

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY- SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

En PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

M<sup>r</sup> Tab Slimane

*Traitement classique et quantique des vibrations des solides  
(concept de phonon), cas du composé binaire AlAs*

Soutenu le 01/06/2015 devant la commission d'examen:

M <sup>r</sup> LASRI Boumediene	Professeur (U. Saïda)	Président
M <sup>r</sup> Ouahrani Tarik	Maître de Conférences (E P S T) Tlemcen	encadreur
M <sup>r</sup> Boudali A E K	Maître de Conférences (U. Saïda)	Co - encadreur
M <sup>r</sup> Djedid Ahmed	Maître de Conférences (U. Saïda)	Examineur
M <sup>lle</sup> Ben halima Nadia	Maître de Conférences (U. Saïda)	Examinatrice

---

Année Universitaire 2014 - 2015

# *Remerciements*

Par la grâce d'«Allah» le tout puissant, ce travail a pu sortir à la lumière.

Un grand remerciement à Monsieur T. Ouahrani maître de conférences pour avoir proposé ce sujet, dirigé mon travail et mis à ma disposition ses connaissances scientifiques et son temps précieux ainsi que l'intérêt et l'attention qu'il a apportés à ce mémoire.

Je remercie aussi Monsieur Boudali Aek Maître de Conférences pour m'avoir aidé à terminer ce travail

Il serait ingrat de ma part d'oublier Madame F .Labani, pour sa générosité, sa patience et sa serviabilité et pour ses qualités scientifiques de haut niveau, qui ont facilités la réalisation de ce projet.

Je remercie M<sup>r</sup> Lasri, Professeur à l'université Dr Tahar Moulay –Saida- , d'avoir accepté de présider le jury d'examen. Je remercie également M<sup>elle</sup> Nadia Benhalima et Mr Djedid maîtres assistants à l'université Dr Tahar Moulay –Saida- d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Je tiens à exprimer une profonde gratitude aux enseignants de la faculté. .Sans exception.

Enfin, j'exprime mes sincères remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## *Dédicaces*

Je dédie ce travail:

❖ A toute ma famille :

- Mon Père
- Ma mère
- Mes frères et sœurs
- Ma femme et mes enfants surtout la petite Safaa(2 ans).

❖ A tous mes enseignants du primaire à l'université.

❖ A tous mes amies, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment.

## Résumé

Ce travail est consacré à la promotion du modèle de l'étude des vibrations du réseau dans un solide cristallin. Nous avons utilisé deux approches classique et statistique pour présenter l'aspect théorique de ce phénomène. Aussi des calculs numériques dans l'approche classique et *ab initio* ont été effectués pour comprendre le spectre de dispersion des phonons sur différents systèmes. L'analyse comparative de notre étude sur un solide cubique via un code matlab écrit pour cette effet : montre que l'effet des forces de rappel des plus proches voisins est semblable à l'effet de la pression sur un solide. Le calcul des dispersions des phonons dans le composé AIAs sous pression, effectué dans le cadre du formalisme de la réponse linéaire via le code **abinit**, a permis d'identifier les instabilités dynamiques associées au "ramollissement" des modes acoustiques dans certaines parties de la zone de Brillouin, correspondant au pressentiment d'une transition de phase. Des commentaires ont été fournis décrivant cette transition de phase en langage de changement de liaisons chimiques et leur influence sur les modes de vibration du spectre de dispersion du AIAs.

## **Abstract**

This work is devoted to the promotion of the study of the of lattice vibrations model in a crystalline solid. We have used two approaches classical and statistical ones to present the theoretical aspect of this phenomenon. Also, numerical calculations in classical and ab initio way were performed to understand the phonon dispersion spectrum of different system. The comparative analysis of our study of a solid cubic via a matlab code was written. For this effect we show that the effect of the spring forces (electrostatic) of the nearest neighbors is similar to the effect of pressure on a solid. The calculation of the of the phonons dispersion in the AIAs compound under pressure is studied in the framework of the formalism of linear response via abinit code. We identified dynamic instabilities associated with the "softening" of acoustic modes in parts of the area Brillouin feeling corresponding to a phase transition. Comments were provided for analyzing in this phase transition in chemical bonds change language and their influences on the vibration modes of the AIAs dispersion spectrum.

## ملخص :

هذا العمل منجز لدراسة إهتزازات الشبكة داخل الجسم البلوري . لقد استخدمنا مقارنة كلاسيكية وإحصائية لتقديم الجانب النظري لهذه الظاهرة . كذلك قمنا بحسابات رقمية بالمقاربة الكلاسيكية وباستخدام برنامج ab initio لفهم طيف التفريق للفونون من أجل أنظمة مختلفة .

المقارنة التحليلية لدراستنا حول جسم صلب مكعب باستخدام برنامج matlab أعد لذلك : بينت أن أثر القوى الناتجة عن الذرات الأقرب جوارا مماثل لأثر الضغط على الجسم الصلب ، ولقد بين حساب تفريق الفونون في المركب AIAs تحت الضغط عدم إستقرار الأنماط البصرية في بعض الأجزاء في منطقة بريلوان الموافقة لتمثيل انتقال الطور.

