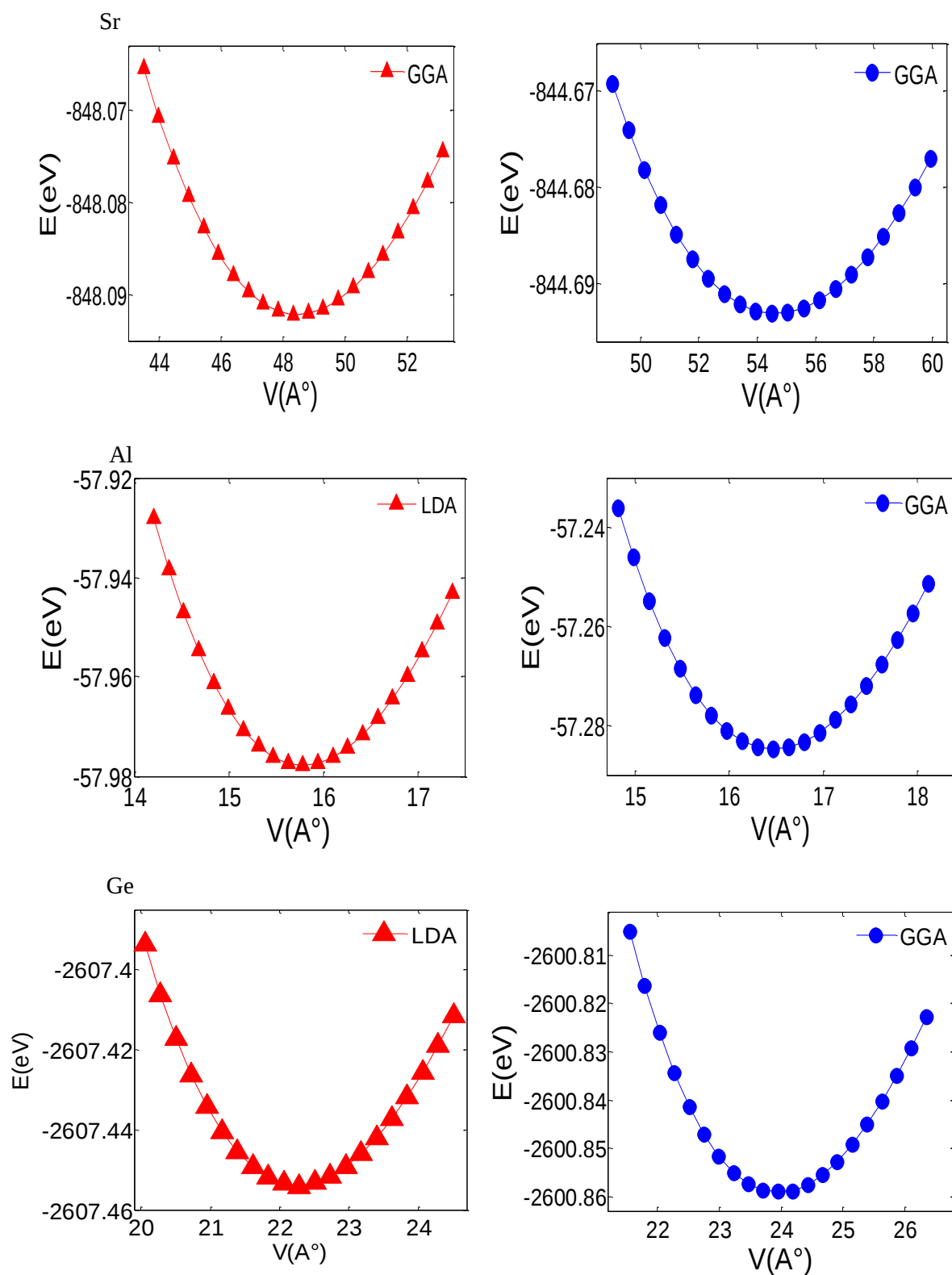


FIG. 5.1 - Variation de l'énergie totale des éléments purs Sr, Al et Ge en fonction de la dilatation du volume de la maille.

L'erreur est plus prononcée pour le germanium de l'ordre de -23%. Au contraire, les résultats obtenus par la LDA sont aussi sous-estimés pour l'aluminium et le strontium mais ils montrent la même tendance avec l'expérience. Un bon agrément est obtenu pour le germanium où l'erreur est de l'ordre de 7% avec une sous-estimation systématique par rapport à l'expérience.

Comparé à l'expérience, la LDA a un comportement bien connu qui est celui de surestimer l'énergie de cohésion du cristal. Ce comportement se vérifie pour les trois éléments où l'énergie de cohésion est surestimée de près de 19 %, 13% et 10% pour l'aluminium, le germanium et le strontium respectivement.

La tendance générale de la GGA est de surestimer l'énergie de cohésion sans être systématique dans ce sens. Cela est vérifié ici avec une énergie de cohésion est de 1% plus grand que l'expérience pour l'aluminium mais sous-estimée de 3% pour le germanium et de 5% pour le strontium ; mais cela est acceptable dans les limites DFT-GGA.

Un point important est le fait que c'est la GGA qui permet d'obtenir des données énergétiques plus proche de l'expérience en comparaison avec la LDA.

5.3.2 Propriétés élastiques

Les constantes de rigidité et les modules élastiques, le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module d'Young et le rapport de Poisson des éléments étudiés sont calculés selon la procédure mentionnée dans le chapitre précédent. Le tableau 5.3 présente les valeurs des constantes de rigidité et des modules élastiques dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill ainsi que les valeurs du rapport de *Poisson* avec les fonctionnelles LDA et GGA comparées aux résultats expérimentales et théoriques dans la littérature. Les constantes de rigidité C_{11} , C_{12} et C_{44} calculées des trois éléments sont, dans les deux limites DFT-LDA et -GGA, acceptables comparées aux résultats expérimentales et théoriques. Elles démontrent que ces éléments mécaniquement stables dans leurs structures car ces constantes vérifient les conditions (4.23 - 4.25) des structures cubiques. Les valeurs calculées des modules de compressibilité B_{VRH} obtenues par un calcul réalisé avec une base d'ondes planes par déformation isotrope et celles de module de compressibilité B_0 obtenues par l'ajustement à l'équation d'état de *Brich-Murnaghan* (cf. TAB 5.2 colonne 6) ont très bon accord pour tous les éléments avec une incertitude inférieure à 1.5%. Cette correspondance entre les valeurs de B_{VRH} et celles de B_0 donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calculs des C_{ij} . En outre, les modules de compressibilité obtenues par le calcul sont très proches des résultats expérimentaux avec une erreur de l'ordre de 5% pour Al, Ge et Sr quelle que la fonctionnelle

utilisée. En revanche, l'erreur est plus prononcée dans la limite GGA pour le germanium avec une sous-estimation de l'ordre de -20%. Cet erreur est prévisible si on considère que le module de compressibilité donné dans le tableau 5.1 présente une erreur de près de -24% ce qui dénote la sous-estimation des forces interatomiques. Cependant, l'erreur est largement ré-

TAB 5.3 - Les constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), et le rapport de Poisson (σ) calculés des éléments purs comparés aux valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les valeurs de modules élastiques sont évaluées par la technique de Voigt-Reuss-Hill. Le champ «err» est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.

	C_{ij}			B_{VRH}	G_{VRH}	E	σ
	C_{11}	C_{12}	C_{44}				
Sr							
LDA	20.86, 18.5 ^a ,17 ^p	16.48, 12.7 ^a , 13 ^p	16.39, 17.8 ^a , 14 ^p	17.94, 15 ^a , 14 ^p	9.08, 9 ^a	23.30, 22 ^a	0.28
err(%)	36.33	21.17	63.9	5.52	13.5	66.42	
GGA	14.67, 14.8 ^b ,15 ^p	10, 10.21 ^b , 10 ^p	9.40, 10.16 ^b , 11 ^p	11.55, 11.7 ^b , 12 ^p	5.41, 5.6 ^b	14.03, 14.6 ^b	0.29, 0.29 ^b
err(%)	-4.11	-26.47	-6	-32.05	-32.37	0.21	
Exp	15.3 ^d	13.6 ^d	10 ^c	17 ^d	8 ^d	14 ^f	
Al							
LDA	113.74, 104.4 ^g	69.06, 59.6 ^g	32.01, 28.7 ^g	83.95, 74.7 ^g	27.71, 25.6 ^g	74.89, 69 ^g	0.38, 0.347 ^g
err(%)	6.02	13.58	13.51	5.33		6.98	15.15
GGA	102.46, 115.2 ^h	65.34, 63.2 ^h	27.33, 28.9 ^h	77.77, 80.05 ^h	23.37, 27.7 ^h	63.72, 74.6 ^h	0.36, 0.35 ^h
err(%)	-4.15	7.61	-3.08	-2.42		-8.97	9.09
Exp	106.9 ⁱ	60.8 ⁱ	28.2 ⁱ	79.7 ^j		70 ^k	0.33 ^l
Ge							
LDA	120.73, 128.5 ^m	46.46, 45.7 ^m	63.56, 66.8 ^m	71.22	51.23	123.96	0.21
err(%)	-6.41	-3.81	-5.21	-5.29	-6.34		1.44
GGA	103.88, 103.1 ⁿ	36.38, 36.8 ⁿ	55.62, 53.1 ⁿ	58.88, 58.9 ⁿ	51.08, 44 ⁿ	118.86	0.16, 0.21 ⁿ
err(%)	-19.47	-24.67	-17.11	-21.71	-6.61		-2.27
Exp	129 ^o	48.3 ^o	67.1 ^o	75.2 ^o	54.7 ^o		0.207 ^o

^a ref [50]

^b VASP avec PAW, ref [52]

^c ref [53]

^d ref [54]

^f ref [55]

^g ref [56]

^h VASP, ref [57]

ⁱ ref [58]

^j ref [42]

^k ref [59]

^l ref [60]

^m ref [61]

ⁿ ref [47]

^o ref [62].

^p VASP avec PAW, ref [34].

uite en considérant le coefficient de *Poisson*, qui est la quantité qui nous intéresse à évaluées à partir des constantes de rigidité calculées sont très proches de celles évaluées à partir des valeurs expérimentales. Cela peut être expliqué en ce sens que la sous-estimation des forces interatomique induit une sous-estimation à la fois du module de compressibilité et le module de cisaillement. Ensuite, dans le coefficient de *Poisson*, qui est un ratio de deux combinaisons linéaires du module de compressibilité B_{VRH} et du module de cisaillement G_{VRH} , l'erreur est partiellement compensée.

5.3.3 Température de Debye

La densité ρ calculée, les vitesses longitudinales v_l , transversale v_t et moyennes v_m calculées

TAB 5.4 – Densité (ρ en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour les éléments purs *Sr*, *Al* et *Ge* calculés à 0 *GPa*.

	ρ	v_l	v_t	v_m	Θ_D
Sr					
LDA	3.01	3159.47	1736.83	1934.52	157.93, 141 ^d , 189 ^b
err(%)	16.21	-3.33	-1.17	-0.66	7.43
GGA	2.66	2655.92, 2676.6 ^a	1426.12, 1448.9 ^a	1901.86, 1616.9 ^a	148.91, 132 ^d , 176 ^b , 127 ^a
err(%)	2.70	-18.73	-18.85	-2.34	1.29
Exp	2.59 ^c	3268.34 ^f	1757.49 ^f	1947.52 ^f	147 ^g
Al					
LDA	2.84	6524.51	3123.62	3509.68	407.48
err(%)	4.79				2.38
GGA	2.72	6328.33, 6473.9 ^a	2931.19, 3272.3 ^a	3274.91, 3668.5 ^a	374.92, 428 ^a
err(%)	0.36				-5.79
Exp	2.71 ^h				398 ^d
Ge					
LDA	5.41	5078.43	3077.25	3400.87	452.31
err(%)					21.91
GGA	5.03	5024.52	3186.71	3504.77	456.07
err(%)					22.92
Exp					371 ^e

^a VASP avec PAW, ref [52].

^b VASP avec PAW, ref [50].

^c Ces valeurs sont calculées en utilisant la formule (4.79) avec V_{exp} tirés de référence [50].

^d VASP avec PAW, ref [34].

^e Ref [63].

^f Ces valeurs sont obtenues en prenant les valeurs expérimentales des constantes élastiques comme valeurs de référence (cf tab 5.3) et en utilisant les formules (4.76 - 4.78).

^g Ref [64].

^h Ref [60].

à partir des modules d'élasticité polycristallins B_{VRH} et G_{VRH} et les températures de Debye Θ_D calculées à partir de la vitesse moyenne du son pour les éléments purs Sr, Al et Ge sont montrées dans le tableau 5.4. Les vitesses longitudinales et transversales du son sont évaluées expérimentalement en disposant des constantes élastiques expérimentales à très basses température.

on constate que nos résultats sont en très bon accord avec l'expérimentale et les autres données dans la littérature. Ainsi, nous pouvons compter sur nos données atomiques générées avec le code ATOMPAW dans ce qui suit pour le présent travail.

5.4. Investigation de la stabilité structurale et de la supraconductivité du composé SrAlGe

Après avoir présenté les différentes propriétés des éléments purs, dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, élastiques et la température de Debye ainsi que les propriétés dynamiques et supraconductrices du composé ternaire SrAlGe.

5.4.1 Propriétés structurales

Le composé supraconducteur *SrAlGe* est synthétisé et structurellement caractérisé par Evans et al [8], il se cristallise à la pression nulle dans la structure hexagonale *SrPtSb*. Cette dernière est la modification ternaire substitutive la plus simple de la structure binaire *AlB₂* (*C32*). Cette structure est constituée d'une couche graphitique planaire d'atomes de bore intercalés entre deux couches triangulaires d'aluminium (Fig. 5.2). Elle apparait au groupe d'espace *P6/mmm* (*No. 191*). Dans la structure cristalline *SrPtSb* les atomes d'aluminium sont remplacés par des atomes de *Sr* tandis que les atomes de bore sont remplacés de manière ordonnée par des atomes de *Pt* et *Sb*, de sorte que chaque atome a comme premiers voisins les plus proches trois atomes de l'autre type (Fig.5.2). La symétrie est réduite du groupe d'espace *P6/mmm* à *P $\bar{6}$ m2* (*No. 187*) où la moitié des éléments de symétrie initiaux sont perdus.

La détermination des propriétés structurales du composé étudié est l'étape la plus importante dans nos calculs ab initio. Ces propriétés nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés. Dans ce contexte, pour étudier la stabilité structurale de notre composé ainsi que les transitions de phase possibles on a calculé les équations d'état de sept phases candidates : une phase tétragonale *ThSi₂* (SG *I4₁md*, No. 141), une phase orthorhombique *TiNiSi* (SG *Pnma*, No. 62) et cinq phases hexagonales de type *SrPtSb* (SG *P $\bar{6}$ m2*, No. 187), *LiCaGe* (SG

$P6_3mc$, No.186), NdPtSb (SG $P6_3mc$, No. 187), Ni_2In (SG $P6_3/mmc$, No. 194) et $ScAuSi$ (SG $P\bar{6}m2$, No.156). La variation de l'énergie totale par volume unitaire du composé $SrAlGe$ en fonction de la dilatation isotrope de volume de maille est représentée dans la figure 5.3. On remarque que la phase $SrPtSb$ est la plus stable dans les conditions de pression nulle reflétée par le minimum de l'énergie totale du système. On peut voir que les écarts énergétiques entre la phase métastable $ScAuSi$ et la phase stable AlB_2 sont très faibles de l'ordre de 0.0429 meV ($< 1\text{ meV}$). Ce résultat prédit que la structure $ScAuSi$ est trouvée pre-

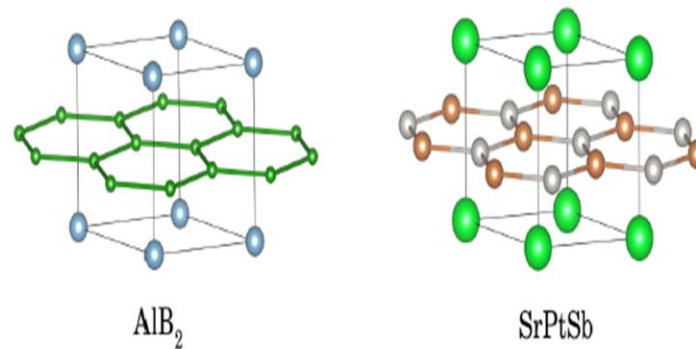


FIG. 5.2 - Le prototype AlB_2 et sa dérivée ternaire.

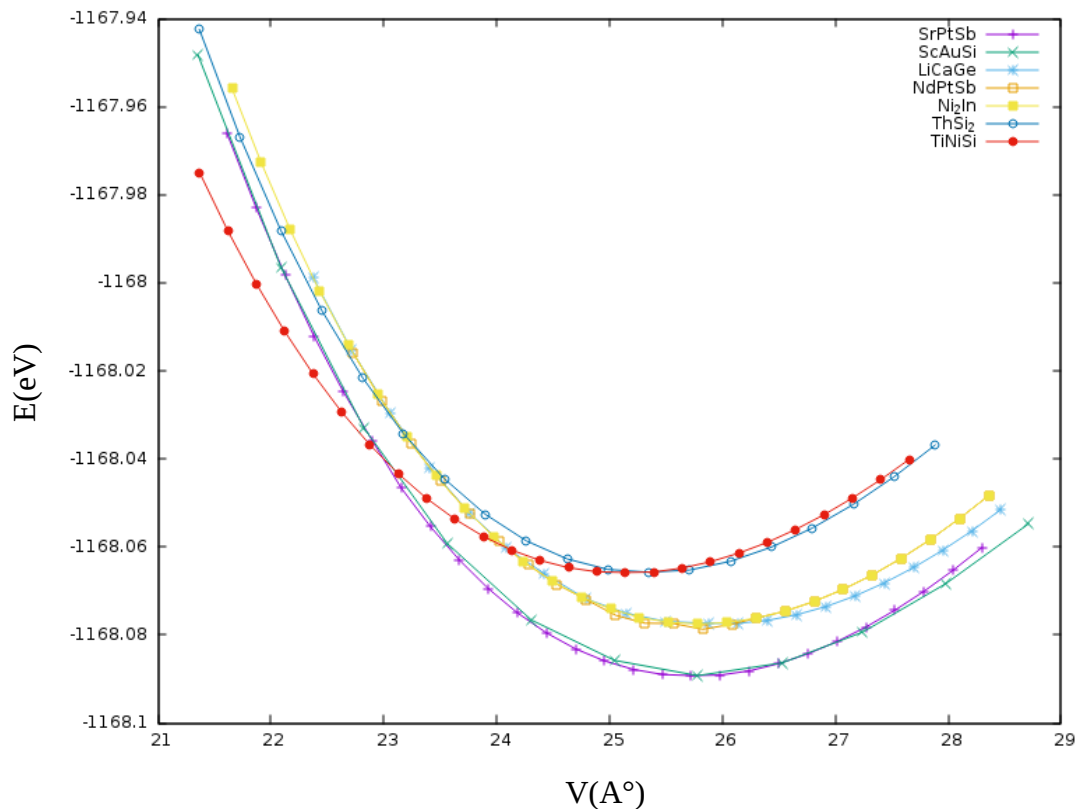


FIG. 5.3 - Variation de l'énergie totale du composé $SrAlGe$ en fonction de la dilatation du volume de la maille pour différentes phases.

sque dégénérée avec la structure SrPtSb qui est la structure de l'état fondamental rapporté dans la littérature [8]. Cependant, la disposition relative des équations d'états de ces structures montre qu'aucune transformation n'est possible en augmentant la pression. Par ailleurs, les autres équations d'états indiquent l'existence d'une transition de phase entre les structures correspondantes sous l'effet de la pression. En effet, à la pression de transition, deux phases d'un composé coexistent et sont à l'équilibre thermique et leurs enthalpies à cette pression sont égales. Cette condition peut être écrite comme :

$$H = E_{tot}(B_1) + P_t V_t(B_1) = E_{tot}(B_2) + P_t V_t(B_2) \quad (5.1)$$

qui donne :

$$P_t = \frac{E_{tot}(B_2) - E_{tot}(B_1)}{V_t(B_1) - V_t(B_2)} \quad (5.2)$$

où B_1 et B_2 sont les phases entre lesquelles se produit la transition. $E_{tot}(B_1)$ et $E_{tot}(B_2)$ sont respectivement les énergies totales du composé dans les phases B_1 et B_2 à la transition, $V_t(B_1)$ et $V_t(B_2)$ sont leurs volumes correspondants. On peut également parvenir à la pression de transition en traçant l'enthalpie en fonction de la pression pour les structures B_1 et B_2 , comme le montre la figure 5.4, et en évaluant le point d'intersection des deux courbes. Les pressions de transition statique de la phase B_1 à la phase B_2 , les volumes pour ces deux phases durant la transition et le volume relatif ainsi que l'écart énergétique entre ces phases sont regroupés dans le tableau 5.5.

TAB. 5.5 - Pressions de transition statiques (P_t en GPa), écarts énergétiques à l'équilibre (ΔE en meV) entre différentes structures et volumes à transition ($V_t(B_1), V_t(B_2)$ en Å³) ainsi que volumes relatifs ($-\Delta V/V_t(B_1)\%$) pour le composé *SrAlGe*.

Propriété	SrPtSb → TiNiSi	Ni ₂ In → TiNiSi	Ni ₂ In → ThSi ₂
P_t	5.31	2.61	5.30
$V_t(B_1)$	23.41	24.49	23.46
$V_t(B_2)$	22.62	23.63	23.17
$-\Delta V/V_t(B_1)$	3.36	3.51	1.21
ΔE	23.42	11.71	11.77

Les propriétés structurales de l'état fondamental obtenus par optimisation géométrique sont reportées dans le tableau 5.6 comparées avec d'autres travaux expérimentaux [8] et théoriques [16]. Le tableau 5.4 regroupe aussi ces propriétés obtenus par l'ajustement à l'équation d'état de Brich-Marnaghan du 3^{ème} ordre :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B_0 + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\} \quad (5.3)$$

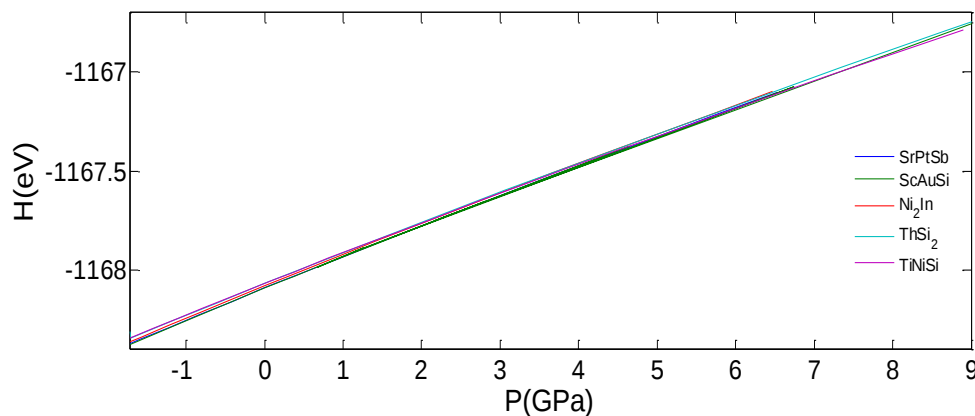


FIG. 5.4 - Enthalpie de formation en fonction de la pression pour les phases candidates pour composé SrAlGe.

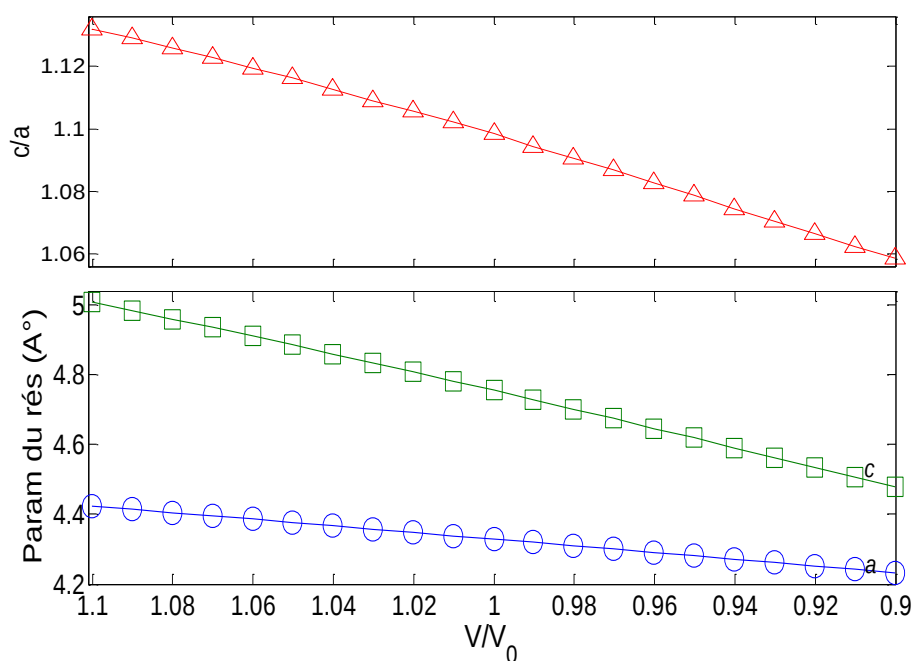


FIG 5.5 - Les paramètres du réseau a et c (en Å) et le rapport c/a , du composé SrAlGe avec la structure *SrPtSb*, en fonction du volume réduit.

avec

$$B_0 = \frac{1}{\beta} = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (5.4)$$

où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et tempér-

ature nulles. B_0 et $\dot{B}_0$ sont le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression respectivement. β étant la compressibilité.

Dans la comparaison avec les données expérimentales, nos résultats des paramètres de maille a , c et le volume d'équilibre V_0 sont en bon accord avec l'expérience [8]. L'incertitude est, dans la limite LDA et GGA respectivement, de l'ordre de -0.69% et 0.23% pour a , -3.58% et -2.27% pour c et -6.15% et 1.44% pour V_0 . La figure 5.5 montre la dépendance en volume des paramètres du réseau et du rapport c/a .

Notons qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique des paramètres B_0 et $\dot{B}_0$ du matériau étudié pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Les modules de compressibilité B_0 obtenus par la LDA et la GGA sont très similaires à ceux obtenus par l'approximation de *Reuss* ($B_0 \approx B_R$) (cf. TAB. 5.7 ligne B_R), et ils ne sont pas loin de modules obtenus par l'approximation de *Hill* B_{VRH} . La seule différence entre nos résultats et ceux obtenus par Parlack [16] est que le module de compressibilité B_0 qu'il a trouvé est très similaire à celui obtenu par l'approximation de *Voigt* ($B_0 \approx B_V$).

TAB 5.6 - Paramètres structuraux d'équilibre (à 0GPa et 0K), paramètres de maille (a et c en Å) le volume cellulaire unitaire (V en Å³), l'énergie totale (E_0 en eV/atom), module de compressibilité (B_0 en GPa) et sa première dérivée $\dot{B}_0$ par rapport à la pression, l'énergie de cohésion (E_{coh} en eV/atom) et l'enthalpie de formation (ΔH en eV/atom) pour le composé *SrAlGe* avec la structure *SrPtSb* en comparaison aux données de la littérature.

Paramètre	LDA	GGA	Exp ^a
a_0	4.27, 4.25 ^b	4.31	4.30
c	4.57, 4.58 ^b	4.61	4.74
V_0	71.39, 71.47 ^c	77.17, 77.28 ^c	76.07
E_0	-1171.715, -1171.715 ^c	-1168.089, -1168.089 ^c	–
B_0	51.92	44.30	–
$\dot{B}_0$	4.17	3.76	–
E_{coh}	-1.79	-1.66	–
ΔH	-0.54	-0.49	–
type de structure <i>SrPtSb</i>		x y Z	
prototype <i>AlB₂</i>	Sr	0 0 0	
Pearson symbole <i>hP6</i>	Al	1/3 2/3 1/2	
groupe d'espace <i>P6₃/mm2</i>	Ge	2/3 1/3 1/2	
No. 187			

^a Ref [8]

^b Ref [16]

^c Ref [12]

Pour l'objectif d'étudier la stabilité chimique et structurale du composé SrAlGe dans la structure de l'état fondamental SrPtSb nous avons également calculé l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation. L'énergie de cohésion E_{coh} est calculée comme étant le gains d'énergie entre l'énergie totale par atome du composé considéré dans la structure stable et les énergies de leurs atomes libres qui le constituent. Elle est calculée à l'aide de l'expression suivante [65] :

$$E_{coh} = \frac{1}{N_{Sr}+N_{Al}+N_{Ge}} \left[E_{tot}^{SrAlGe} - (N_{Sr}E_{tot}^{Sr(atom)} + N_{Al}E_{tot}^{Al(atom)} + N_{Ge}E_{tot}^{Ge(atom)}) \right] \quad (5.4)$$

Où E_{tot}^{SrAlGe} étant l'énergie totale de la cellule primitive de SrAlGe à l'équilibre, elle est donnée dans la quatrième ligne dans le tableau 5.6. $E_{tot}^{Sr(atom)}$, $E_{tot}^{Al(atom)}$ et $E_{tot}^{Ge(atom)}$ représentant les énergies totale des atomes isolés de Sr, Al et Ge, respectivement. Les valeurs de ces énergies, obtenues par la LDA et la GGA respectivement, sont -848.0921 eV et -844.6931 eV pour Sr, -57.9778 eV et -57.5569 eV pour Al et -2603.6831 eV et -2600.8593 eV pour Ge. N_{Sr} , N_{Al} et N_{Ge} étant le nombre d'atomes de Sr, Al et Ge dans la cellule primitive, respectivement. L'enthalpie de formation ΔH de SrAlGe a été calculée à l'aide de l'expression suivante [65] :

$$\Delta H = \frac{1}{N_{Sr}+N_{Al}+N_{Ge}} \left[E_{tot}^{SrAlGe} - (N_{Sr}E_{tot}^{Sr(solid)} + N_{Al}E_{tot}^{Al(solid)} + N_{Ge}E_{tot}^{Ge(solid)}) \right] \quad (5.5)$$

$E_{tot}^{Sr(solid)}$, $E_{tot}^{Al(solid)}$ et $E_{tot}^{Ge(solid)}$ désignent les énergies totales par atome des états solides des éléments purs Sr, Al et Ge respectivement, elles sont données dans la quatrième colonne dans le tableau 5.2. Les énergies de cohésion et les enthalpies de formation calculées par la LDA et la GGA sont aussi présentées dans le tableau 5.6. On constate que le composé ternaire SrAlGe a des énergies de cohésion et des enthalpies de formation négatives, ce qui indique leur stabilité énergétique. Notons qu'il n'y a aucune donnée expérimentale ou théorique sur l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation du composé étudié. Nos calculs peuvent donc être employés pour couvrir ce manque de données pour ce composé.

5.4.2 Propriétés élastiques

Pour le calcul des constantes de rigidité C_{ij} on adopte toujours la méthode contrainte-déformation (strain-stress method) décrite dans le chapitre précédent. Une fois les constantes de rigidité sont calculées en DFT-LDA et -GGA, on peut atteindre les paramètres mécaniques macroscopiques comme le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le module d'Young via l'approximation fondamentale de Voigt-Reuss-Hill [66], ainsi que le

coefficient de Poisson σ , les indices de Pugh (G/B), l'indice anisotropique universel (A^U), le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) et la compressibilité (β). A notre connaissance, ceci est la première évaluation de ces propriétés susmentionnées pour le composé ternaire SrAlGe en DFT-GGA. Le seul calcul *ab initio* évaluant ces propriétés de ce composé a été réalisé en DFT-LDA [16]. En plus, il y a un manque de données expérimentales. Les valeurs obtenues des constantes de rigidité et de différents paramètres sont regroupées dans le tableau 5.7. Ces valeurs sont, dans la limite LDA, en très bon accord avec les valeurs de l'article [16] pour toutes les constantes de rigidité et les paramètres correspondants où l'erreur maximale étant de 4%. Notons dans ce qui suit que la discussion des résultats obtenus concernent à la fois la LDA et la GGA.

Pour le module de compressibilité, nous n'avons trouvé, comme tous paramètres, aucun résultat expérimental publié. Le moyen. Le plus consistant, pour vérifier la qualité du module

TAB 5.7 - Constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), le rapport de Poisson (σ), les indices de Pugh (G/B), l'indice anisotropique universel (A^U), le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) et la compressibilité (β) calculés pour le composé SrAlGe avec la structure SrPtSb .

Paramètres	Présent travail		Ref [16]
	LDA	GGA	LDA
C_{11}	137.36	115.45	139.4
C_{12}	46.46	37.21	48.3
C_{13}	23.11	19.28	22.7
C_{33}	73.24	63.65	73.8
C_{44}	42.11	34.24	42.2
C_{66}	45.45	39.12	45.9
B_V	59.26	49.56	60.0
B_R	52.11	44.24	54.6
B_{VRH}	55.68	46.9	57.3
G_V	43.13	36.1	43.4
G_R	41.28	35.04	42.4
G_{VRH}	42.21	35.57	42.9
E_{VRH}	101.06	85.17	102.9
σ	0.197	0.197	0.20
G/B	0.75	0.75	0.75
$A_B(\%)$	6.42	5.67	–
$A_G(\%)$	2.19	1.49	–
$A^U(\%)$	0.35	0.27	–
β	0.01745	0.02132	0.01745

compressibilité B_{VRH} obtenu à partir des constantes de rigidité, est de calculer le module de compressibilité B_0 en ajustant les énergies calculées à différents volumes à l'équation d'état de

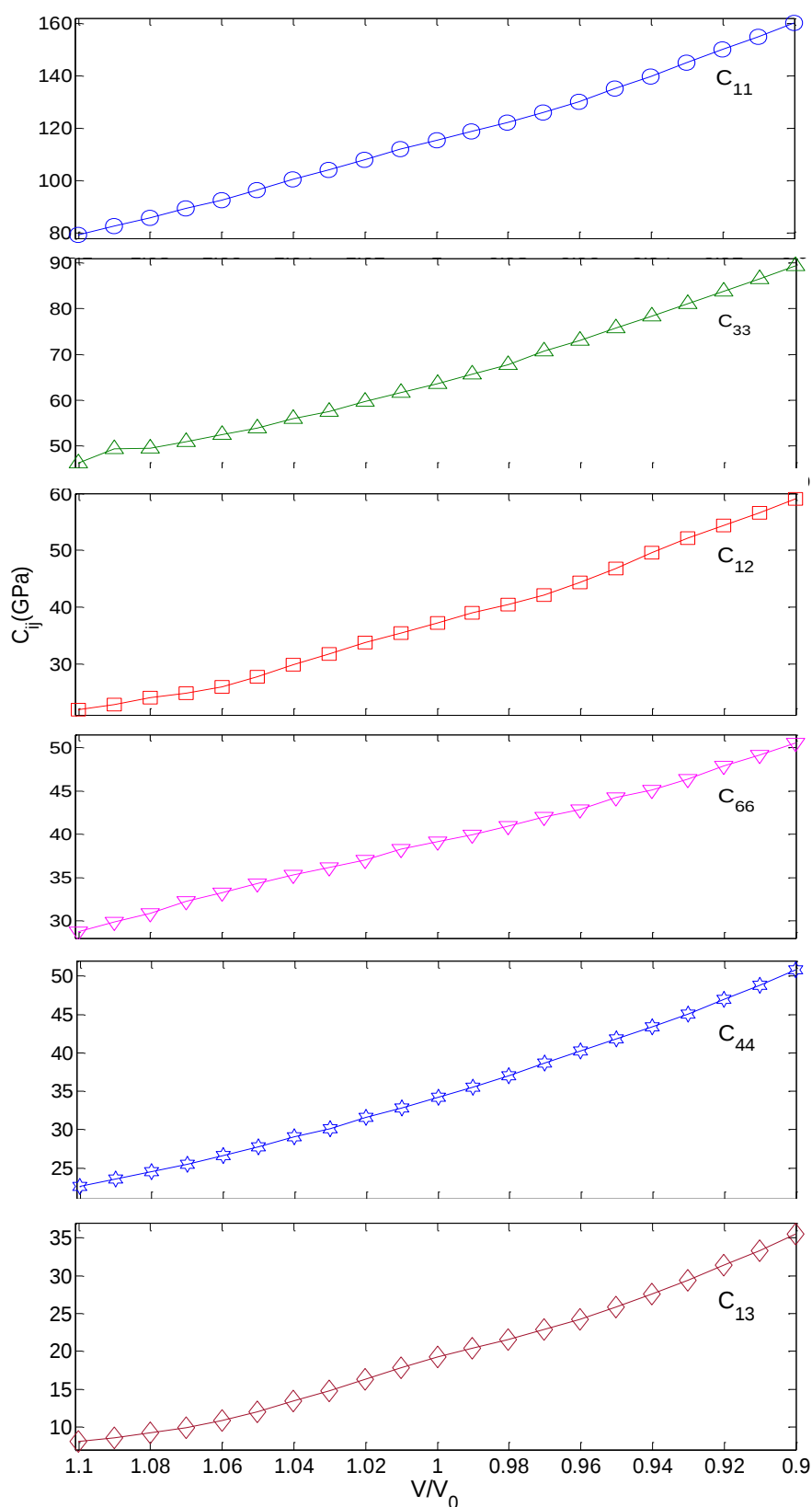


FIG. 5.6 — La dépendance du volume des composantes du tenseur élastique du composé SrAlGe.

Birch-Murnaghan. Les valeurs de B_0 sont présentées dans le tableau 5.6 pour la comparaison avec B_{VRH} . B_0 et B_{VRH} sont en bon accord pour notre composé étudié indiquant la fiabilité du calcul de C_{ij} . Le module B_0 est moins de 4% que B_{VRH} qui peut être attribué à (i) les déterminations de C_{ij} sont dans une région entièrement élastique, tandis que les ajustements à l'équation d'état (EOS) ne le sont pas ; (ii) Dans les calculs de C_{ij} , la forme de la cellule est fixées et seuls les positions atomiques peuvent relaxer, tandis que dans l'ajustement à l'équation d'état (EOS) la forme de la cellule et les positions atomiques sont relaxés.

Il est clair que le module de cisaillement a une valeur faible qui indique que notre composé à une résistance faible à la contrainte de cisaillement. D'autre part, le module d'Young montre une valeur importante, ce qui indique la résistance relativement élevée de ce composé à la déformation uniaxiale (compression/traction); ainsi, ce composé présente une rigidité structurelle.

La valeur du coefficient de Poisson trouvée est de 0.197 (<0.25) indique la présence d'un caractère covalent dans notre matériau étudié. Selon le critère de *Pugh*, le matériau considéré doit être classé comme matériau cassant car la valeur du rapport G/B est supérieure à 0.57.

Les valeurs d'anisotropie, dans ses deux approches, suggèrent que le composé SrAlGe à un faible degré d'anisotropie où A_B , A_G et A^U diffèrent un peu de zéro. Cette anisotropie est confirmée par le fait que les estimations de *Voigt*, *Reuss* et *Hill* peuvent donner des valeurs très proches du module de compressibilité.

La dépendance en volume des constantes élastiques est présentée dans la figure 5.6. Comme on peut le voir sur la figure, toutes les composantes du tenseur élastique augmentent linéairement avec la compression du réseau pour Sr(AlGe).

5.4.3 Température de Debye

La densité ρ , les vitesses longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne du son v_m et la température de Debye pour le composé SrAlGe sont calculées par la LDA et la GGA en utilisant les équations (4.75 - 4.79). Les résultats calculés sont résumés dans le tableau 5.8. Contrairement à la situation pour les éléments purs, aucune mesure de la température de *Debye* n'est disponible dans la littérature pour ce composé. Les données obtenues seraient utiles pour de nouvelles recherches expérimentales à l'avenir.

Notons que jusqu'à ici, les résultats aussi bien pour les éléments purs que pour le composé, favorisent clairement la GGA au dépend de la LDA. La GGA se montrant très proche de l'expérience que ce soit pour les énergies ou pour les paramètres de structures. On considère donc

que la GGA est plus appropriée pour la description de ce système. En conséquence, dans la suite, on utilisera principalement la GGA. La LDA sera seulement utilisée pour vérifier son accord qualitatif avec la GGA dans certaines situations.

TAB 5.8 - Densité (ρ en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour le composé SrAlGe calculés à pression nulle.

	ρ	v_l	v_t	v_m	Θ_D
LDA	4.35	5073.25	3115.03	3438.04	513.44
GGA	4.03	4837.98	2970.91	3278.86	476.86
Exp	4.08 ^a	–	–	–	–

^a Cette valeur est calculée en utilisant la formule (4.79) avec V_{exp} tiré de la référence [8].

5.4.4 Propriétés électroniques, dynamiques et supraconductrices

Afin de vérifier la stabilité dynamique du composé SrAlGe avec la structure SrPtSb, nous avons calculé son spectre de phonons le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (Fig. 5.7). Puisque la cellule unitaire de la structure SrPtSb contient trois atomes, elle produit neuf branches de phonons dont trois sont des modes acoustiques et les six restants sont des modes optiques. Le spectre montre une instabilité dynamique (fréquences négatives) s'étendant à travers une partie significative de la zone de Brillouin. Un prélude de cette instabilité est remarqué au point Γ où nous remarquons un mode optique doux avec une fréquence proche de 50 cm^{-1} et la symétrie A_2'' du groupe ponctuel D_{3h} . Sa branche s'adoucit davantage le long de la ligne Γ –A où la symétrie est réduite à A_1 du groupe ponctuel C_{3v} . Cette branche croise alors les trois modes acoustiques. Cependant, elle atteint d'abord le mode acoustique longitudinal (LA), qui a la même symétrie A_1 . En conséquence, ils se repoussent l'un l'autre, produisant un anti-croisement clair avec échange de vecteurs propres. Ensuite, suivent les deux modes acoustiques transversaux (TA) qui sont dégénérés puisque leurs déplacements atomiques respectifs sont perpendiculaires à l'axe c de haute symétrie [67]. Le croisement avec ces deux modes est permis car ils ont une symétrie (E) différente empêchant toute interaction avec la branche adoucissante. Ensuite, juste avant le milieu de la ligne Γ –A, la branche devient complètement instable avec une fréquence négative proche de 39 cm^{-1} . La même instabilité se produit le long de A–L et A–H où plus de la moitié des vecteurs q sont instables. Ceci dénote l'extension de l'instabilité pour former une poche autour du point A. En outre, on remarque les minimaux peu importants des fréquences le long de A–L et également le long de A–H.

Un adoucissement et une instabilité similaires ont été rapportés par Parlak [16] pour le même composé le long du même chemin Γ -A-L. Cependant, l'instabilité était considérablement moins étendue que dans les présents résultats où les points q instables n'étaient localisés que dans une petite poche dans le segment A-L et dans le segment A-H. Ces divergences apparentes peuvent être expliquées en remarquant que dans le travail actuel nous utilisons une approximation GGA (PBE), alors que l'approximation LDA a été utilisée dans la référence [16]. La nature sur-liante du LDA produit des paramètres de réseau plus petits et donc des liaisons plus rigides qui augmentent les fréquences vibratoires, ce qui favorise la stabilisation de la branche. Les fréquences sont poussées vers le haut, là où elles deviennent positives ; cependant, cela ne supprime pas complètement l'instabilité car les deux poches, qui correspondent pratiquement aux minimums peu importants, notés précédemment dans nos résultats restent avec des fréquences négatives. Ceci suggère, en supposant que les fréquences LDA comme des limites supérieures, que l'étendue de cette stabilisation partielle est un artefact numérique dû à la nature sur-liante de la LDA, et que la structure est réellement instable. Elle ne représente pas un véritable minimum dans l'énergie totale.

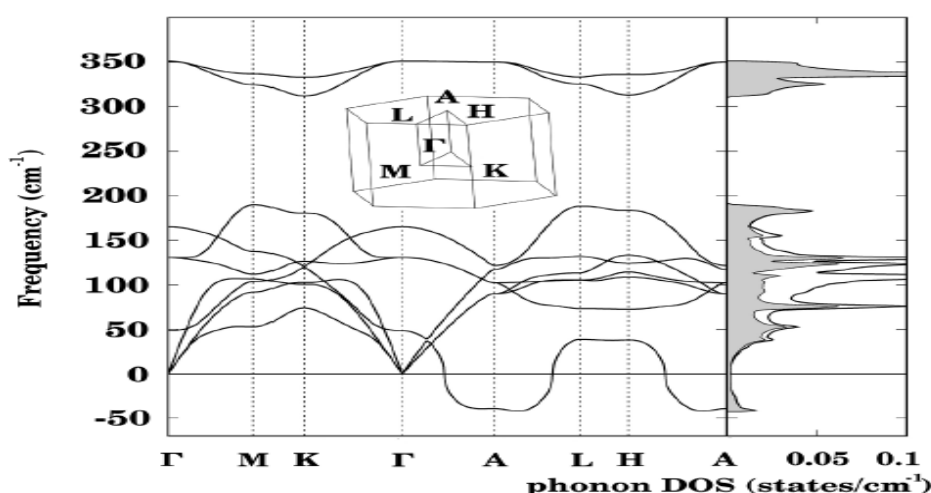


FIG. 5.7 - Spectre de phonons du composé SrAlGe avec la structure SrPtSb rapportée expérimentalement. La zone de Brillouin correspondante est également représentée. (droite) Densité d'états phononiques (par formule) avec la contribution de la couche GeAl comme zone ombrée.

La figure 5.7 présente également la densité d'états des phonons, où la contribution de la couche GeAl aux déplacements atomiques est représentée par une zone ombrée. Les fréquences les plus élevées et les plus basses sont dominées par les vibrations de Ge et Al. Les deux modes optiques les plus élevés sont produits à partir du mouvement pur dans le plan de

Ge et Al, et approximativement en dessous de 50 cm^{-1} de la contribution globale de Sr est très faible indiquant que l'instabilité est étroitement liée à la couche GeAl. En effet, l'analyse détaillée des vecteurs propres vibrationnels à travers Γ à A montre que la contribution des atomes de Sr dans les déplacements atomiques de la branche adoucissante diminue continuellement du point Γ jusqu'au point A où le vecteur propre instable n'implique que des déplacements hors plan des atomes de Ge et Al. Puisque le déplacement des atomes suivant un vecteur propre de fréquence négative diminue l'énergie totale, on déduit que la position d'équilibre des atomes Ge et Al est en dehors du plan. Cependant, comme le point A est un vecteur d'onde de limite de zone [67] et, contrairement à un point général, la description de son déplacement atomique ne nécessite que deux cellules unitaires le long de l'axe c , il indique un doublement de la cellule unitaire le long de cet axe. Cela signifie que le doublement de la cellule unitaire le long de l'axe c amènera l'instabilité au point Γ par un simple plissement de zone le long de l'axe c , et montrera le vecteur propre exact à suivre pour diminuer l'énergie dans la nouvelle cellule unitaire doublée puisqu'au point Γ une cellule unitaire suffit pour décrire les déplacements atomiques. Le calcul des phonons au point Γ avec cette cellule unitaire doublée confirme aisément cette analyse. Il produit un mode optique instable à la fréquence négative proche de 39 cm^{-1} avec la symétrie A'_1 du groupe ponctuel D_{3h} . Ses déplacements sont reproduits sur la figure 5.8(a). Dans une couche donnée, les atomes Al et Ge se déphasent, tandis que pour deux couches consécutives, les atomes Al se déphasent et les atomes de Ge se déphasent également. En permettant les atomes Ge et Al de suivre la configuration planaire le long de l'axe c suivant ce schéma, l'énergie totale est réduite d'environ 7 meV par atome et produit la structure de la figure 5.8(b). Le réseau en nid d'abeille devient plissé et une séquence d'empilement ABABAB... remplace la séquence AAAA... de la structure SrPtSb. Dans ce qui suit, le dernier empilement simple à une couche sera qualifié la structure 1H et le premier empilement à deux couches est qualifié la structure 2H.

Du point de vue de la symétrie, cette structure 2H relaxée, avec cet empilement ABABAB... particulier, correspond au prototype ScAuSi [68,69]. Elle cristallise avec le même groupe d'espace que SrPtSb ($P\bar{6}m2$), mais dans ce cas, la cellule unitaire est doublée. Le groupe ponctuel est le même D_{3h} et seulement un sous-groupe de la symétrie translationnelle est perdu grâce au doublement du paramètre c . Cependant, la symétrie de site, qui était initialement D_{3h} pour tous les atomes, est réduite à C_{3v} pour Al et Ge.

Le tableau 5.9 montre les paramètres de réseau calculés de cette structure 2H en supposant le

prototype ScAuSi. Nous remarquons, cependant, que le rapport $c/a = 2.16$ est significativement plus grand que $c/a = 1.62$ pour le prototype ScAuSi [69]. Cette différence se traduit par des distances inter-couches plus grandes dans la structure 2H et, par conséquent, les distances interatomiques devraient également augmenter dans cette direction. En effet, dans le réseau en nid d'abeille, la distance Si–Au est de ($2.49 \text{ \AA}$) pour ScAuSi, ce qui est comparable à la distance actuelle Ge–Al ($2.51 \text{ \AA}$) dans le cas 2H. On attend une forte interaction avec de telles distances. D'autre part, nous avons, entre les couches adjacentes AuSi de ScAuSi, des distances légèrement plus longues Si–Si ($2.76 \text{ \AA}$) et Au–Au ($2.94 \text{ \AA}$) qui devraient produire des interactions plus faibles. Les distances correspondantes pour SrAlGe sont Ge–Ge ($4.34 \text{ \AA}$) et Al–Al ($4.26 \text{ \AA}$). Elles sont beaucoup plus longues et devraient induire des interactions beaucoup plus faibles. Ainsi, on peut s'attendre à un réseau AuSi tridimensionnel pour ScAuSi tandis que les couches GeAl devraient être plus proches à un comportement bidimensionnel dans SrAlGe.

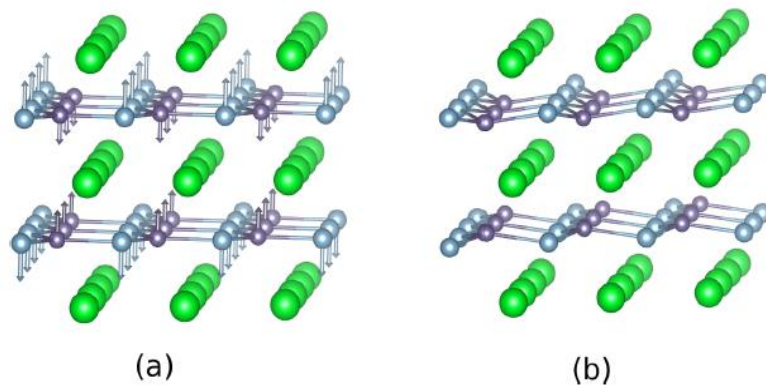


FIG. 5.8 - (a) Déplacements atomiques du vecteur propre instable au point Γ pour la cellule unitaire doublée le long de l'axe c de la structure AlB_2 , et (b) la structure optimisée résultante en suivant ces déplacements.

Nous soulignons également que, dans les données structurales du tableau 5.9, l'accord entre les paramètres de réseau calculés et expérimentaux pour la structure 2H est améliorés par rapport à ceux de la structure 1H. La valeur calculée de ($a = 4.30 \text{ \AA}$) est pratiquement la même que celle de l'expérience, et $c/2 = 4.64 \text{ \AA}$ pour la structure 2H est plus proche de la valeur expérimentale $c = 4.74 \text{ \AA}$ que $c = 4.61 \text{ \AA}$ obtenu avec la structure simple 1H. Pour vérifier si cet empilement 2H représente un vrai minimum dans l'énergie totale, nous avons calculé son spectre des phonons et les résultats sont montrés dans la figure 5.9. A côté de la complication du diagramme où le nombre de branches a doublé en raison du doublement de la

cellule unitaire, on peut voir que toutes les fréquences sont positives, ce qui indique la stabilité de cette structure 2H pliée. Elle peut être comparée avec le spectre de la structure 1H dans la figure 5.7. Cependant, la comparaison serait bien pertinente si nous reproduisons le spectre de la structure 1H en prenant une cellule unitaire plane doublée le long de l'axe c , ce qui correspond à une structure plane 2H. Les résultats sont également présentés dans la figure 5.9. Le segment ΓA dans la figure 5.7 est plié et sa longueur est divisée par deux.

TAB 5.9 - Paramètres de réseau calculés du composé $SrAlGe$ avec la structure $ScAuSi$.

Type de structure	$ScAuSi$	$a = 4.30\text{\AA}$		
Symbole de Pearson	$hP6$	$c = 9.28\text{\AA}$		
Groupe d'espace	$p\bar{6}m2$	$c/2 = 4.64\text{\AA}$		
No.	187	$c/a = 2.16\text{\AA}$		
		X	y	Z
Sr1	(1a)	0	0	0
Sr2	(1b)	0	0	1/2
Ge	(2h)	1/3	2/3	0.267
Al	(2i)	2/3	1/3	0.229

Nous pouvons également voir, comme discuté précédemment, l'instabilité à Γ qui était à A dans la figure 5.7. Toutes les branches de la dispersion se répartissent le long du triangulaire A–L–H–A de la figure 5.7 sont alors superposées à le chemin Γ –M–K– Γ . Elles sont représentées par des lignes pleines rouges sur la figure 5.9 pour les différencier des courbes initiales de la figure 5.7. De cette façon, toutes les informations de la figure 5.7 sont résumées le long de Γ –M–K– Γ –A dans la figure 5.9 où nous avons un total de dix-huit branches. La partie restante du diagramme le long de A–L–H–A présente neuf branches qui sont toutes doublement dégénérées en raison du doublement de la cellule unitaire. Nous pouvons voir que toutes ces dégénérescences sont levées dans la structure relaxée et que plusieurs gaps sont ouverts au niveau au point A. Plusieurs réarrangements des positions relatives et absolues des branches sont également visibles le long de Γ –M–K– Γ . La différence la plus importante, cependant, reste la stabilisation de tous les modes négatifs. On remarque en particulier que le mode de plissement instable A'_1 dans la cellule unitaire planaire doublée au point Γ est devenu, dans la structure pliée, un mode doux (stable) proche de 60 cm^{-1} avec la même symétrie (A'_1) exactement et le même modèle de déplacement représenté dans la figure 5.8(a), tandis que le mode A''_2 est légèrement durci à 85 cm^{-1} . Ce mode de plissement traverse la zone de Brillouin avec une faible dispersion et de multiples croisements et anti-croisements.

Dans le spectre de phonons de la structure 2H pliée dans la figure 5.9 sont également représentés de petits cercles dont le rayon est proportionnel aux constantes de couplage électron-phonon $\lambda_{q\nu}$ [45]. Ils représentent la force du couplage des électrons au niveau de Fermi avec chaque mode ν à chaque vecteur d'onde q . Leur moyenne (pondérée) sur la zone de Brillouin donne le paramètre de renforcement de la masse électron-phonon λ , qui est l'un des paramètres clés pour estimer la température critique de supraconductivité T_c dans la théorie BCS pour la supraconductivité (SC) à médiation phononique. D'après la figure, il est clair que le mode de plissement A'_1 a de loin la plus grande force de couplage avec les électrons à travers presque tout le chemin représenté démontrant que sa contribution à λ est dominante.

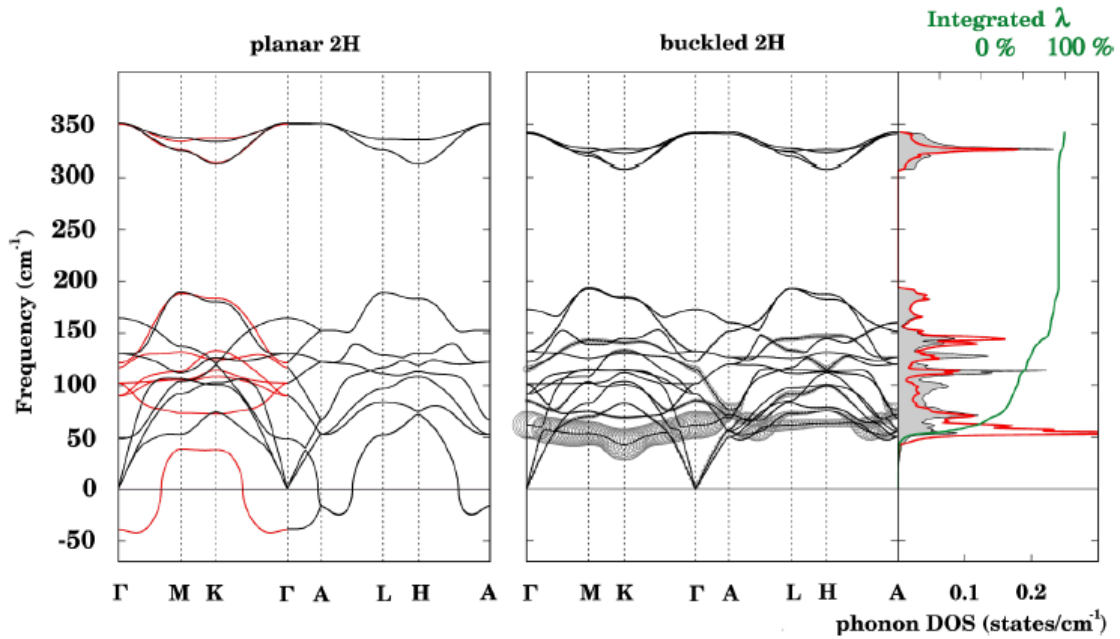


FIG. 5.9 - (Centre) Spectre de phonons du composé SrAlGe en supposant la structure 2H pliée (ScAuSi). Le rayon de chaque petit cercle dans la structure de la bande est proportionnel à $\lambda_{q\nu}$ pour le mode ν au vecteur d'onde q . (droite) La surface ombrée représente la densité d'états des phonons (par formule). La fonction spectrale d'Eliashberg est représentée dans ligne continue rouge avec des unités arbitraires et le pourcentage de constante intégrée de couplage electron-phonon $\lambda(\omega)$ en ligne continue verte. (gauche) le spectre des phonons de la structure planaire 2H pour comparaison.

Ceci est également clair à partir de la comparaison de la fonction spectrale d'Eliashberg ($\alpha^2 F(\omega)$) et de la densité d'états des phonons (PDOS) dans la même figure 5.9. La fonction spectrale suit plus ou moins étroitement la DOS des phonons, sauf dans la gamme de fréquences du mode de plissement doux où la fonction spectrale est largement en pic au-

dessus de la DOS des phonons ; et puisque $\lambda = 2 \int \alpha^2 F(\omega) / \omega d\omega$, il s'ensuit que la contribution de la forme en pic de $\alpha^2 F(\omega)$ à l'intégrale sera encore amplifiée puisqu'elle est située à de petites fréquences en raison de la pondération avec l'inverse de la fréquence. Cet effet est, dans la figure 5.9, reproduit plus quantitativement avec le graphe de $\lambda(\omega) = 2 \int_0^\omega \alpha^2 F(\omega') / \omega' d\omega'$ partiellement intégré. On peut remarquer que λ proche de 60 % de sa valeur finale $\lambda = 0.83$ dans l'ordre de 60 cm^{-1} qui est la fréquence du mode de plissement doux. Nous pouvons utiliser la formule de McMillan pour estimer la température critique de la supraconduction :

$$T_c = \frac{\omega_{log}}{1.2} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda(1-0.62\mu^*)-\mu^*}\right) \quad (5.1)$$

en prenant la moyenne de fréquence logarithmique calculée $\omega_{log} = 113 \text{ K}$ et en supposant $\mu^* = 0.10$, on obtient $T_c = 5.7 \text{ K}$ en accord raisonnable avec la valeur expérimentale $T_c = 6.7 \text{ K}$ [8]. Avec $\lambda = 0.83$, le couplage électron-phonon peut être considéré comme intermédiaire. Ces résultats montrent que le composé SrAlGe est assez similaire au CaAlSi où la supraconductivité (SC) provient aussi principalement d'un mode de plissement doux avec un couplage intermédiaire [13,15,70,72]. Dans la formule de McMillan, nous devons fournir λ et ω_{log} ainsi que μ^* qui est généralement traité comme un paramètre ajustable. Pour une comparaison, un ensemble de valeurs sélectionnées de ces paramètres provenant de la littérature pour MgB₂ et des composés ternaires similaires à SrAlGe est présenté dans le tableau 5.10.

TAB 5.10 - Comparaison des paramètres pertinents pour la supraconductivité SC du composé SrAlGe avec des résultats sélectionnés dans la littérature pour MgB₂ et d'autres composés ternaires similaires. Remarquez comment le paramètre ajustable μ^* peut différer dans les différents travaux.

Composé	λ	ω_{log}	μ^*	$T_c(K)$	$T_c^{exp}(K)$	Ref
MgB ₂	0.73	707	0.05	40		[72]
					39	[1]
SrAlGe	0.83	113	0.1	5.7		ce travail
					6.7	[8]
CaAlSi	0.83	120	0.1	6.2	7.8 ±	[15]
	0.66	151	0.1	5.8	0.3	[13]
	1.23	107	0.16	7.8		[70] [71]
SrAlSi	0.58	171	0.1	3.8		[15]
	0.94	152	0.16	6.7		[70] [71]
					5.1	[73]
					4.7	[73]
BaAlSi	0.54	167	0.1	2.8		[15]
					< 2	[73] [8]

BaGaSi	0.85	111	0.15	4.1		[16]
					4.2	[8]
BaGaGe	0.84	104	0.15	3.7		[16]
					2.4	[8]

L'observation principale est que les valeurs de la constante de couplage électron-phonon λ sont plus ou moins comparables et que MgB_2 n'a pas un couplage spécifiquement élevé. En revanche, il présente une valeur élevée distincte des fréquences vibratoires moyennes ω_{log} qui est une conséquence directe de la faible masse atomique du Mg et B. Ceci est décisif pour T_c atteindre 39K. Nous remarquons également que les paramètres pour SrAlGe sont très proches de ceux pour CaAlSi [15], BaGaSi et BaGaGe produisant des valeurs comparables de T_c si l'on prend des valeurs similaires pour μ^* .

Afin d'étudier le mécanisme électronique sous-jacent qui contrôle les propriétés supraconductrices, nous avons calculé la structure des bandes électroniques des différentes structures. La figure 5.10 montre la structure de bande de la structure plane 1H. Elle est étroitement en accord avec la structure de bande dans les références [16,74]. Quelques petites différences apparaissent cependant avec le travail de Youn et al. [74] qui sont attribuées à l'utilisation de paramètres de réseau expérimentaux dans leur travail. Globalement, la topologie est qualitativement typique pour des composés supraconducteurs ternaires en couches similaires (voir la comparaison avec le composé CaAlSi dans [13]). Le diagramme est

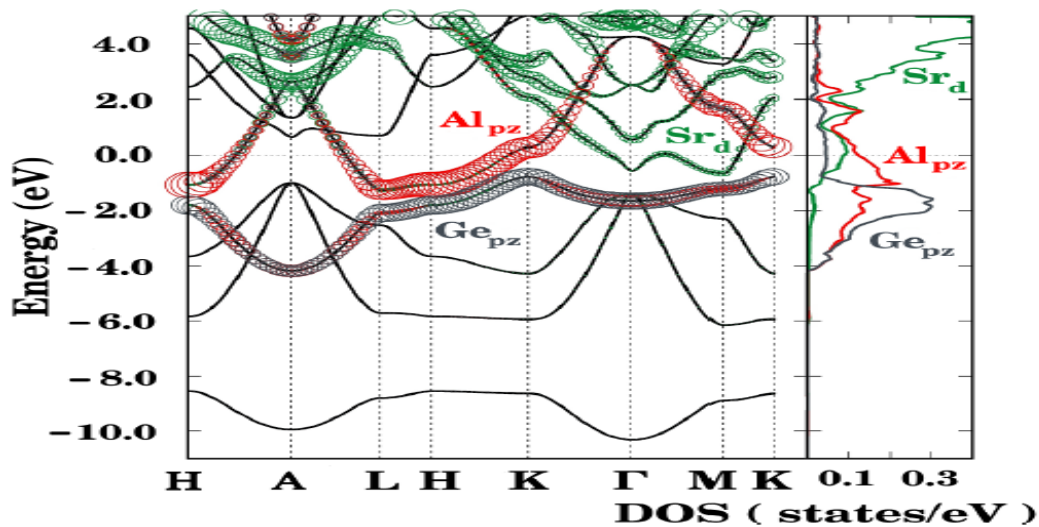


FIG. 5.10 - (gauche) Structure de bande électronique de la structure 1H. (droite) Contribution à la densité d'états totale des trois principaux contributeurs à l'énergie de Fermi. L'énergie nulle est ajustée au niveau de Fermi. Le rayon des petits cercles décorant les bandes est proportionnel à la contribution de l'orbitale donnée ou d'un ensemble orbitales (pour Sr-d) à la fonction d'onde à un point k donné.

de haute symétrie horizontaux et triangulaires Γ –M–K et A–L–H de la zone de Brillouin qui sont ensuite connectés via le segment vertical H–K. D'un point de vue de la liaison forte, on peut reconnaître dans les trois premiers bandes la grande dispersion typique résultant du chevauchement σ des trois hybrides sp^2 (s , p_x et p_y) de chacun des atomes Al et Ge dans les trois réseaux en nid d'abeille connectés [75,76]. Cela indique la nature essentiellement covalente des liaisons entre les couches. Cependant, leur force (dispersion) est réduite en raison de la différence d'énergie entre les hybrides Ge et Al, qui est une conséquence directe de l'énergie plus faible des orbitales s et p de valence du Ge par rapport à celle de Al. L'électronégativité plus élevée de Ge par rapport à Al est également un autre résultat de ce même effet. Un gap d'environ 2 eV sépare la première bande des deux autres. Il devrait disparaître si les deux atomes constituant le réseau en nid d'abeille étaient identiques et les deux premières bandes devraient se rejoindre à H et K où elles deviennent dégénérées et restent dégénérées le long de tout le segment H–K. Une interaction plus faible par un chevauchement π entre les orbitales p_z restantes de Ge et Al qui sont perpendiculaires au plan du nid d'abeille produit la quatrième bande (le long de la majeure partie de la zone de Brillouin). Cette bande π et les bandes σ précédentes sont toutes des combinaisons de liaison et sont donc responsables de la stabilité et de la force du réseau hexagonal. Elle atteint sa stabilité maximale en recevant un total de huit des neuf électrons de valence du système. L'électron restant occupera partiellement la combinaison π anti-liante (la cinquième bande le long de H–K) dans la majeure partie de la zone de Brillouin, réduisant ainsi le gain de la combinaison de liaison π . La plupart de la cohésion du réseau hexagonal peut donc être attribuée aux bandes σ covalentes. Cela peut aussi être identifié dans le spectre des phonons en notant qu'il est relativement difficile de changer la longueur en notant qu'il est relativement difficile de changer la longueur, et dans une moindre mesure la direction, d'une liaison covalente, ce qui se traduit par des constantes de force élevées et devrait produire des fréquences vibratoires élevées. Ce schéma est facilement visible dans le spectre des phonons (Fig. 5.7) qui montre deux modes de haute fréquence près de 350 cm^{-1} bien au-dessus de tous les autres modes avec des vecteurs propres contenant exclusivement des déplacements dans le plan des atomes de Ge et Al affectant principalement les liaisons Ge–Al. Comme pour les bandes σ , la composition du réseau en nid d'abeille avec deux atomes différents ouvre un gap de H à K pour les bandes π également. La différence d'électronégativité, avec les orbitales Ge– p_z situés plus profondément que ceux Al– p_z , résulte en la domination de la combinaison de liaison π avec Ge– p_z et vice-versa pour la bande anti-liante comme le montre le caractère

de la bande et la densité d'états projetée dans la figure 5.10. Si ces deux atomes avaient été identiques, leurs contributions respectives auraient été égales dans les deux bandes π . L'autre conséquence est que les orbitales Al- p_z sont dominantes au niveau de Fermi puisque, en ce qui concerne les bandes π , cette dernière ne croise que la bande π anti-liante. La deuxième contribution majeure au niveau de Fermi provient de la somme des orbitales Sr-d : x^2-y^2 , xy et z^2 . Les deux premières contribuent de manière significative avec les orbitales Al et Ge- p_z dans la bande π anti-liante le long de H-A-L tandis que le dernier contribue à la bande dite inter-couche [13,67] qui croise le niveau de Fermi en plusieurs points le long de K- Γ -M.

Il convient de noter le croisement autorisé entre cette bande inter-couche et la bande π anti-liante deux fois, le long de K- Γ et le long de M-K où elles ont des symétries différentes. Le groupe du vecteur d'onde de leurs fonctions d'onde le long de ces segments est C_s avec seulement l'identité et un miroir horizontal comme éléments de symétrie. Il possède deux représentations irréductibles, A' lorsque la fonction d'onde est symétrique par rapport au plan horizontal, comme la bande inter-couche, ou A'' lorsqu'elle est anti symétrique comme la bande π anti-liante. La conséquence est que, contrairement à ce qui se passe le long du chemin H-A-L, les orbitales symétriques par rapport au plan horizontal sont exclues de la bande anti-liante comme les orbitales x^2-y^2 , xy , z^2 et seules les orbitales antisymétriques sont autorisées comme Al- p_z , Ge- p_z mais sont également autorisées les orbitales yz et xz qui, cependant, n'ont qu'une faible contribution. Inversement, la bande inter-couche n'admet que des orbitales symétriques par rapport au plan horizontal avec une contribution importante des orbitales Sr- z^2 et Sr- s et de plus petites fractions des combinaisons Al et Ge- sp^2 . Les orbitales Sr- s sont également présentes de manière significative dans d'autres bandes plus profondes. A ce point, on peut voir que l'apparence générale de la structure de bande provient principalement de l'empilement des couches AlGe en nid d'abeille et ses différentes branches sont modifiées (stabilisées ou déstabilisées) à différents degrés par le potentiel ionique des atomes de Sr intercalés et par le mélange de leurs orbitales d et s . Ceci indique que les deux électrons des deux électrons des atomes de Sr ne sont pas tous simplement donnés aux couches d'AlGe mais qu'au contraire une fraction est conservée et impliquée dans l'ensemble du processus de liaison via les orbitales Sr- d et s . Ceci indique que les deux électrons des deux électrons des atomes de Sr ne sont pas tous simplement donnés aux couches d'AlGe mais au lieu de cela, une fraction est conservée et impliquée dans l'ensemble du processus de liaison via les orbitales Sr- d et s . Avant de poursuivre avec la structure électronique pliée 2H et de la comparer avec la structure 1H, nous montrons dans la Fig.5.11, par commodité comme pour

le spectre des phonons, la structure de bande de la structure plane 2H. Elle est obtenue à partir de la structure 1H en pliant les bandes le long de la direction H–K et en translatant rigidement tout le chemin H–A–L (représenté en gris clair) jusqu'à ce qu'il soit superposé à celui de K– Γ –M. De cette façon, toutes les informations de la figure 5.10 sont résumées le long du chemin K– Γ –M de la cellule unitaire doublée. Les informations supplémentaires le long du chemin H–A–L de la structure 2H correspondent à la trajectoire triangulaire à mi-chemin entre H–A–L et K– Γ –M de la structure 1H où toutes les branches sont doublement dégénérées.

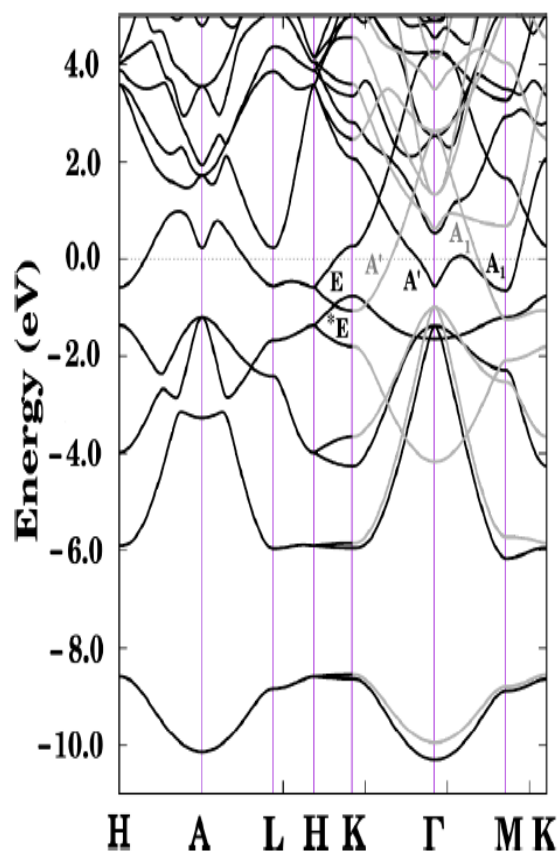


FIG. 5.11 - La structure de bande électronique de la structure plane 2H qui est non primitive. C'est une cellule unitaire doublée de la structure plane primitive 1H. Elle est obtenue en pliant la structure de bande 1H le long du segment H–K et en translatant le chemin H–A–L–H de 1H (en lignes grises) pour être superposé à K– Γ –M–K. La symétrie de certaines branches discutées dans le texte est également indiquée.

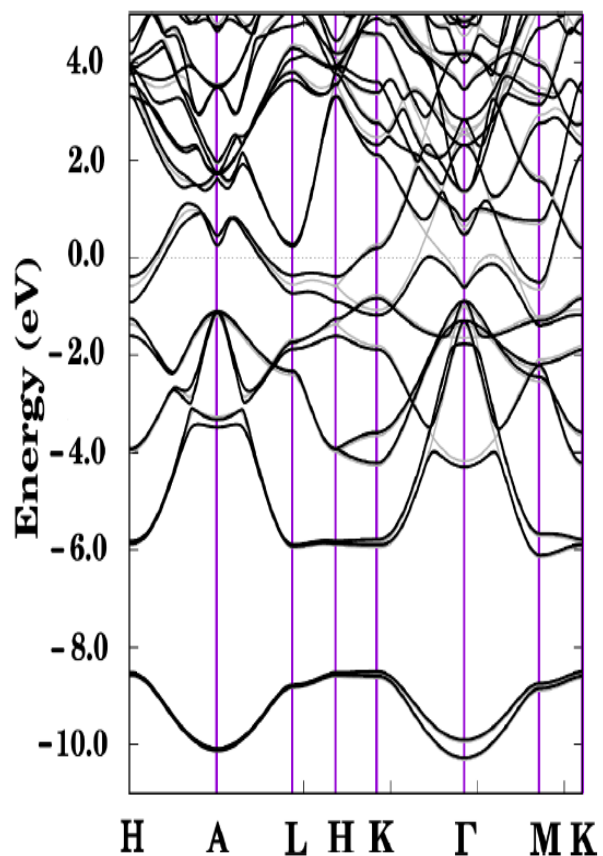


FIG. 5.12 - Comparaison entre les structures de bandes de la structure 2H pliée (lignes noires) et celle plane 2H (en gris clair). Remarquez comment les principales différences sont localisées autour du niveau de Fermi, alors que de nombreuses bandes semblent presque inchangées ailleurs.

Un avantage direct de cette structure de bande 2H est de visualiser clairement l'étendue de l'interaction entre les couches AlGe. Si les atomes de Sr sont supprimés et dans la limite où deux couches AlGe. Si les atomes de Sr sont supprimés et dans la limite où deux couches d'AlGe successives sont infiniment séparées et donc sans interaction, les bandes σ devraient exactement se superposer l'une à l'autre et les bandes π devraient également se superposer. Si la distance entre les couches est diminuée, l'interaction augmente et la superposition parfaite des bandes est perdue. Des différences proportionnelles à l'interaction commencent à apparaître, elles sont alors une mesure de cette interaction. On peut s'attendre à une plus petite interaction entre les couches pour les bandes σ par rapport aux bandes π car les orbitales p_x et p_y sont principalement contenues dans le plan horizontal alors que l'extension des orbitales p_z est dans la direction qui joint les couches du nid d'abeille. Ceci est reflété dans le diagramme de bande où l'on peut voir que les bandes σ sont très proches les unes des autres et les séparations ne dépassent pas quelques dixièmes d'eV, et même les plus grandes différences (à K ou Γ) sont en fait dues au mélange des orbitales Sr-s et d comme indiqué par des calculs séparés (non montrés) où les ions Sr sont retirés et deux électrons sont ajoutés au système. En revanche, les bandes π sont relativement éloignées les unes des autres et les différences sont supérieures à trois eV à certains endroits, ce qui est un ordre de grandeur plus élevé que pour les bandes σ . De grandes différences similaires peuvent être observées pour la bande inter-couche. L'effet des atomes de Sr est aussi plus prononcé sur les bandes π et celles inter-couche. Le plissement des couches d'AlGe (leur épaisseur) induit par l'instabilité dynamique précédente est d'environ $0.35 \text{ \AA}^\circ$, il est significatif mais relativement faible en ce qui concerne son effet sur les distances interatomiques et la coordination des différents atomes. Intuitivement et d'un point de vue chimique, on pourrait donc s'attendre à de faibles effets sur la structure électronique, comme l'indique également la faible différence d'énergie (environ 7 meV) entre les configurations planes et pliées. Ceci est en effet confirmé dans une large mesure dans la comparaison entre leurs structures de bande dans la figure 5.12 où de nombreuses branches sont presque inchangées. Cependant, deux effets principaux sont notables, en particulier autour du niveau de Fermi. Il y a plusieurs croisements évités et aussi des levées de dégénérescence de bande qui sont à la fois une conséquence directe de l'abaissement de la symétrie. Dans les deux cas, certains niveaux sont stabilisés tandis que d'autres sont déstabilisés et, même si l'ampleur du changement d'énergie ne doit pas être la même, il y a toujours une certaine compensation dans une certaine mesure entre les deux effets si les niveaux sont sous le niveau de Fermi. Cependant, si un niveau (ou une bande) est

sous le niveau de Fermi et que l'autre est (ou devient) au-dessus, un gain net d'énergie est obtenu et l'énergie totale est abaissée, ce qui est une force motrice comparable à celle de la distorsion dite de Peierls [77]. Ce comportement est visible sur la figure 5.13 qui montre les détails de la dispersion d'énergie autour du niveau de Fermi, qui peut être rationalisée comme suit.

Le long de H–K, dans la configuration plane, nous avons les branches reliant les bandes π liantes et anti-liantes respectivement. La branche inférieure présente la symétrie E^* dont les orbitales Al- p_z sont exclues et est presque exclusivement constituées d'orbitales Ge- p_z . Sa dispersion est principalement due à l'interaction inter-couche des orbitales Ge- p_z à travers la couche de Sr. Inversement, la branche supérieure à la symétrie E . Elle ne contient presque que

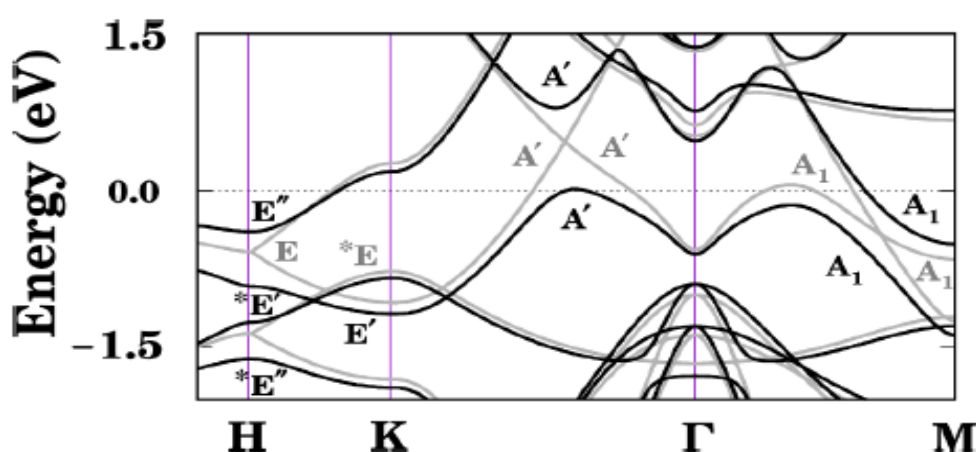


FIG. 5.13 - Détails de la dispersion d'énergie autour du niveau de Fermi le long de H–K–Γ–M où les symétries de certaines branches sont indiquées. On note les deux ouvertures de gap en H pour les bandes pliées à caractère principalement Al- p_z et Ge- p_z respectivement. Notez également les forts anti-croisements après le plissement le long de K–Γ et Γ–M avec un gain net d'énergie.

des orbitales Al- p_z et dont les orbitales Ge- p_z sont exclus par la symétrie. Comme pour les atomes de Ge elle reflète l'interaction des orbitales Al- p_z à travers la couche de Sr. Lors du plissement, chaque branche produit une dégénérescence à H qui est artificielle puisque la cellule unitaire doublée est non primitive. Si la symétrie est abaissée de manière à ce que la cellule unitaire doublée devienne primitive, la dégénérescence devient réelle et doit être levée puisque les deux parties de la branche pliée se repousseraient l'une l'autre. C'est exactement ce qui se passe avec la structure pliée de structure pliée 2H dans laquelle les atomes d'Al des couches successives peuvent être considérées comme une chaîne linéaire le long de l'axe c qui

est légèrement dimérisée avec un gap ouvert. Le même raisonnement vaut pour la dimérisation des atomes de Ge. Ce soulèvement de la dégénérescence se propage le long de tout le chemin H–A–L à travers la zone de Brillouin et il aura un effet important sur la surface de Fermi qui sera discuté plus tard. L'autre effet du doublement de la maille élémentaire est encore dû aux croisements artificiels selon Γ –K et Γ –M entre la bande anti-liante π , qui était initialement selon H–A–L en 1H, et la bande intercouche. Lors du plissement, les croisements deviennent réels et puisque les bandes ont la même symétrie (A' le long de Γ –K et A_1 le long de Γ –M), elles vont interagir et les croisements sont évités avec un gain net d'énergie. La conséquence importante est que les orbitales Al- p_z ne sont plus exclues de la bande intercouche qui permet sa jonction avec la bande anti-liante π . Nous remarquons, cependant, que la symétrie des bandes sont les mêmes avant et après le plissement et pourtant les orbitales Al- p_z étaient interdites dans la configuration plane et autorisées après le plissement. Nous remarquons cependant que la symétrie des bandes est la même avant et après le plissement et pourtant les orbitales Al- p_z étaient interdites dans la configuration plane et autorisées après le plissement. Cela peut s'expliquer en termes simples pour le segment Γ –K où les fonctions d'onde sont symétriques par rapport au plan du miroir, puisqu'elles se transforment comme A' , et par conséquent elles ne devraient pas contenir les Al- p_z antisymétriques qui sont alors exclus dans la configuration 1H. Cependant, dans la cellule unitaire doublée, il est possible de construire une orbitale de combinaison linéaire adaptée à la symétrie à partir de deux atomes Al comme $p_{z1} - p_{z2}$ qui est symétrique par rapport au plan du miroir et peut donc contribuer à la bande inter-couche. De manière intéressante, nous remarquons également que les anti-croisements sont assez forts avec une répartition d'énergie jusqu'à environ 1 eV le long de Γ –K. En fait, cela reflète le fort couplage des orbitales Al- p_z avec le mode de plissement qui est responsable à la fois du doublement de la maille unitaire et de la valeur relativement élevée de λ . Cela identifie le rôle central des orbitales Al- p_z dans le plissement et la détermination de la température de supraconduction T_c .

La surface de Fermi (FS) de la structure 1H est représentée sur la figure 5.14. Elle est constituée de deux surfaces. Un électron interne comme une poche ayant la forme d'une toupie résultant de la bande inter-couche qui coupe le niveau de Fermi le long de Γ –M, le long de Γ –K et le long d'autres directions intermédiaires. La seconde est quasi cylindrique, donc quasi bidimensionnelle, résultant de l'intersection des bandes anti-liante π qui coupent le niveau de Fermi le long de H–A–L. Le caractère bidimensionnel de la forme cylindrique est progressivement perdu par l'émergence de six ponts tubulaires pour se connecter aux six zon-

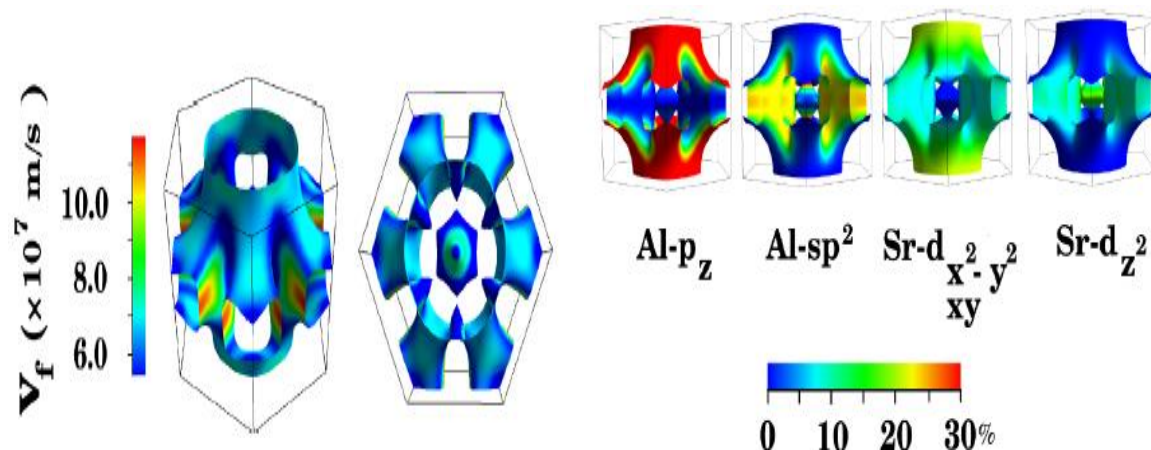


FIG. 5.14 - Surface de Fermi de la structure plane 1H. L'échelle de couleur est liée à la vitesse de Fermi. Elle est constituée de deux feuilles. Un cylindre quasi bidimensionnel avec six ponts tubulaires et une poche électronique avec un sommet en forme de spirale au centre.

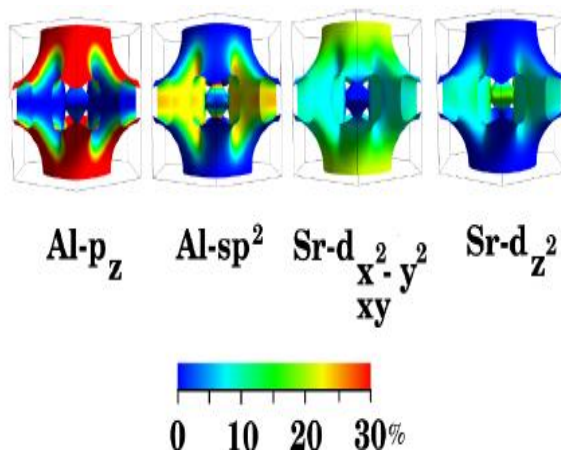


FIG. 5.15 - Le caractère orbital des fonctions d'onde à la surface de Fermi. L'échelle de couleurs est liée à la proportion (en pourcentage) d'une orbitale donnée dans la fonction d'onde électronique en un point donné de la surface Fermi. Remarquez comment les orbitales Al-\$p_z\$ sont dominantes.

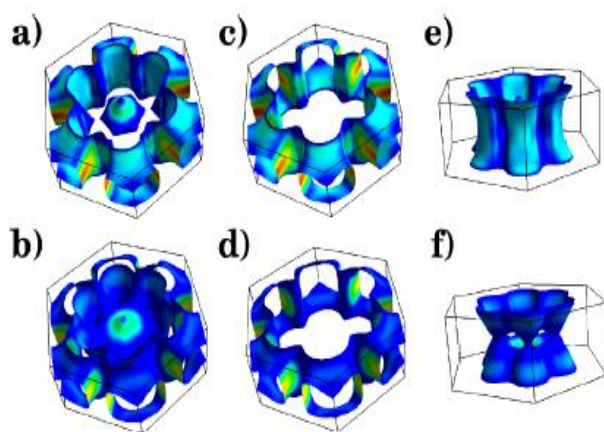


FIG. 5.16 - La FS de la structure plane 2H comparée à la structure pliée. Les trois figures ci-dessus correspondent à la configuration plane. La FS pleine en (a) qui est faite de deux parties (c) et (e). Les autres figures du bas correspondent à la configuration pliée. L'échelle de couleur est liée à la vitesse de Fermi avec les mêmes valeurs que dans la Fig. 5.14.

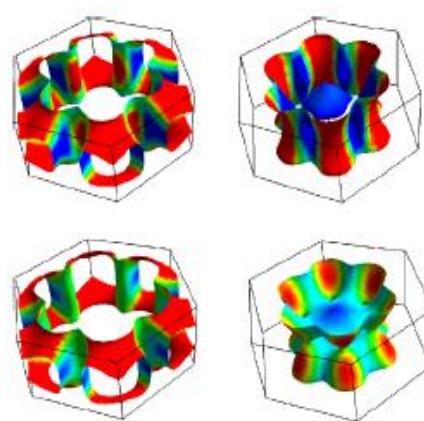


FIG. 5.17 - L'échelle de couleur (la même que dans la Fig. 5.15) reflète le pourcentage de contribution des orbitales Al-\$p_z\$ aux fonctions d'onde à la FS.

es de Brillouin adjacentes. Les ponts résultent de la bande inter-couche, qui croise avec le niveau de Fermi le long de M–K, et de la bande π anti-liante qui coupe le niveau de Fermi le long de H–K. Si l'interaction d'inter-couches des orbitales Al- p_z était suffisamment faible, il n'y aurait pas d'intersection le long de H–K et chaque forme tubulaire se bifurquerait en produisant deux tubes plus petits comme pour BaAlGe [74]. Bien que cette SF ressemble beaucoup au surface de Fermi (FS) de CaAlSi [13,78] et de SrAlGe dans la réf. [74], il faut noter une différence légère mais importante pour SrAlGe dans la réf. [74] où la poche supérieure tournante est connectée à la couche quasi-cylindrique parce que la bande inter-couche n'atteint pas le niveau de Fermi le long de Γ –M. Ceci, en effet, est lié à l'utilisation des paramètres expérimentaux de réseau dans la référence [74] tandis que dans présent travail, nous utilisons des paramètres de réseau optimisés. Un calcul séparé (non montré) avec les paramètres expérimentaux confirme cet effet où la bande inter-couche n'atteint pas non plus le niveau de Fermi le long de Γ –M. La vitesse de Fermi est liée à l'échelle de couleur de la SF dans la figure 5.14. Elle montre des valeurs anisotropes variant de plus d'un facteur de deux à travers la surface de Fermi (SF). Les vitesses les plus élevées se situent presque exclusivement dans le plan xy sur les côtés des formes tubulaires. Elles correspondent à des états inter-couches centrés autour de l'intersection avec le niveau de Fermi le long de M–K de la bande inter-couche qui y présente une dispersion relativement importante. Le caractère orbital de la surface de Fermi (SF) montré dans la figure 5.15 indique que ces vitesses sont principalement dues aux composantes Al- sp^2 . Elle montre également comment les orbitales Sr- $d_{x^2-y^2,xy}$ sont presque uniformément distribuées sur toute la surface quasi-cylindrique, alors qu'elles sont absentes sur le sommet de la toupie, même si elles sont permises par la symétrie. Inversement, les orbitales Sr- d_{x^2} sont présentes sur les deux surfaces bien que leur contribution soit la plus élevée sur la toupie. L'importance et la dominance des orbitales Al- p_z est clairement prouvée en remarquant comment elles sont presque les seules orbitales dont la contribution aux états SF dépasse 30 % sur de larges portions de la surface quasi-cylindrique, et atteint plus de 60 % à plusieurs endroits. En dehors du plan équatorial, où elles sont interdites par symétrie sur les deux surfaces, elles sont autorisées ailleurs, même si leur contribution reste négligeable sur toute la toupie et à proximité immédiate du plan équatorial. Les FS de la structure plane et de la structure 2H plissée sont présentés sur la figure 5.16 où elles peuvent être comparées afin de visualiser l'effet du plissement. La même échelle de couleur précédente liée à la vitesse de Fermis dans la figure 5.14 est à nouveau utilisée ici. Le plan de SF de 2H (Fig. 5.16-a) est obtenu à partir de FS de 1H (Fig. 5.14) en reflétant la

surface cylindrique supérieure à travers un plan miroir horizontal situé à mi-chemin entre Γ et A puis en éliminant la partie supérieure de la zone de Brillouin de la surface de Fermi de la structure 1H. Le même processus est répété pour la partie inférieure afin d'obtenir une zone de Brillouin réduite à la moitié. Quand on compare avec la SF de la structure 2H pliée (Fig. 5.16-b), on peut voir que, en fait, la division le long de H–A–L, due à l'abaissement de la symétrie, également présent dans toutes les autres directions entre A–H et A–L. La conséquence est une ouverture d'une gap, un gain d'énergie net et une déconnexion complète entre ce qui était la partie supérieure de plaque cylindrique et la partie centrale avec les ponts tubulaires. La même déconnexion se produit également dans la partie inférieure de la zone de Brillouin. On remarque que, après plissement, la forme de la partie médiane est presque inchangée (comparer les Fig. 5.16-c et Fig.5.16-d). En revanche, un changement significatif est visible pour l'ancienne partie supérieure (comparer les Fig. 5.16-e et Fig.5.16-f) qui montre une déviation claire de la forme cylindrique pour rejoindre la toupie agrandie et pour produire deux concavités en forme de coupe se touchant chacune autre le long des six chemins équivalents Γ –K. Un autre effet notable de l'abaissement de la symétrie est la diminution globale de la vitesse de Fermi presque partout à travers la surface de Fermi, comme en témoigne le déplacement vers le bleu foncé après l'abaissement de la symétrie. Cela reflète la diminution des dispersions de bande au niveau de Fermi après le plissement en raison des anti-croisements et des levées de dégénérescence, ce qui est visible dans la structure de bande, notamment le long de K– Γ –M. Le caractère orbital au niveau du surface de Fermi (SF) est également modifié de manière significative par le plissement, et les orbitales les plus affectées quantitativement sont les orbitales Al- p_z qui sont visiblement plus uniformément distribuées comme on peut le voir sur la figure 5.17. Cet effet, cependant, est beaucoup plus prononcé pour les surfaces en forme de coupe où le bleu foncé et le rouge foncé sont relativement plus clairs. Cela peut être compris en remarquant que les orbitales Al- p_z étaient déjà présentes dans la bande π anti-liante avant le plissement contrairement à la bande inter-couches où elles étaient complètement interdites, et dès que la bande π anti-liante a rejoint la bande inter-couche, une partie des orbitales Al- p_z a été déplacée vers la bande intercalaire entraînée par les anti-croisements forts.

A ce point, on peut reconnaître l'émergence d'une image cohérente et claire reliant les propriétés structurales, électroniques et supraconductrices du présent composé, qui peuvent être décrites comme suit. L'hypothèse acceptée suggérée par l'expérience est que SrAlGe adopte la structure plane 1H. Cependant, en raison des contraintes de symétrie de la

configuration plane, sa structure électronique montre une tendance substantielle vers un abaissement de symétrie conduit par une distorsion de type Peierls produisant une cellule unitaire doublée 2H avec un plissement des couches AlGe dans lesquelles les orbitales Al- p_z seraient les orbitales principalement affectées. Cette tendance apparaît comme des instabilités dans le spectre des phonons 1H et comme un fort couplage du mode de plissement, en particulier avec les orbitales Al- p_z . Avec cette propriété, le mode de plissement devient le contributeur principal dans la constante de couplage électron-phonon et donc dans la détermination de la température critique de supraconduction.

Il faut enfin signaler une possibilité de réconcilier l'image actuelle suggérée par le calcul avec l'expérience. Pour cela, remarquons d'abord que la structure pliée 2H précédente n'est qu'une des deux configurations possibles strictement équivalentes avec la même énergie totale. La seconde peut être obtenue en déplaçant chaque atome de Ge et d'Al, qui ont été déplacés dans une direction z donnée dans la première configuration plissée, dans la direction z inverse lorsqu'ils laissent la configuration plane. De cette façon, l'énergie de la configuration plane représentera un point de selle entre les deux minimums correspondant aux deux configurations 2H et on obtient une double courbe d'énergie bien formée. La structure plane représente une barrière d'énergie qui n'est que d'environ 7 meV entre les deux structures 2H. En changeant la température sur le système aura une certaine énergie vibratoire et il aura une certaine probabilité de passer d'une configuration 2H à l'autre. Le taux de saut augmentera avec la température et à température ambiante, le système atteindra 25 meV , ce qui est largement au-dessus de la barrière énergétique de 7 meV et du point de vue expérimental, nous n'observerons que la configuration moyenne qui est la structure plane 1H. Plus précisément, le système subira éventuellement une transition de phase déplacée [67] à une certaine température avant la température ambiante, de la structure pliée à la structure plane. Cela suggère également que le mode plissement A'_1 sera fortement anharmonique ce qui rendra l'approche harmonique discutable.

5.5 Conclusion

Le travail de ce chapitre est une contribution à l'étude des propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de *Debye* de composé ternaire intermétallique *SrAlGe* et de ses constituants *Sr*, *Al* et *Ge*. Dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées PAW avec les approximations du gradient généralisé (GGA) et de la densité locale (LDA). En outre, les

propriétés dynamiques de composé ternaire sont calculées dans le cadre du traitement perturbatif de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DPFT).

Dans un premier temps, nous avons testé la qualité de l'ensemble de données atomiques générées à travers l'étude des propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de Debye des éléments purs Sr, Al et Ge qui constituent le composé étudié. Nous avons constaté que les résultats de l'étude de ces propriétés sont en meilleur accord avec l'expérimental et les autres données de la littérature. Ainsi, nous avons pu compter sur nos données atomiques générées avec le code ATOMPAW dans ce qui suit pour le présent travail.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et la température de *Debye* ainsi que les propriétés dynamiques et supraconductrices du composé SrAlGe. Nous avons trouvé que le composé SrAlGe est plus stable énergétiquement dans la structure 1H SrPtSb, la structure reportée expérimentalement. La structure 2H ScAuSi est trouvée dégénérée avec la structure SrPtSb. Ce composé a la même stabilité mécanique dans ces deux structures.

Concernant les propriétés dynamiques, nous avons montré que la configuration plane 1H SrPtSb du composé SrAlGe était dynamiquement instable et ne correspond donc pas à un véritable minimum d'énergie. L'analyse de l'instabilité à partir du spectre de phonons révèle le véritable minimum qui correspond à une cellule unitaire doublée 2H avec un empilement spécifique des couches AlGe en nid d'abeille. Il représente une configuration stable avec des fréquences de phonons positives dans toute la zone de Brillouin. Elle permet de reproduire précisément la température de transition supraconductrice expérimentale avec la formule de McMillan, ce qui valide l'hypothèse de supraconductivité à médiation phononique. Nous avons montré comment un mode de plissement doux était identifié comme le contributeur principal à la constante de couplage électron-phonon λ . Avec une valeur de $\lambda = 0.83$, le composé peut être considéré comme un supraconducteur à couplage intermédiaire et est très similaire à cet égard au composé *CaAlSi*.

Références bibliographiques

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani et J. Akimitsu. *Nature*, 410(6824) : 63–64, 2001.
- [2] J. M. An et W. E. Pickett. *Phy. Rev. Lett.*, 86 (19) : 4366–4369, 2001.
- [3] I. I. Mazin et V.P. Antropov. *Physica C*, 385(1-2) : 49-65 , 2003.
- [4] P.C. Canfield et G.W. Crabtree. *Physics Today*, 56 : 34, 2003.
- [5] J.W. Quilty, S. Lee, A. Yamamoto et S. Tajima. *Phys. Rev. Lett.*, 88(8) : 087001, 2002.
- [6] M. Imai, E. Abe, J. Ye, K. Nishida, T. Kimura, K. Honma, H. Abe et H. Kitazawa. *Phys. Rev. Lett.*, 87 : 077003, 2001.
- [7] R. Meng, B. Lorenz, Y. Wang, J. Cmaidalka, Y. Sun, Y. Xue, J. Meen et C. Chu. *Physica C*, 382(1) : 113–116, 2002.
- [8] M. J. Evans, Y. Wu, V.F. Kranak, N. Newman, A. Reller, F.J. Garcia-Garcia et U. H^aussermann. *Phys. Rev.*, B 80 : 064514, 2009.
- [9] Y. Nishikubo, K. Kudo et M. Nohara. *J. Phys. Soc. Jpn*, 80 : 055002, 2011.
- [10] S. J. Youn, M. H. Fischer, S. H. Rhim, M. Sigrist et D. F. Agterberg. *Phy. Rev. B*, 85(22) : 220505, 2012.
- [11] K. Kudo, Y. Saito, T. Takeuchi, S.-y. Ayukawa, T. Kawamata, S. Nakamura, Y. Koike et M. Nohara. *J. Phys. Soc. Jpn*, 87(6) : 063702, 2018.
- [12] I.I. Mazin et D.A. Papaconstantopoulos. *Phys. Rev. B*, 69(18) : 180512, 2004.
- [13] M. Giantomassi, L. Boeri et G.B. Bachelet. *Phys. Rev. B*, 72 : 224512, 2005.
- [14] S. Kuroiwa, A. Q. R. Baron, T. Muranaka, R. Heid, K.-P. Bohnen et J. Akimitsu. *Phys. Rev. B*, 77 : 140503, 2008.
- [15] R. Heid, K. P. Bohnen, B. Renker, P. Adelmann, T. Wolf, D. Ernst et H. Schober. *J. Low Temp. Phys.*, 147 : 375–386, 2007.
- [16] C. Parlak. *Comp. Mater. sci.*, 93 : 201–205, 2014.
- [17] W. Kohn et L. Sham. *Phy. Rev.*, 140 : A1133–A1138, 1965.
- [18] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phy. Rev.*, 136 : B864-B871, 1964.
- [19] X. Gonze, G. M. Rignanese, M. Verstraete, J. M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J. Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. Hamann et D. C. Allan. *Z. Kristallogr*, 220 : 220: 558-562, 2005.
- [20] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet et J. W. Zwanziger. *Comput Phys Comm*, 180 : 2582-2615, 2009.

- [21] H. J. Monkhorst et J. D. Pack. Phys. Rev. B, 13 : 5188–5192, 1976.
- [22] N. Marzari. Ab-initio molecular dynamics for metallic systems. PhD dissertation, University of Cambridge, 1996.
- [23] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery. Numerical recipes the art of scientific computing. Cambridge University Press, third édition, 2007.
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari et R.M. Wentzcovitch. J. Phys. Condens. Matt., 21 : 395502, 2009.
- [25] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A.O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu et S. Baroni. J. Phys. Condens. Matt., 29(46) : 46590, 2017.
- [26] M. Fuchs et M. Scheffler. Comput Phys Comm, 119(1) : 67–98, 1999.
- [27] N. Troullier et J.L. Martins. Phys. Rev. B, 43 : 1993–2006, 1991.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. Phy. Rev. Lett., 77 : 3865, 1996.
- [29] M. Methfessel et A.T. Paxton. Phys. Rev. B, 40 : 3616–3621, 1989.
- [30] K. Momma et F. Izumi. J. Appl. Cryst., 44 : 1272–1276, 2011.
- [31] M. Kawamura. Comput Phys Comm, 239 : 197–203, 2019.
- [32] <http://www.chemicool.com/>.
- [33] P. Villars. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals, 1985.
- [34] Andres Garay, Michael E. Williams, Gerardo Trapaga et Raymundo Arroyave. J Alloy compd, 484 : 822-831, 2009.
- [35] Webelements, <http://www.webelements.com/strontium/crystal-structure.html>, 2008.
- [36] M. S. Anderson, C.A. Swenson et D.T. Peterson. Phys. Rev. B, 41 : 3329–3338, 1990.
- [37] C. Kittel. Introduction to solid state physics. John Wiley, seventh édition, 2004.
- [38] E. Ann. Mattsson, Rickard Armiento, Joachim Paier, G. Kresse, John M. Wills, and Thomas R. Mattsson, J. Chem. Phys., 128 : 084714, 2008.
- [39] Y. Juan et F. Kaxiras. Phy. Rev. B, 48:14944, 1993.

- [40] K. HUANG, R. Q. HAN. Solid state physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1985.
- [41] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber et J. G. Ángyán. J. Chem. Phys., 124 : 154709, 2006; J. Chem. Phys., 125 : 249901, 2006.
- [42] J. Heyd et G. E. Scuseria. J. Chem. Phys., 121 : 1187, 2004.
- [43] J. D. Cox, D. D. Wagman, et V. A. Medvedev. CODATA Key Values for Thermodynamics (Hemisphere, New York), 1989.
- [44] H. Boudierba, Y. Djaballah, A. Belgacem-Bouzida et R. Beddiaf. Physica B, 406 : 2601–2609, 2011.
- [45] J.-H. Choi, K.-D. Na, S.-C. Lee et C. S. Hwang. Thin Solid Films, 518(22) : 6373–6377, 2010.
- [46] C. Filippi, D. J. Singh, C. J. Umrigar. Phys. Rev. B, 50:14947, 1994.
- [47] H. Boudierba, Y. Djaballah, A. Belgacem-Bouzida et R. Beddiaf. Intermetallics, 28 : 108–119, 2012.
- [48] A. Stroppa, G. Kresse et A. Continenza. Phys. Rev. B, 83:085201, 2011.
- [49] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebgue, J. Paier, O. A. Vydrov et J. G. ngyn. Phys. Rev. B, 79 : 155107, 2009.
- [50] L. G. Jr. Hector, J. F. Herbst, W. Wolf, P. Saxe et G. Kresse. Phys. Rev. B, 76 : 014121, 2007.
- [51] The ELK FP-LAPW code.
- [52] Y. Ouyang, F. Liu, H. Chen, X. Tao, Y. Du et Y. He. Phys. B: Condens Matter, 406(19) : 3681–3686, 2011.
- [53] G. Simmons et H. Wang. Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook, 2^{ed} ed. (MIT Press, Cambridge, MA), 1971.
- [54] U. Buchenau, M. Heiroth, H. R. Schober, J. Evers et G. Oehlinger. Phys. Rev. B, 30 : 3502, 1984.
- [55] Jr. K. A. Gschneidner, Solid State Phys., 16 : 275, 1964.
- [56] L. Weixue Li et Tzuchiang Wang, J. Phys.: Condens. Matter, 10 : 9889–9904, 1998.
- [57] W. Zhu, Y. Chen, A. Mao, J. Du et G. Jiang. Comput. Mater. Sci., 177 : 109587, 2020.
- [58] G. N. Kamm et G. A. Alers. J. Appl. Phys., 35 : 327, 1964.
- [59] M. Chinmulgund, R. B. Inturi et J. A. Barnard. Thin Solid Films, 270 : 260–263, 1995.
- [60] C. Comte et J. von Stebut. Surf. Coat. Technol., 154 : 42–48, 2002.
- [61] S. Q. Wang et H. Q. Ye. J. Phys.: Condens. Matter, 15 : 5307–5314, 2003.
- [62] W. Martienssen et H. Warlimont. Springer handbook of condensed matter and materials data. Springer, 2005.
- [63] S. K. Kor, P. K. Mishra, et S. K. Pandey. J. Appl. Phys., 45(3) : 1482–1483, 1974.

- [64] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, in: Y.S. Touloukian, C.Y. Ho (Eds.), Vol.12 of TPRC Series on Thermophysical Properties of Matter, Plenum Press, New York, 1975.
- [65] M. M. Wu, L. Wen, B. Y. Tang, L. M. Peng et W. J. Ding. J. Alloys Compd., 506 : 412, 2010.
- [66] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London 65, 349, 1952.
- [67] M.T. Dove, Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials, OXFORD University press, 2002.
- [68] R. D. Hoffmann et R. Pöttgen. Z. Kristallogr., 216 :127–145, 2001.
- [69] M. L. Fornasini, A. Iandelli et M. Pani. J. Alloys Comps., 187 : 243–247, 1992.
- [70] G. Q. Huang, L. F. Chen, M. Liu et D. Y. Xing. Phys. Rev. B, 69 : 064509, 2004.
- [71] G. Q. Huang, L. F. Chen, M. Liu et D.Y. Xing. Phys. Rev. B, 71(17) : 172506, 2005.
- [72] K.-P. Bohnen, R. Heid et B. Renker. Phys. Rev. Lett., 86(25) : 5771–5774, 2001.
- [73] B. Lorenz, J. Lenzi, J. Cmaidalka, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue et C.W. Chu. Phys. C: Supercond. Appl., 383 : 191-196, 2002.
- [74] S. J. Youn et A.J. Freeman. Phys. C: Supercond. Appl., 476 : 54–58, 2012.
- [75] P. R. Wallace. Phys. Rev., 71 : 622–634, 1947.
- [76] C. Zheng et R. Hoffmann. Inorg. Chem., 28(6) : 1074–1080, 1989.
- [77] R. Peierls et O. U. Press. Quantum Theory of Solids, in: International series of monographs on physics, Clarendon Press, 1955.
- [78] S. Kuroiwa, A. Nakashima, S. Miyahara, N. Furukawa et J. Akimitsu. J. Phys. Soc. Japan, 76(11) : 113705, 2007.

Ré-investigation de la stabilité structurale du composé supraconducteur BaAlGe

Sommaire

6.1 Introduction	112
6.2 Etude des éléments purs	113
6.2.1 Propriétés structurales	114
6.2.2 Propriétés élastiques	116
6.2.3 Température de Debye	117
6.3 Etude de la stabilité structurale du composé BaAlGe	118
6.3.1 Propriétés structurales	118
6.3.2 Propriétés élastiques	124
6.3.3 Température de Debye	128
6.4 Conclusion	129

6.1 Introduction

La découverte de la supraconductivité à une température de 39 K dans le composé binaire MgB₂ qui adopte la structure AlB₂ a suscité un intérêt particulier pour cette structure. En effet, par la suite, plusieurs composés avec cette structure ont montré une supraconductivité à des températures supérieures à 2 K. Certains composés, comme les disilicides qui ont des températures de transitions parmi les plus élevées, subissent des transitions de phases multiples vers diverses structures sous l'effet de la pression et/ou de la température. Sous l'effet du changement de ces conditions thermodynamiques, les propriétés physiques des composés évoluent et changent parfois très fortement. Cela laisse apparaître un intérêt de deux points de vue différents : le premier est technologique, car il est important de maîtriser les conditions thermodynamiques pour obtenir le comportement souhaitable du matériau. Le

second est fondamental, car il est très intéressant de comprendre la relation entre les mécanismes physiques responsables du changement d'une propriété et l'effet qu'ils produisent.

Alors que les composés binaires proches de la structure AlB₂ ont été étudiés abondamment, il en est tout autrement pour les composés ternaires. Dans le présent chapitre on entreprend l'étude de composé ternaire qui adopte une structure dérivant de la famille AlB₂, c'est le composé *BaAlGe*. Récemment, Evans et al. ont rapporté que ce composé est un supraconducteur à faible température critique $T_c = 6.3K$ [1], et l'étude de premier principe de la structure de bande détaillée a été mentionnée par Youn et al [2]. Shein et al. [3] ont mentionné que le facteur dominant sur les propriétés supraconductrices SC de cette famille de composés est la forte densité des états d de *Ba* au niveau de Fermi. On ré-investigue, à une pression et température nulles, les propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de *Debye* afin d'atteindre la structure dans laquelle ce composé est plus stable. Avant l'investigation citée précédemment, on fait des tests pour évaluer la qualité des pseudo-potentiels générées à travers l'étude de quelques propriétés des éléments purs de composé BaAlGe. Cette étude est basée sur les calculs ab-initio en utilisant les mêmes critères de la section précédente c.-à-d. la méthode PAW implémentée dans le code ABINIT et en utilisant les approximations LDA et GGA.

6.2 Etude des éléments purs

Dans le cadre de la vérification de la fiabilité de l'ensemble de nos données atomiques générées, on essaye d'étudier quelques propriétés des éléments purs du composé supraconducteur BaAlGe à étudier. Ce composé est constitué de trois éléments purs Ba, Al et Ge. Les deux derniers éléments sont étudiés dans le chapitre précédent de sorte que le composé ternaire SrAlGe est constitué d'eux même. Alors, l'étude qui nous concerne dans le présent chapitre est de Ba.

Avant décrire le composé supraconducteur à étudier, il faut s'intéresser brièvement aux éléments purs qui le constitue, d'une part, sur deux grandeurs physiques ; la densité et la masse, qui conditionnent le calcul de la température de *Debye*, d'autre part, sur deux grandeurs atomiques ; le numéro et le rayon atomiques, qui conditionnent respectivement la génération des données atomiques (cf. ch.3) et la compréhension du comportement de certains grandeurs physiques. Les valeurs de ces paramètres sont rappelées pour les éléments qui nous intéressent dans les tableaux 5.1 et 6.1.

TAB 6.1 - Quelques propriétés physico-chimiques et informations générales relatives à l'élément pur baryum.

Informations générales			
Symbole chimique	Etat ordinaire		Classification
Ba	solide(paramagnétique)		métal alcalino-terreux
Propriétés physiques			
Densité (<i>g/cm</i> ³) à 20C ^o ^a		Masse (<i>g</i>)	
3.59		2.2803683 × 10 ⁻²²	
Propriétés atomiques ^a			
Numéro atomique		Rayon atomique (<i>Pm</i>) cal	
56		215	
Structure cristalline stable à température ambiante ^b			
Structure Cristalline	Groupe d'espace	symbole de Pearson	Strukturbericht Designation
CC	Im3m	cI2	A2

^a Ref [4].^b Ref [5].

6.2.1 Propriétés structurales

Les paramètres de réseau , les volumes, l'énergie totale et les modules de compressibilité à l'équilibre ainsi que l'énergie de cohésion calculés pour Ba par la LDA et la GGA sont comparés aux valeurs expérimentales et théoriques correspondants dans le tableau 6.2.

TAB 6.2 - Comparaison de paramètre de réseau a_0 , volume d'équilibre V_0 , l'énergie totale E_{tot} et celle de cohésion E_{coh} et module de compressibilité B_0 calculés pour le baryum dans la structure cubique centré (cc), avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Le champ «err» est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.

	$a_0(\text{\AA})$	$V_0(\text{\AA}^3)$	$E_0(eV)$	$E_{coh}(eV)$	$B_0(GPa)$
LDA	4.767, 4.76 ^a , 4.758 ^e , 4.323 ⁱ	54.16, 53.9 ^a , 53.86 ^h	-706.9521, -703.3762 ⁱ	2.24	10.67, 10 ^h
err(%)	-4.91	-14.01		17.89	14.73
GGA	5.021, 5.025 ^b	63.31, 62.0 ^a	-702.8472	1.88	8.74
err(%)	0.159	0.51		-1.05	-6.02
Exp	5.013 ^j	62.99 ^j		1.90 ^{f,g}	9.30 ^e

^a VASP Ref [6].^b VASP Ref [7].^e Ref [8].^f Ref [9].^g Ref [7].^h CASTEP avec USPP de Venderbilt, Ref [10].ⁱ CASTEP avec USPP de Venderbilt, Ref [11].^j Ref [12].

Il est communément admis que le comportement LDA surestime l'énergie de cohésion ce qui rend probablement la sous-estimation des paramètres de réseau par rapport aux paramètres expérimentaux. Cela s'est vérifié ici. L'énergie de cohésion du baryum est surestimée de près de 17.89%. Le paramètre de réseau et le volume sont sous-estimé de près de 4.9% et de 14.01% respectivement.

La tendance générale de la GGA est de surestimer les volumes d'équilibre, particulièrement les paramètres de réseau. Ce comportement se vérifie ici avec un volume et paramètre de réseau de 0.51% et 0.159% respectivement. Cela donne une énergie de cohésion sous-estimée par 1.05%.

Comparés aux résultats de la LDA, la GGA fournit un meilleur accord avec l'expérience.

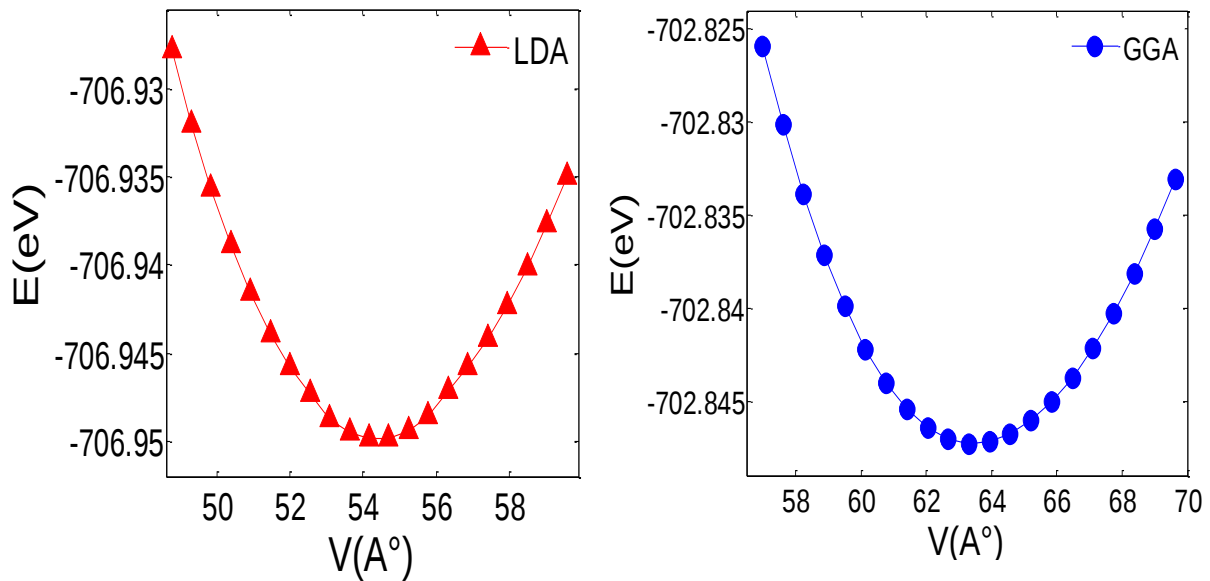


FIG. 6.1 - Variation de l'énergie totale de Ba en fonction de la dilatation du volume de la maille.

Il est possible de déduire les propriétés à l'équilibre de l'élément pur étudié par ajustement des données $E(V)$ à l'équation d'état de Birch-Murnaghan du 3^{ème} ordre donnée par la formule (5.3). Le tracé de courbe $E(V)$ pour Ba est montré dans la figure 6.1. Les volumes à l'équilibre sont $54.37\text{\AA}^3$ et $63.45\text{\AA}^3$ pour la LDA et la GGA respectivement, en meilleur accord avec les volumes obtenus par l'optimisation géométrique où l'écart est inférieur à 0.4%. Le module de compressibilité est surestimé par 14.73% et sous-estimé par 6.02% pour la LDA et la GGA respectivement, en accord avec la tendance générale par ces deux approximations.

6.2.2 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques monocristallines, C_{ij} , calculées pour le baryum pur sont énumérées dans le tableau 6.3 avec d'autres prédictions théoriques et données expérimentales disponibles. Chaque C_{ij} a été calculée au volume d'équilibre théorique.

Les estimations de *Voigt-Reuss-Hill* du module de compressibilité B_{VRH} , de cisaillement G_{VRH} , d'Young E_{VRH} et le rapport de *Poisson* σ pour le matériau polycristallin peuvent être obtenus à partir des constantes élastiques monocristallines calculées en utilisant les formules (4.29 - 4.38). Le tableau 6.3 résume également ces quantités ainsi qu'une sélection de résultats expérimentaux et d'autres théoriques.

TAB 6.3 - Les constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), et le rapport de Poisson (σ) calculés du baryum pure comparés aux valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les valeurs de modules élastiques sont évaluées par la technique de Voigt-Reuss-Hill. Le champ «err» est l'erreur des résultats calculés par rapport à l'expérience.

	C_{ij}			B_{VRH}	G_{VRH}	E	σ
	C_{11}	C_{12}	C_{44}				
LDA	17.66, 13.8 ^a	11, 8.8 ^a	12.39, 11.8 ^a	13.22, 10 ^a	7, 6 ^a	17.84, 16 ^a	0.27
err(%)	40.15	0.9	30.42	10.16	40	37.23	
GGA	11.88, 11.9 ^a	7.32, 7.5 ^a	10.45, 10.3 ^a	8.84, 9 ^a	5.73, 6 ^a	14.13, 14 ^a	0.23
err(%)	-5.71	-34.05	10	-26.33	14.6	8.69	
Exp	12.6 ^b	11.1 ^b	9.5 ^b	12 ^b	5 ^c	13 ^c	

^a VASP avec PAW, Ref [6].

^b Ref [13].

^c Ref [14].

Les constantes de rigidité C_{ij} du baryum pur obtenues par la LDA dépassent les valeurs GGA correspondantes en raison du comportement surliant de la LDA. Exception : la constante C_{44} est surestimée non systématiquement dans la limite GGA. Toutes ces constantes pour la phase cubique sont positives et vont satisfaire les critères généralisés pour les cristaux mécaniquement stables [15] donnés par les formules (4.23 - 4.25).

La constante C_{11} obtenue par la GGA et celle de C_{12} obtenue par la LDA sont plus proches de l'expérience. Les exceptions notables sont les constantes C_{11} et C_{44} obtenues par la LDA qui sont plus loin des valeurs expérimentales rapportées. Les modules élastiques polycristallins G_{VRH} et E_{VRH} de la LDA sont proches des valeurs expérimentales polycristallines correspondantes que celles de la GGA. Par contre, le module de compressibilité B_{VRH} obtenu

par la GGA est proche de l'expérience que celui obtenu par la LDA, tandis que B_{VRH} obtenu par la GGA est en bon accord avec B_0 (cf. tab 6.1 colonne 6), le module de compressibilité obtenu par lissage de la courbe $E(V)$ en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan du 3^{ème} ordre, où l'écart est de l'ordre de 1.13%.

En raison du caractère de liaison, Ba est moins résistant aux déformations longitudinales et de cisaillement que le métal alcalino-terreux Sr, ses constantes de rigidité C_{ij} calculées par la LDA et la GGA sont toutes nettement petites que celles de Sr comme le montre les tableaux 5.2. et 6.2 (cf tab 5.2 lignes 2, 3 et tab 6.2 lignes 1, 3). Il est intéressant de noter que seul la constante C_{44} de Ba dépasse celui de Sr pour la GGA, une observation qui est trouvée dans la référence [16]. Il en va de même pour les modules polycristallins B_{VRH} , G_{VRH} , E_{VRH} et σ . Les valeurs GGA/LDA de chacun d'entre eux diminuent de façon monotone de Sr à Ba en suivant les tendances expérimentales notées aussi dans les tableaux 5.2 et 6.2 (cf tab 5.2 ligne 6 et tab 6.2 ligne 5) pour les modules monocristallins et polycristallins.

6.2.3 Température de Debye

La densité ρ , les vitesses longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne du son v_m et la température de Debye Θ_D sont calculées par les formules (4.75 - 4.79) pour l'élément pur Ba. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 6.4 avec ceux théoriques et expérimentaux dans la littérature pour comparaison. Les vitesses du son longitudinale et transversale sont évaluées expérimentalement en disposant des constantes élastiques expérimentales à très bas-

TAB 6.4 - Densité (ρ en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour le baryum pur, calculés à 0 GPa.

Paramètres	ρ	v_l	v_t	v_m	Θ_D
LDA	4.21	3129.05	1289.46	1459.21	112.35, 129 ^a
err(%)	16.29	5.24	9.71	9.52	15.82
GGA	3.61	2966.11	1259.86	1423.21	106.08, 123 ^a
err(%)	-0.27	-0.23	7.12	6.82	9.36
Exp	3.62 ^c	2973.17 ^d	1175.25 ^d	1332.31 ^d	97 ^b

^a Ref [6].

^b Ref [14].

^c Notons que cette valeur est calculée en utilisant la formule (4.79) avec V_{exp} tiré de la référence [11].

^d Ces valeurs sont obtenues en prenant les valeurs expérimentales des constantes élastiques comme valeurs de référence (cf. tab 6.3) et en utilisant les formules (4.76 - 4.78).

ses température. On peut voir que la vitesse du son et la température debye calculées par la LDA et la GGA pour Ba correspondent très bien à celles mesurées dans les expériences, ce qui suggère que la méthode utilisée pour estimer les propriétés élastiques par des calculs de premier principe a un haut degré de précision.

Globalement, nos résultats précédents concernent les propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de *Debye* et relatifs aux éléments purs Ba, Al et Ge sont en bonne concordance avec les résultats théoriques et ceux expérimentaux. Cela montre la validité du schéma d'optimisation et du pseudo-potentiels générés qu'ils devient, par la suite, possible d'optimiser un matériau plutôt important comme celui le composé supraconducteur BaAlGe.

6.3 Etude de la stabilité structurale du composé BaAlGe

Après avoir évalué la qualité de pseudo-potentiels générés à travers différentes propriétés des éléments purs, dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des quelques propriétés telles que les propriétés structurales, élastiques ainsi que la température de *Debye*. Cette étude a pour but de mieux atteindre la structure dans laquelle le composé ternaire BaAlGe est plus stable.

6.3.1 Propriétés structurales

Le composé supraconducteur BaAlGe est synthétisé et structurellement caractérisé par Evans et al. [1], il se cristallise à la pression nulle dans la structure hexagonale SrPtSb de groupe d'espace $P\bar{6}m2$ (No.187) comme le montre la figure 6.2. Pour mener les calculs des propriétés physiques de ce matériau, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. Nous avons choisi, dans le cadre de cette thèse, de considérer cette dernière valeur, ce qui permet une cohérence interne des calculs.

De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Pour étudier la stabilité structurale de ce composé ainsi que la prédiction des transitions de phase possibles, on a considéré sept structures candidates.

Par conséquent, l'énergie totale est calculée pour différentes valeurs du volume de ce composé dans la structure tétragonale ThSi₂, orthorhombique TiNiSi et cinq structures hexagonales de type SrPtSb, LiCaGe (SG $P6_3mc$, No.186), NdPtSb (SG $P6_3mc$, No.186),

Ni_2In et ScAuSi . Les équations d'états $E(V)$ à 0 K sont obtenues en imposant des déformations par pas successifs pour atteindre une déformation maximale de l'ordre de $\pm 10\%$, et parfois plus, du volume à l'équilibre. Dans la plupart des cas, cet intervalle est subdivisé de sorte à obtenir dix points, des fois on rajoute d'autres points surtout dans le domaine de la compression. Pour chaque point, les deux degrés de liberté interne et externe de la structure sont complètement relaxés à volume constant. L'ensemble des points ainsi obtenus sont alors "fittés" à une forme analytique correspondant à l'équation d'état de Birch-Murnaghan au troisième ordre donnée par formule (5.3) en utilisant l'utilitaire EOS implémenté dans le code ELK [17].

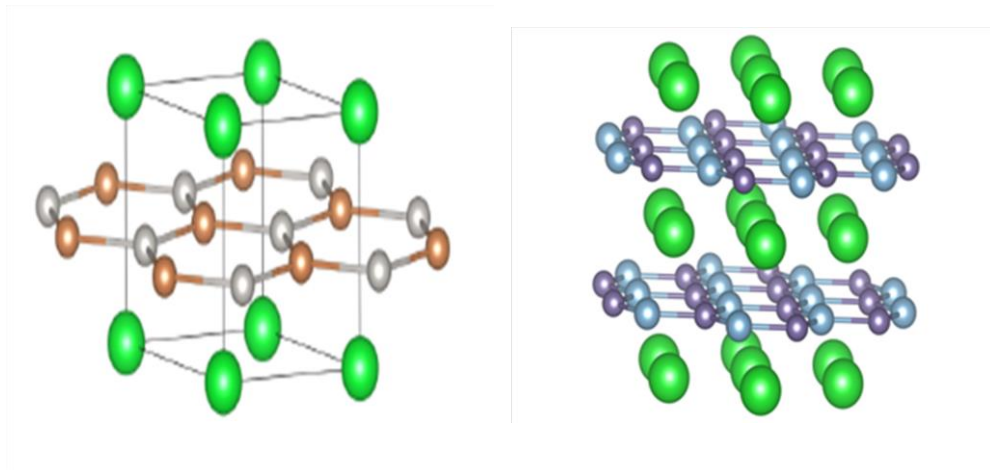


FIG. 6.2 — Structures cristallines hexagonales (a) la structure SrPtSb et (b) la structure Ni_2In .

Les équations d'états de notre composé obtenues sont représentées dans la figure 6.3 et la figure 6.4. Les résultats numériques relatifs aux phases ThSi_2 , TiNiSi et ScAuSi pour notre composé sont représentés dans le tableau 6.5. Malheureusement, il n'y a aucun résultat théorique ou expérimental concernant ces phases pour comparaison sauf que nos résultats nous permettent de conclure que ces phases sont énergétiquement défavorables et ne peuvent être la structure de l'état fondamentale du composé BaAlGe.

Le tableau 6.6 résume les paramètres d'équilibre du composé BaAlGe avec la structure SrPtSb , structure reportée expérimentale, accompagnés des résultats de Evans *et al.* [1] à titre de comparaison. Les mêmes paramètres sont également regroupés dans le même tableau avec la structure Ni_2In . Les structures LiCaGe et NdPtSb relaxent vers la structure Ni_2In . Nos résultats sont, pour la structure SrPtSb , acceptables en comparaison avec ceux de Evans *et al.* [1]. En effet, en prenant compte des tendances habituelles de la LDA et de la GGA qui sont bien évidentes dans notre étude, la LDA surestime l'énergie de cohésion ce qui donne une

sous-estimation des distances interatomiques et, donc, du paramètre de maille. Ce comportement se vérifie pour notre composé de sorte que les paramètres de maille a et c sont sous-estimés à près de 1.33 % et -2.13% respectivement.

La figure 6.5 montre la dépendance en volume des paramètres du réseau et du rapport c/a .

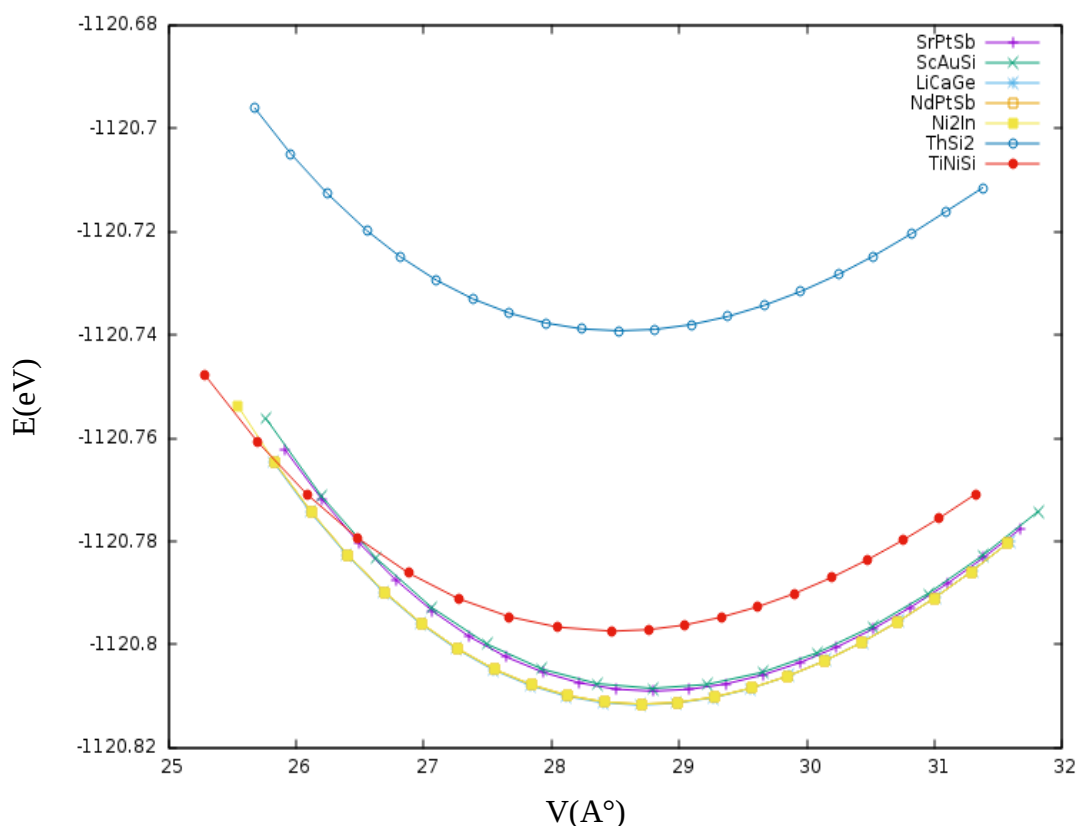


FIG. 6.3 - Equations d'états à 0 K des structures candidates pour le composé BaAlGe.

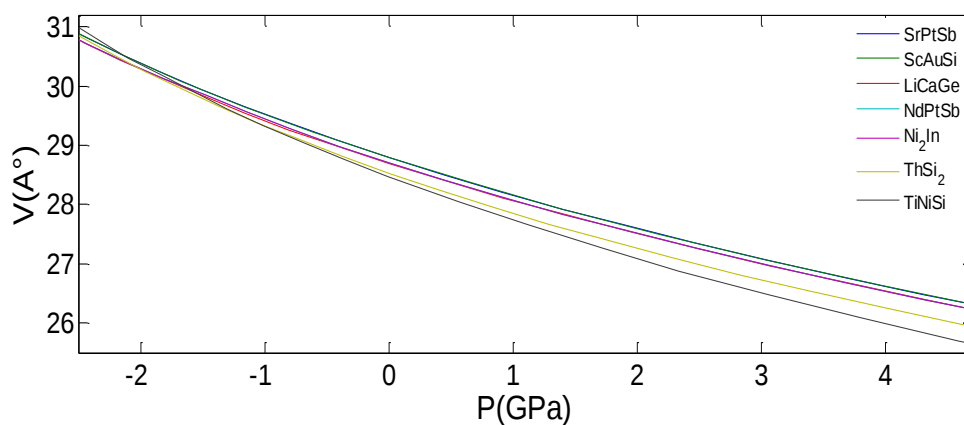


FIG. 6.4 - Le volume en fonction de la pression du composé BaAlGe avec les phases candidates.

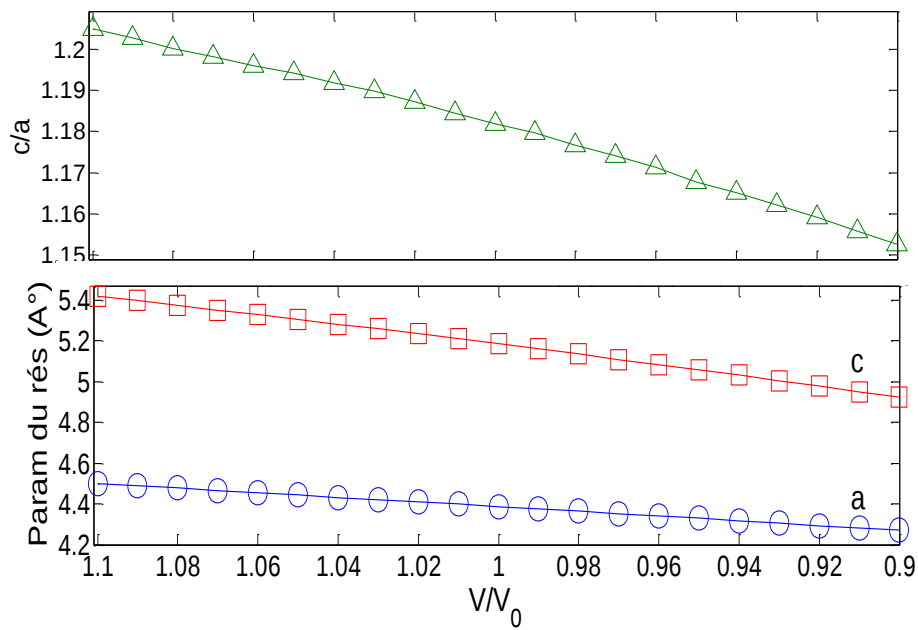


FIG 6.5 - Les paramètres du réseau a et c (en Å) et le rapport c/a du composé BaAlGe avec la structure SrPtSb en fonction de volume.

TAB 6.5 - Calculs LDA et GGA des paramètres d'équilibre ; Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), paramètres de maille (a et c en Å) le volume cellulaire unitaire (V en Å³), l'énergie totale (E_0 en eV/atom), module de compressibilité (B_0 en GPa) et sa première dérivée $\dot{B}_0$ par rapport à la pression, l'énergie de cohésion (E_{coh} en eV/atom) et l'enthalpie de formation (ΔH en eV/atom) pour le composé BaAlGe dans différentes phases candidates. La première et la deuxième ligne représentent respectivement les calculs LDA et GGA.

Structures	Paramètres d'équilibre								
	a_0	b_0	c_0	V_0	E_0	E_{coh}	H	B_0	$\dot{B}_0$
type de structure ThSi ₂									
Pearson symbole tI12	8.22	8.22	8.22	26.36	-1124.5859	-1.71	-0.45		
groupe d'espace I4 ₁ md	8.40	8.40	8.40	28.52	-1120.7392	-0.65	-0.41	38.42	5.16
No. 141									
type de structure TiNiSi									
Pearson symbole oP12	7.50	4.21	9.94	26.22	-1124.64328	-1.76	-0.51		
groupe d'espace Pnma	7.73	4.29	10.27	28.47	-1120.79741	-0.71	-0.46	35.65	4.08
No. 62									
type de structure ScAuSi									
Prototype AlB ₂	4.29		5.02	26.75	-1124.6520	-1.77	-0.52		
Pearson symbole hP6	4.38		5.18	28.79	-1120.8087	-1.72	-0.47	42.06	4.63
groupe d'espace P6 ₃ mm2									
No. 187									

On a susmentionné que la structure SrPtSb est la structure de l'état fondamental selon le travail de Evans et al. [1], mais il s'est avéré que la structure Ni₂In était appropriée énergétiquement de sorte que le composé BaAlGe est énergétiquement plus stable en elle que

dans la structure SrPtSb comme le montre la figure 6.3. Ce résultat est fiable où l'écart énergétique entre ces deux phases est de 2.50 meV (cf tab 6.6 ligne E_0) qui est hors de la marge d'erreur utilisée dans nos calculs ab initio.

TAB 6.6 - Paramètres structuraux d'équilibre (à 0GPa et 0K), paramètres de maille (a et c en Å) le volume cellulaire unitaire (V en Å³), l'énergie totale (E_0 en eV/atom), module de compressibilité (B_0 en GPa) et sa première dérivée $\dot{B}_0$ par rapport à la pression, l'énergie de cohésion (E_{coh} en eV/atom) et l'enthalpie de formation (ΔH en eV/atom) pour le composé BaAlGe avec la structure SrPtSb et celle Ni₂In en comparaison aux données de la littérature. Les erreurs relatives (%) des paramètres comparés aux résultats expérimentaux sont indiqués entre parenthèses.

Paramètres	Structure SrPtSb			Structure Ni ₂ In	
	LDA	GGA	Exp ^a	LDA	GGA
a	4.2931 (-1.33)	4.3859 (0.79)	4.3512	4.28	4.37
c	5.0304 (-2.13)	5.1835 (0.84)	5.1401	5.03	5.18
c/a	1.17 (-0.84)	1.18 (0.00)	1.18	1.17	1.18
V_0	80.29 (-4.73)	86.37 (2.47)	84.28	26.65	28.70
E_0	-1124.652	-1120.809	—	-1124.6579	-1120.8115
B_0	51.09	42.08	—	-50.98	41.98
$\dot{B}_0$	4.37	4.69	—	4.33	4.65
E_{coh}	-1.77	-1.71	—	-1.78	-1.72
ΔH	-0.520	-0.47	—	-0.522	-0.48
type de structure SrPtSb			type de structure Ni ₂ In		
prototype AlB ₂			Prototype AlB ₂		
Pearson symbole hp 6			Pearson symbole hp 6		
groupe d'espace $P\bar{6}m2$			groupe d'espace $P6_3/mmc$		
No. 187			No. 194		

^a Ref [1].

Pour une pression donnée, la structure la plus stable est celle qui a l'enthalpie la plus basse et la pression de transition est calculée au point où les deux phases ont la même enthalpie [18,19]. La stabilité relative des différents phases du composé BaAlGe peut être déduite à partir de la dépendance entre la pression et l'enthalpie comme démontré dans la figure 6.6. L'augmentation de la pression permet de combler l'écart énergétique entre la structure Ni₂In et SrPtSb et finit par stabiliser cette dernière. Si on augmente encore la pression on arrive à combler l'écart entre SrPtSb et TiNiSi. On obtient alors une séquence de transition stable induite par la pression qui est $Ni_2In \rightarrow SrPtSb \rightarrow TiNiSi$. L'écart énergétique entre la phase métastable ScAuSi et la phase stable SrPtSb est très faible (0.53 meV). Cependant, la disposition relative de leurs équations d'états montre qu'aucune transformation n'est possible en augmentant la pression. Ce résultat prédit que la structure ScAuSi est trouvée dégénérée de

la structure SrPtSb, la structure reportée expérimentalement. Si on considère la transition vers l'état métastable ScAuSi, on peut alors avoir la séquence $Ni_2In \rightarrow ScAuSi \rightarrow TiNiSi$. Enfin, on peut aussi évoquer la possibilité de la transition directe $Ni_2In \rightarrow TiNiSi$. Les pressions de transition statique de la phase B_1 à la phase B_2 , les volumes pour ces deux phases durant la transition et le volume relatif ainsi que les écarts énergétiques sont regroupés dans le tableau 6.7.

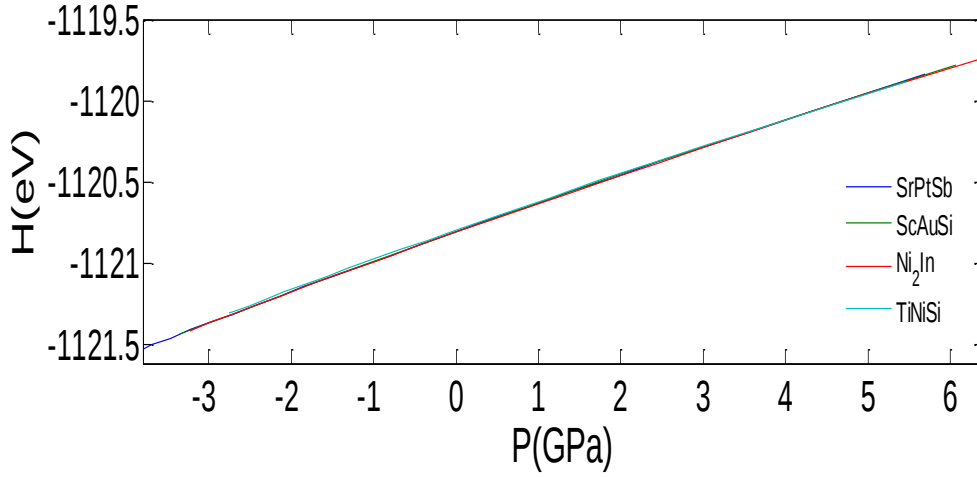


FIG. 6.6 - Enthalpie de formation en fonction de la pression pour les phases candidates du composé BaAlGe.

TAB 6.7 - Pressions de transition statiques (P_t en GPa), écarts énergétiques à l'équilibre (ΔE en meV) entre différentes structures et volumes à transition ($V_t(B_1), V_t(B_2)$ en $\text{\AA}^3$) ainsi que volumes relatifs ($-\Delta V/V_t(B_1)\%$) pour le composé BaAlGe.

Propriété	$Ni_2In \rightarrow SrPtSb$	$SrPtSb \rightarrow TiNiSi$	$Ni_2In \rightarrow ScAuSi$	$ScAuSi \rightarrow TiNiSi$	$Ni_2In \rightarrow TiNiSi$
P_t	4.53	3.86	5.61	3.70	5.30
$V_t(B_1)$	26.693	27.065	27.841	27.063	26.98
$V_t(B_2)$	26.777	26.481	27.927	26.481	26.48
$-\Delta V/V_t(B_1)$	0.31	2.15	0.31	2.15	1.84
ΔE	2.50	11.6	3.02	11.06	14.10

La stabilité structurale des cristaux est corrélée à leurs énergies de cohésion [20]. Cette dernière est définie comme la quantité d'énergie pour décomposer le composé en atomes isolés. Par conséquent, plus l'énergie cohésive est grande, plus la structure du cristal est stable [20]. L'énergie de cohésion du composé BaAlGe est calculée en réécrivant l'équation (5.4) sous la forme suivante :

$$E_{coh} = \frac{1}{N_{Ba} + N_{Al} + N_{Ge}} \left[E_{tot}^{BaAlGe} - (N_{Ba} E_{tot}^{Ba(atom)} + N_{Al} E_{tot}^{Al(atom)} + N_{Ge} E_{tot}^{Ge(atom)}) \right] \quad (6.4)$$

Les quantités E_{tot}^{BaAlGe} , $E_{tot}^{Ba(atom)}$ et N_{Ba} représentent l'énergie totale de la cellule primitive du composé BaAlGe, l'énergie totale de l'atome isolé de Ba et le nombre d'atomes de Ba dans la cellule primitive, respectivement. L'énergie E_{tot}^{BaAlGe} obtenue par la LDA et la GGA est représenté dans le tableau 6.6 et les énergies $E_{tot}^{Ba(atom)}$ obtenues aussi par la LDA et la GGA sont -706.9686 eV et -704.7090 eV respectivement. D'après le tableau 6.6, les énergies de cohésion de BaAlGe dans les structures SrPtSb et Ni_2In sont négatives ce qui indique que la formation de ce composé est favorable dans ces deux structures à partir de ses éléments constitutifs, mais elle l'est davantage dans la structure Ni_2In .

A 0K le critère de stabilité thermodynamique d'un composé est l'enthalpie de formation. Cette dernière une manière d'exprimer le bilan énergétique en passant de cristaux chacun dans sa structure stable (forces et contraintes nulles) et à un nombre d'atomes donné à un composé constitué de ces cristaux dans une nouvelle structure dont le nombre d'atomes englobe les nombres d'atomes de ses constituants. Lorsqu'on gagne l'énergie dans ce processus, le composé est plus stable comparé aux éléments d'origine dans leurs structures cristallines d'origine. Lorsqu'on perd de l'énergie le composé est alors instable. Pour le composé BaAlGe l'enthalpie de formation a été calculée en réécrivant l'expression (5.5) sous la forme [21] :

$$\Delta H = \frac{1}{N_{Ba} + N_{Al} + N_{Ge}} \left[E_{tot}^{BaAlGe} - (N_{Ba} E_{tot}^{Ba(solid)} + N_{Al} E_{tot}^{Al(solid)} + N_{Ge} E_{tot}^{Ge(solid)}) \right] \quad (6.5)$$

$E_{tot}^{Ba(solid)}$ étant l'énergie totale par atome de l'état solide de élément pur de Ba. Elle est listée dans le tableau 6.2. Comme le montre le tableau 6.6, le composé *BaAlGe* a des enthalpies de formation négatives pour les structures *SrPtSb* et *Ni₂In*, ce qui montre que le composé BaAlGe peut être formé stablement dans ces structures. En ce qui concerne la phase la plus stable, les résultats LDA et GGA nous permettent de prédire aussi que la phase *Ni₂In* est la plus stable.

De point de vue de la structure *SrPtSb*, d'une part, la formation de supraconducteur *SrAlGe* est plus favorable que celle du composé *BaAlGe* en ce sens que ses énergies de cohésion sont plus faibles que celles de *BaAlGe* en utilisant les approches LDA et GGA. D'autre part, la stabilité de *BaAlGe* n'est pas élevée en comparaison au composé *SrAlGe*, *SrAlGe* avec une énergie de formation négative plus importante est énergétiquement favorable.

Finalement, on a vu que le composé BaAlGe n'est pas plus stable énergétiquement dans la structure SrPtSb, la structure reportée expérimentalement et, donc, dans la section suivante on essaye d'investiguer la stabilité mécanique de ce composé dans cette structure ainsi que dans la structure Ni_2In , la structure énergétiquement favorable.

6.3.2 Propriétés élastiques

L'ensemble complet des constantes élastiques C_{ij} indépendantes du composé BaAlGe avec la structure SrPtSb, structure de l'état fondamental, ainsi qu'avec celle de Ni_2In , la structure énergétiquement favorable ; est calculé par la LDA et la GGA. Pour décrire complètement le comportement mécanique de notre matériau polycristallin on calcule également les module de compressibilité (rigidité) B et celui de cisaillement G . Dans le tableau 6.8 on présente les coefficients de rigidité et les valeurs de différents modules élastiques isotropes calculés dans l'approximation de *Voigt-Reuss-Hill* [22] pour le solide polycristallin en utilisant les formules (4.26 - 4.38). Sur le même tableau on présente aussi les indices de *Pugh*, l'indice anisotropique universel, le pourcentage d'anisotropie en compressibilité et en cisaillement et la compressibilité.

TAB 6.8 - Constantes de rigidité (C_{ij} , en GPa) et le module de compressibilité (B , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module d'Young (E , en GPa), le rapport de Poisson (σ), les indices de *Pugh* (G/B) et l'indice anisotropique universel (A^U), le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) et la compressibilité (β) calculés pour le composé BaAlGe avec la structure SrPtSb.

Param- Etres	BaAlGe				SrAlGe		SrAlSi
	Structure <i>SrPtSb</i>		Structure <i>Ni₂In</i>		Structure <i>SrPtSb</i>		Structure <i>SrPtSb</i>
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA ^a	GGA ^b	LDA ^a
C_{11}	119.37	100.80	120.24	103.97	139.4	115.45	142.9
C_{12}	32.44	24.02	34.32	25.33	48.3	37.21	49.6
C_{13}	26.67	20.41	25.11	18.83	22.7	19.28	24.0
C_{33}	76.69	66.08	78.30	67.26	73.8	63.65	74.8
C_{44}	39.91	32.79	39.45	32.28	42.2	34.24	42.9
C_{66}	43.46	38.39	42.96	39.32	45.9	39.12	47.0
B_V	54.11	44.15	54.20	44.57	60.0	49.56	61.7
B_R	51.48	42.28	51.44	42.37	54.6	44.24	56.1
B_{VRH}	52.795	43.215	52.82	43.47	57.3	46.9	58.9
G_V	40.26	34.32	39.98	34.32	43.4	36.1	44.2
G_R	40.49	33.94	39.29	34.17	42.4	35.04	43.1
G_{VRH}	40.845	34.13	39.635	34.245	42.9	35.57	43.7
E_{VRH}	97.41	81.05	95.11	81.36	102.9	85.17	105.0
σ	0.192	0.187	0.199	0.188	0.20	0.197	0.20
G/B	0.773	0.789	0.751	0.787	0.75	0.75	0.74
$A_B(\%)$	2.49	2.16	2.61	2.5	6.42 ^c	5.67	—
$A_G(\%)$	0.86	0.55	0.87	0.21	2.19 ^c	1.49	—
$A^U(\%)$	0.13	0.09	0.14	0.07	0.35 ^c	0.27	—
β	0.0189	0.0231	0.0189	0.0230	0.01745	0.02132	0.01697

^a Ref [23].

^{b,c} Nos calculs.

La discussion des résultats numériques dans cette section sera divisée en deux parties. La première partie, brève, est consacrée à la comparaison entre les structures $SrPtSb$ et Ni_2In dans le but de connaître la structure dans laquelle le composé $BaAlGe$ est mécaniquement plus stable. Les valeurs des constantes de rigidité pour les structures susmentionnées, obtenues par la LDA et la GGA, vérifient les conditions de stabilité mécanique de *Born* [24] comme exprimées par les relations (4.18 – 4.21), alors que le composé $BaAlGe$ est mécaniquement stable dans ces deux structures. En ce qui concerne la phase la plus stable, nous pouvons conclure que les résultats LDA et GGA prédisent la phase Ni_2In la plus stable où ses constantes de rigidité relatives sont importantes que celles de la structure $SrPtSb$.

Le présent travail est la première tentative de calcul des constantes élastiques C_{ij} de composé $BaAlGe$ avec la structure $SrPtSb$. Aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces quantités n'est rapportée dans la littérature. Pour comparer avec le présent résultat, la deuxième partie consacrée à donner les résultats des propriétés élastiques du composé iso-structurée, le composé $SrAlGe$, et ceux du matériau similaire $SrAlSi$ [23]. Les trois composés montrent une tendance très similaire pour les valeurs calculées, ils sont mécaniquement stable dans la structure hexagonale considérée où ses constantes de rigidité ont satisfait toutes les conditions de stabilité [24].

Le module de compressibilité est la mesure de la résistance au changement de volume. Les résultats obtenus par la LDA et la GGA nous permettent de conclure que les modules de compressibilité B_{VRH} calculés à partir des constantes de rigidité et ceux B_0 obtenus par l'ajustement de l'énergie totale à l'équation d'état de Birch-Murnaghan sont en bon accord. La Correspondance entre les valeurs de B_0 et B_{VRH} donne une idée générale concernant la fiabilité de calculs de C_{ij} . L'écart entre B_0 et B_{VRH} est de -3.22 % et -2.62% pour la LDA et la GGA respectivement qui peut être attribué à (i) les déterminations de C_{ij} sont dans une région entièrement élastique, tandis que les ajustements à l'équation d'état (EOS) ne le sont pas ; (ii) Dans les calculs de C_{ij} , la forme de la cellule est fixées et seuls les positions atomiques peuvent relaxer, tandis que dans l'ajustement à l'équation d'état (EOS) la forme de la cellule et les positions atomiques sont relaxés.

Le facteur de compressibilité est presque le même pour tous les composés comparés dans le tableau 6.4 où sa valeur est environ de 0.02. Cela implique que compressibilité de ces matériaux est minime.

Le module de cisaillement décrit la résistance d'un matériau au cisaillement. Les résultats obtenus par la LDA montrent que les trois composés présentés dans le tableau 6.8 ont presque

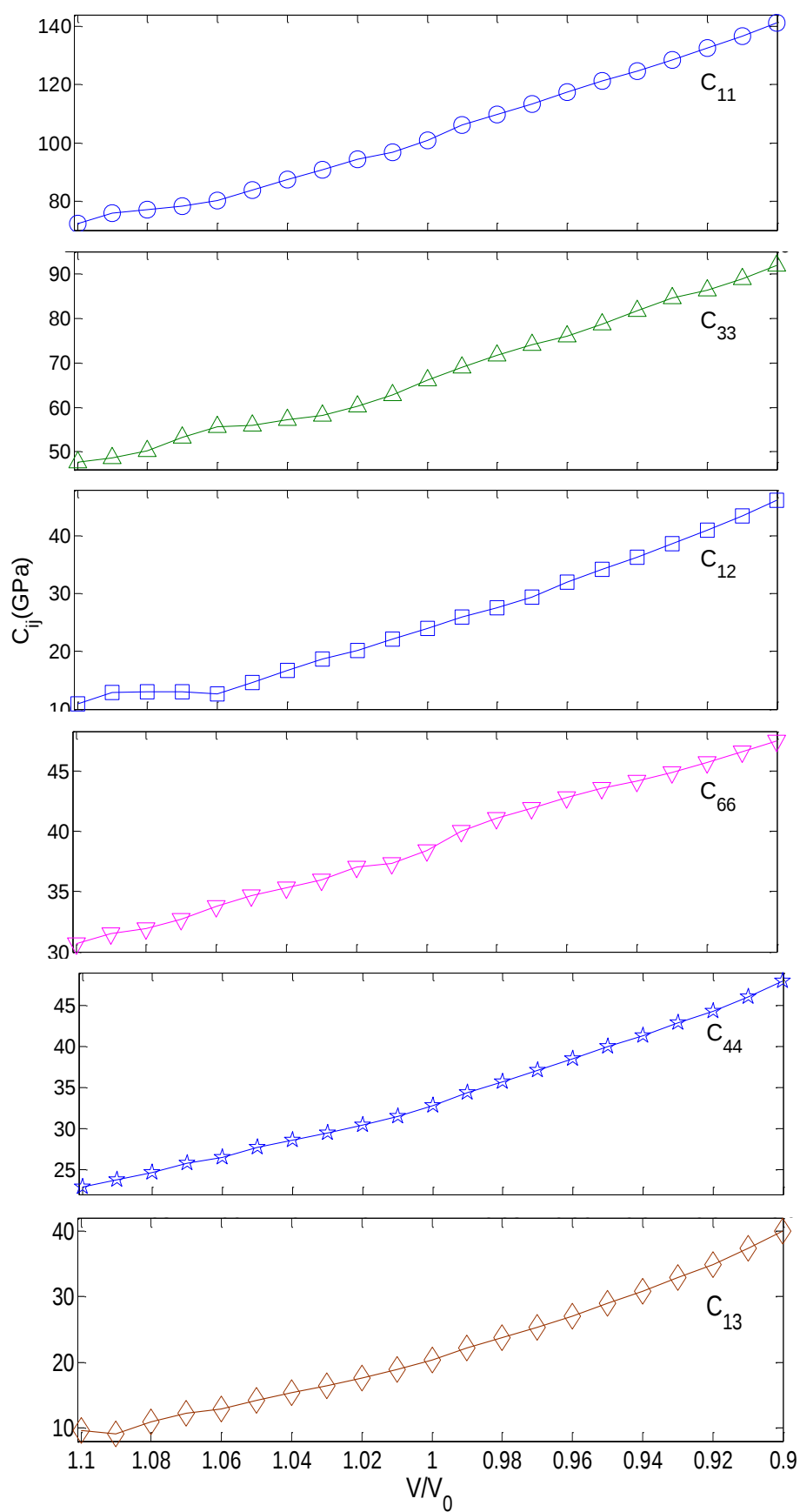


FIG. 6.7 - La dépendance du volume des composantes du tenseur élastique du composé BaAlGe.

les mêmes modules de cisaillement (G_{VRH} est autour de 41 GPa). Ceci suggère que ces composés résistent faiblement les déformations en cisaillement. Le module d'Young mesure la résistance d'un matériau aux tensions ou aux compressions uniaxiales. De même, ces composés ont des modules d'Young plus importants (supérieur à 50 GPa), et s'établissent à environ 100 GPa dans la limite LDA ce qui indique que ces composés présentent une rigidité plutôt importante. Notons toutefois qu'il existe une corrélation entre les différents modules d'élasticités, les composés qui ont un module de cisaillement plus important ayant également un module d'Young élevé.

Les valeurs du coefficient de Poisson calculées pour les trois composés sont inférieures à 0.25. Cela indique la présence d'un caractère covalent dans ces matériaux. Selon le critère de Pugh [25], ces composés doivent être classés comme matériaux fragiles. Alors que Frabrtsevich [26] a proposé l'utilisation du coefficient de Poisson σ pour une telle distinction, on a classé les composés avec $\sigma > 0.26$ comme ductiles et ceux ayant $\sigma < 0.26$ comme fragiles. Il est clair à partir du tableau 6.4 que les valeurs du coefficient de Poisson sont en bon accord avec l'estimation de B/G.

Les valeurs d'anisotropie, dans ses deux approches, du composé SrAlGe sont plus grandes comparées aux celles du composé BaAlGe ce qui implique que SrAlGe est plus anisotrope que BaAlGe. Cette différence est traduit par le fait que les approximations de Voigt, de Reuss et de Hill (VRH) peuvent donner des valeurs très proches de module de compressibilité pour BaAlGe que pour SrAlGe.

La dépendance en volume des constantes élastiques est représentée sur la figure 6.7. Comme on peut le voir sur la figure, toutes les composantes du tenseur élastique augmentent linéairement avec la compression du réseau pour Ba(AlGe). Il n'y a pas de différence entre la dépendance en volume des constantes élastiques de Ba(AlGe) et Sr(AlGe).

Il est clair que la PBE semble donner, pour nos composés étudiés dans ce travail, des valeurs de modules élastiques plus faibles que la LDA, ce qui est cohérent avec la tendance connue de la GGA à surestimer la longueur de liaisons et donc leur force.

6.3.3 Température de Debye

La vitesse du son et la température de Debye ainsi que la densité calculées pour le composé BaAlGe sont montrées dans le tableau 6.9. A notre connaissance, il n'y a aucun résultat théorique ou expérimental dans la littérature de ce composé pour comparaison. Pour cela, les valeurs des paramètres susmentionnés pour le composé iso-structural SrAlGe du tableau 5.8 sont incluses pour comparaison.

La température de *Debye* de composés MAlGe (M = Sr, Ba) diminue systématiquement dans la LDA et la GGA en descendant la colonne de Sr à Ba. Le strontium Sr est remplacé par le baryum Ba, la valeur de Θ_D diminue de 11.05% et 11.49% pour la LDA et la GGA respectivement. Dans cette formulation, la température de *Debye* est directement liée aux constantes élastiques via la vitesse moyenne des ondes élastiques, et la diminution de la vitesse des ondes élastiques entraîne la diminution de la température de *Debye*. A basse température, les excitations vibrationnelles proviennent uniquement de vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température, Θ_D détermine la fréquence des phonons et la chaleur spécifique. Nous pouvons conclure que la fréquence des phonons (et chaleur spécifique) est plus faible dans le composé BaAlGe que dans le composé SrAlGe. D'autre part, la nature covalente de ces composés est à l'origine de ses grandes températures de *Debye*.

TAB 6.9 - Densité (ρ en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t et v_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour les composés *BaAlGe* et *SrAlGe*, calculés à 0 GPa. L'erreur par rapport l'expérience est indiqué entre parenthèses.

Composés	ρ	v_l	v_t	v_m	Θ_D
SrAlGe					
LDA	4.36	5073.25	3115.03	3438.04	513.44
GGA	4.03	4837.98	2970.91	3278.86	476.86
BaAlGe					
LDA	4.91 (5.36%)	4673.77	2884.22	3181.32	456.69
GGA	4.55 (-2.36%)	4415.79	2738.81	3019.31	422.06
Exp	4.66 ^a				

^a Notons que cette valeur est calculée en utilisant la formule (4.79) avec V_{exp} tiré de la référence [1].

Malheureusement, pour autant que nous le sachions, il n'existe aucune donnée relative à ces propriétés dans la littérature pour ces composés, donc, nos valeurs calculées peuvent être considérées comme une prédiction de ces propriétés pour ces composés. Les futurs travaux expérimentaux permettront de comparer nos résultats calculés.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude purement théorique de calculs par la méthode ab-initio de la mécanique quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et de la densité locale (LDA) de quelques éléments purs tels que Ba, Al et Ge ainsi qu'un composé intermétallique qui se forme à partir de ces éléments purs. Cette étude a été effectuée en deux parties.

Dans la première partie, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques ainsi que la température de *Debye* des éléments purs afin d'évaluer la qualité des pseudo-potentiels générées. Ces propriétés sont très bien reproduites par la GGA qui s'est avérée être plus précise que la LDA. Alors, les pseudo-potentiels générées ont généralement une bonne qualité.

Les propriétés élastiques et la température de *Debye* nous permettent également de vérifier la fiabilité de la méthode de calcul des constantes de rigidité, la méthode contrainte-déformation (strain-stress method), en calculant les constantes de rigidité, et enfin, nous avons comparé aux résultats théoriques et particulièrement aux résultats expérimentaux de la littérature. Les résultats sont très probants, et nous motivent d'utiliser cette méthode.

Dans la deuxième partie, nous avons ré-investigué la stabilité du composé intermétallique BaAlGe à travers les propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de *Debye*. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans les points suivants :

- (i) Les paramètres structuraux à l'équilibre ; l'énergie totale, l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation montrent que la structure SrPtSb, structure reportée expérimentalement, n'est pas aussi stable énergétiquement. Une nouvelle structure est avérée, la structure Ni_2In (groupe d'espace *hp 6, No. 194*), et qui est énergétiquement favorable.
- (ii) Les propriétés élastiques démontrent également que le composé BaAlGe a presque la même stabilité mécanique dans ces deux structures.

En effet, la stabilité dynamique d'un matériau considéré dans une structure donnée nous permet de juger que ce matériau est stable dans cette structure quels que soient les différents types de stabilités (énergétique, mécanique, ...). Dans ce contexte, les résultats numériques relatifs aux propriétés susmentionnées sont insuffisants pour connaître si le composé BaAlGe est plus stable dans la structure SrPtSb. Alors, un recours à l'étude des propriétés dynamiques est obligatoire.

Références bibliographiques

- [1] M. J. Evans, Y. Wu, V. F. Kranak, N. Newman, A. Reller, F. J. Garcia-Garcia et U. H'aussermann. Phys. Rev. B, 80 : 064514, 2009.
- [2] S. Youn et A. Freeman. Phys. C: Superconduct. Appl., 476 : 54–58, 2012.
- [3] I. R. Shein, N. I. Medvedeva et A. L. Ivanovskii. J. Phys.: Cond. Matter, 15(33) : L541–L545, 2003.
- [4] <http://www.chemicool.com/>.
- [5] P. Villars. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals, 1985.
- [6] L. G. Jr. Hector, J. F. Herbst, W. Wolf, P. Saxe et G. Kresse. Phys. Rev. B, 76 : 014121, 2007.
- [7] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8th edition. Hoboken, Nd : John wiley sons, Inc, 2005.
- [8] J. Heyd et G. E. Scuseria. J. Chem. Phys., 121 : 1187, 2004.
- [9] W. B. Pearson. Experimental cohesive energies for pure components are available from <http://www.scescape.net/simwoods/elements>.
- [10] A. Kitano, K. Moriguchi, M. Yonemura, S. Munetoh, A. Shintani, H. Fukuoka, S. Yamanaka, E. Nishibori, M. Takata et Makoto Sakata. Phys. Rev. B, 64 : 045206, 2001.
- [11] Y. Imai et A. Watanabe. Intermetallics, 18(4) : 542–547, 2010.
- [12] R. G. Hirst, A. J. King et F. A. Kanda. J. Phys. Chem., 60 : 302, 1956.
- [13] U. Buchenau, M. Heiroth, H. R. Schober, J. Evers et G. Oehlinger. Phys. Rev. B, 30 : 3502, 1984.
- [14] Jr. K. A. Gschneidner. Solid State Phys., 16 : 275, 1964.
- [15] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot et D. Wolf. Phys. Rev. Lett., 71 : 4182, 1993.
- [16] S. Das et A. Sarkar. Pramana, 28 : 689, 1987.
- [17] [En ligne]. Available: <http://elk.sourceforge.net>.
- [18] G. Kalpana, B. Palanivel et M. Rajagopalan. Phys. Rev. B, 50 : 12318, 1994.
- [19] Y. Ma, A. Oganov, Z. Li, Y. Xie et J. Katakoski. Phys. Rev. Lett., 102 : 65501, 2009.
- [20] M. S. Suleiman et D. P. Joubert. Phys. Status Solidi B, 252 : 2840–2852, 2015.
- [21] M. M. Wu, L. Wen, B. Y. Tang, L. M. Peng et W. J. Ding. J. Alloys Compd., 506 : 412, 2010.
- [22] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London, 65 : 349, 1952.
- [23] C. Parlak. Comp. Mater. sci., 93 : 201–205, 2014.
- [24] S. F. Pugh. London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci., 45 : 823–843, 1954.
- [25] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, 1954.

- [26] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov et S. A. Bokuta. “Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook”, Naukova Dumka, Kiev, 1983.

CHAPITRE 7

Conclusion générale et perspectives

Les travaux, qui sont décrits dans cette thèse, ont consisté à mieux comprendre et analyser la stabilité structurale et le comportement supraconducteur des composés intermétalliques supraconducteurs $MA\text{AlGe}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$). Ils sont purement théoriques et réalisés par des calculs ab initio. Ces derniers ont été effectués par la méthode des projecteurs de l'onde augmentée PAW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT implémentée dans le code Abinit et la méthode de pseudo-potentiels à norme conservée de type de Troullier-Martins dans le cadre de la perturbation de la théorie de la fonctionnelle de densité PDFT avec le code Quantum Espresso. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et celle de la densité locale (LDA) avec la paramétrisation de Perdew-Wang des données de Ceperley et Alder.

Notre contribution débute à partir du troisième chapitre où le point de départ était la génération des données atomiques nécessaires pour nos calculs. Dans le même chapitre et afin de vérifier leurs fiabilités, nous avons calculé, comme un premier test, la dérivée logarithmique, $\log_l$, de la fonction d'onde de moment orbital l pour le problème atomique exact « tous électrons » et avec le pseudo-potential et le comparer au rayon PAW. Ce test montre que ces données atomiques générées ont une bonne qualité. Dans une première partie du chapitre cinq et six nous avons fait une étude des propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de Debye afin de, comme un deuxième test, vérifier aussi la qualité des pseudo-potentiels générés. Nous avons constaté que ces propriétés reproduites par la GGA sont en meilleur accord avec ceux déterminées par l'expérience comparativement à celles reproduites par la LDA.

Dans une deuxième partie des chapitres susmentionnés nous avons étudié les propriétés structurales et élastiques ainsi que la température de Debye des composés intermétalliques SrAlGe et BaAlGe . Les propriétés dynamiques et supraconductrices ne sont étudiées que pour le premier composé. Les résultats de ce travail concernant les composés SrAlGe et BaAlGe peuvent être résumés comme suit :

- (i) Ces composés sont les mieux décrits par la GGA par opposition à la LDA aussi bien énergétiquement que structuralement.
- (ii) Le composé BaAlGe n'est pas plus stable énergétiquement dans la structure SrPtSb, la structure reportée expérimentalement. Une nouvelle structure Ni₂In est avérée comme étant la plus stable pour ce composé. Ce composé a presque la même stabilité mécanique dans ces deux structures.
- (iii) Le composé SrAlGe est plus stable énergétiquement dans la structure SrPtSb. La structure ScAuSi est trouvée presque dégénérée avec la structure SrPtSb qui est la structure de l'état fondamental rapportée dans la littérature.
- (iv) La transition d'une phase candidate à l'autre pour chaque composé peut être par l'augmentation seulement de la pression qui n'est pas reportée expérimentalement.
- (v) Ces composés ont la même stabilité mécanique dans la structure *SrPtSb*.
- (vi) La GGA montre que la configuration plane 1H SrPtSb du composé SrAlGe est dynamiquement instable et prédit une nouvelle structure doublée 2H ScAuSi avec un empilement spécifique des couches AlGe en nid d'abeille comme étant stable dynamiquement à pression et température nulles.
- (vii) La GGA prouve également que le composé SrAlGe peut être considéré, avec la structure 2H ScAuSi, comme un supraconducteur à couplage intermédiaire et est très similaire à cet égard au composé CaAlSi.
- (viii) La stabilité structurale du composé BaAlGe est restée opaque comme ses propriétés dynamiques ne sont pas étudiées, ce qui nous empêche de reproduire les propriétés supraconductrices.

Ce travail reste un sujet très riche en perspectives, d'un point de vue de la structure *SrPtSb*, il serait intéressant d'étudier les propriétés dynamiques du composé BaAlGe ce qui permettra de connaître définitivement sa stabilité structurale. Afin de confirmer la structure de l'état fondamental de ce composé, on devrait faire une analyse détaillée des spectres de phonons. Si la stabilité est atteinte dans la structure concernée, il serait utile de faire une étude exacte de la structure électronique qui est cruciale pour l'étude de mécanisme de la supraconductivité SC. Sinon, on arrive au même cas du composé SrAlGe et nous serons obligés de faire une étude dans le but de montrer comment la structure SrPtSb, acceptée expérimentalement, est suggérée dynamiquement instable à 0 K.

Les propriétés thermodynamiques de ces composés intermétalliques seront ainsi prédictives pour les travaux de recherche dans le futur.

Concernant les propriétés structurales et supraconductrices, il serait utile de compléter ces travaux avec des composés supraconducteurs similaires. Parmi ceux qui ne sont pas étudiés qu'expérimentalement, comme les composés BaAlSn, BaGaSn et SrGaSn, et les autres qui ne sont pas étudiés expérimentalement et théoriquement, comme les composés CaAlGe, CaInSi, SrInSi, SrInGe et BaInSn.

Matrice dynamique

Considérons un cristal tridimensionnel construit par L cellules élémentaires composées chacune de n atomes. Ces derniers vibrent, sous l'effet de l'excitation thermique, autour d'une position d'équilibre. Les déplacements autour de cette position d'équilibre, dans l'approximation harmonique, sont faibles, l'énergie potentielle effective total du cristal peut être développée en série de *Taylor* comme :

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{kl\alpha} \sum_{\acute{k}\acute{l}\beta} \phi_{\alpha\beta}(kl; \acute{k}\acute{l}) u_{\alpha}(kl) u_{\beta}(\acute{k}\acute{l}) + \dots \quad (\text{A.1})$$

Les indices k et l réfèrent au $k^{\text{ième}}$ atome dans la $l^{\text{ième}}$ cellule, et $\alpha, \beta = (x, y, z)$. Les quantités $\phi_{\alpha\beta}(kl; \acute{k}\acute{l})$ sont les constantes des forces interatomiques¹ et sont données par [1] :

$$\phi_{\alpha\beta}(kl; \acute{k}\acute{l}) = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}(kl) \partial u_{\beta}(\acute{k}\acute{l})} \right|_0 \quad (\text{A.2})$$

où la deuxième dérivée est calculée à l'équilibre. Les constantes des forces définies par l'équation (A.2) ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal. A partir de $\phi_{\alpha\beta}$, nous définissons les éléments $D_{\alpha\beta}(k\acute{k}; q)$ de la matrice dynamique. La périodicité et la symétrie de réseau imposent plusieurs conditions aux $\phi_{\alpha\beta}$. En particulier, à cause de l'invariance de translation du cristal, les $\phi_{\alpha\beta}$ dépendant seulement de la différence $l - \acute{l}$ d'où

$$D_{\alpha\beta}(k\acute{k}; q) = (M_k M_{\acute{k}})^{-\frac{1}{2}} \exp\{iq[R(k) - R(\acute{k})]\} ; k, \acute{k} = 1, 2, \dots, n \\ \times \sum_l \phi_{\alpha\beta}(kl; \acute{k}0) \exp[iqR(l)] \quad (\text{A.3})$$

$R(kl)$, $R(k)$ et $R(l)$ sont les vecteurs de position dans le réseau, avec

$$R(kl) = R(l) + R(k) \quad (\text{A.4})$$

D'autre part, la matrice dynamique D de dimension $3n \times 3n$, avec les éléments $D_{\alpha\acute{\alpha}}(k\acute{k}; q)$ qui sont des fonctions du vecteur d'onde q dans la 1^{ère} zone de *Brillouin*, peut être réécrite

¹ Le sens physique de ces constantes est la force exercée, dans la direction α , sur l'atome (kl) qui apparaît quand l'atome $(\acute{k}\acute{l})$ est déplacé une distance dans la direction β par rapport à sa position d'équilibre, le temps tous les autres atomes sont fixés à leurs positions d'équilibre.

sous la forme;

$$D = M^{-1/2} D_0 M^{-1/2} \quad (\text{A.5})$$

M est une matrice diagonale $3n \times 3n$ avec les éléments diagonaux $M_1, M_1, M_1, \dots, M_n, M_n, M_n$ où M_k est la masse de $k^{\text{ième}}$ atome. D_0 est la part de la constante de force de la matrice dynamique, elle ne contient pas de n'importe quelles masses atomiques. D et D_0 sont des matrices hermétiques qui possèdent les propriétés suivantes :

$$D_{\alpha\beta}(kk', q) = D_{\alpha\beta}(k'k, q) \quad (\text{A.6})$$

$$D_{i,j}(q) = (D_{i,j}(q^*))^T \quad (\text{A.7})$$

$$D_{i,j}(-q) = D_{i,j}(q)^* \quad (\text{A.8})$$

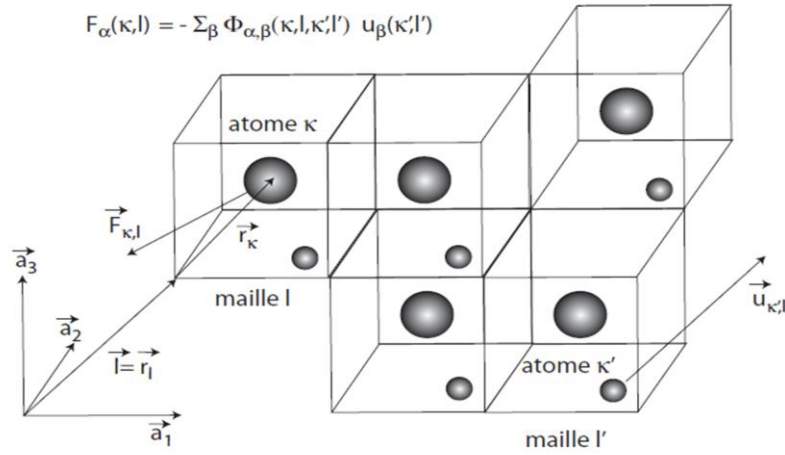


FIG. A.1 - Constantes de force schématisques pour un cristal de deux atomes ($k = 1,2$) dans la maille primitive. Lors du déplacement $\vec{u}(k, \vec{l})$ de l'atome k de la maille l , une force agit sur l'atome k de la maille l . Cette force peut se calculer à partir des constantes de force selon la formule indiquée dans la figure.

Cette hermiticité nous permet de choisir les vecteurs propres $u_{i,q}^m$ qui satisfont les relations d'orthonormalisation et de fermeture

$$\sum_i (u_{i,q}^m)^* u_{i,q}^n = \delta_{mn} \quad (\text{A.9})$$

$$\sum_m (u_{\alpha i,q})^* u_{\alpha j,q} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha} \quad (\text{A.10})$$

Les pulsations ω^2 , qui correspondent aux valeurs propres de la matrice dynamique, sont des solutions de

$$|D_{\alpha\beta}(k; q) - \omega^2 I_{\alpha\beta}(k\vec{k})| = 0 \quad (\text{A.11})$$

Où $|\cdot|$ dénote un déterminant et $I_{\alpha\beta}(k\hat{k})$ est la matrice d'unité $3n \times 3n$. Le problème aux valeurs propres dans l'équation (B.9) admet $3n$ solutions pour ω^2 dans chaque point q dans la 1^{ière} zone de *Brillouin* ; ces solutions seront notées par $\omega_m^2(q, s)$, où $m = 1, \dots, n$ et s est un indice qui référé aux branches longitudinale ou transversale, en plus des branches acoustiques ou optiques.

Le développement de l'énergie potentielle en termes des éléments de la matrice de constantes de force n'est pas seulement exigé à un réseau périodique, mais il est aussi applicable dans un solide avec des défauts cristallins.