عدة تعليقات قدمت لكتابة هذا الإنتقال الطوري بلغة تغيير الروابط الكيميائية و تأثيراتها على أنماط اهتزاز طيف التفريق للمركب AIAs

<b>Chapitre I</b>	
<b>I.1 Approche classique</b>	<b>02</b>
<b>I.2 Première zone de Brillouin</b>	<b>0</b>
<b>I.3 Cas de deux atomes par maille élémentaire</b>	<b>2</b>
<b>I.3 .1 Equations de mouvements et relations de dispersion</b>	<b>0</b>
<b>I.3 .2 Solutions au centre de zone (<math>k=0</math>)</b>	<b>5</b>
<b>I.3 .3 Solution pour <math>k&gt;0</math> :</b>	<b>0</b>
<b>I.4 .1 Quantification des modes de vibration</b>	<b>7</b>
<b>I.4 .2 Phonon dans un réseau 1D</b>	<b>0</b>
<b>I.4 .3 Phonon dans un réseau 3D</b>	<b>7</b>
<b>I.4.4 Comportement et propriétés des phonons, étude statistique</b>	<b>0</b>
<b>I.4 .5 Phonons acoustiques et phonons optiques</b>	<b>9</b>
<b>I.4 .6 Propriétés thermodynamiques</b>	<b>1</b>
<b>I.5 Capacité calorifique du réseau</b>	<b>0</b>
<b>I.5 .1 Distribution de Planck</b>	<b>1</b>
<b>I.5 .2 Énumération des modes normaux</b>	<b>4</b>
<b>I.5 .2 Densité de modes unidimensionnelle</b>	<b>1</b>
<b>I.5 .3 Densité de modes tridimensionnelle</b>	<b>7</b>
<b>I.5 .4 Modèle de Debye de la densité d'états</b>	<b>2</b>
<b>I.5 .4 Loi en <math>T^3</math> de Debye</b>	<b>1</b>
<b>I.5 .5 Formulation général de <math>D(\omega)</math> :</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre II</b>	
<b>II - Modélisation de la relation de dispersion des phonons</b>	<b>2</b>
<b>II.1 Chaîne linéaire monoatomique</b>	<b>3</b>
<b>II.2 Chaîne linéaire biatomique</b>	<b>2</b>
<b>II.2 Cubique simple</b>	<b>5</b>
<b>II.2 Premiers proche et seconds plus proches voisins</b>	<b>2</b>
<b>II.3 Cubique simple centré</b>	<b>6</b>
<b>II.4 Cubique à faces centrées</b>	<b>2</b>
	<b>7</b>
	<b>2</b>
	<b>8</b>
	<b>2</b>
	<b>9</b>

<b>Chapitre III</b>	<b>3</b>
<b>III.1-Propriétés des matériaux III-V</b>	<b>2</b>
<b>III.2-Structure cristalline du AIAs</b>	<b>3</b>
<b>III.3 Résultats et discussions</b>	<b>3</b>
<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>3</b>
	<b>5</b>
	<b>3</b>
	<b>7</b>
	<b>4</b>
	<b>1</b>
	<b>4</b>
	<b>1</b>
	<b>4</b>
	<b>1</b>
	<b>4</b>
	<b>4</b>
	<b>4</b>
	<b>5</b>
	<b>5</b>
	<b>0</b>
	<b>5</b>
	<b>2</b>
	<b>6</b>
	<b>0</b>
	<b>6</b>
	<b>2</b>
	<b>6</b>
	<b>4</b>
	<b>8</b>
	<b>2</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**



# A

aujourd'hui, la recherche fondamentale ne peut plus se passer des outils informatiques pour résoudre ses problèmes. En physique du solide, devant la complexité des systèmes à résoudre, les programmes de simulation sont devenus des outils indispensables, qui permettent de calculer rapidement les propriétés physiques dont nous avons besoin, et de prévoir les réactions des systèmes étudiés. Cela a apporté ces dernières années une accélération importante de la recherche en la matière, de la compréhension de la physique du solide et de l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes pour l'industrie.

Il est bien connu que dans une représentation linéaire du cristal, comme la raideur d'un ressort idéalisant la liaison chimique cation-anion, reste un paramètre plutôt obscur pour la communauté scientifique. Expérimentalement, on y a accès via la dynamique de réseau et plus précisément via la fréquence des phonons transverses optiques (TO) dans des expériences de diffusion Raman ou d'absorption infrarouge (IR). Généralement les spectroscopies optiques vibrationnelles sont utilisées comme moyens indirects de sonder les informations de nature structurale. La nature chimique peut se modifier lors d'une transition de phase, et la stabilité d'un composé peut être atteinte. La dynamique de réseau (*i.e.* aux phonons) qui constitue notre centre d'intérêt dans ce mémoire ; existe essentiellement sous deux types de méthodes expérimentales pour accéder aux

propriétés vibrationnelles d'un cristal. Pour une vue d'ensemble des relations de dispersion des phonons, il faut réaliser des mesures de diffusion inélastique de neutrons (INS) ou de rayons X (IXS), ce qui requiert un réacteur à neutrons dans le premier cas, et un synchrotron dans le second cas. On aura compris qu'il s'agit de dispositifs expérimentaux excessivement lourds, opérationnels à l'échelle nationale/internationale seulement, et souvent malaisés d'accès pour les petites équipes. Pour preuve, bien que depuis les années soixante les mesures des courbes de dispersion des phonons dans les semi-conducteurs usuels n'ont jamais été réalisés que sur des cristaux purs, jamais sur des alliages. Les choses se compliquent encore du fait que ces mesures nécessitent des monocristaux massifs de grande dimension ( $\sim 1 \text{ cm}^3$ ) qui ne sont plus réalisés que dans de rares équipes de nos jours, la préférence étant donnée aux systèmes épitaxiaux en vue de la réalisation des dispositifs.

Le point clé qui peut surmonter ces difficultés est de pouvoir faire des mesures théoriques sur ordinateur via des modèles phénoménologiques. Les méthodes faciles d'accès pour l'étude des propriétés vibrationnelles sont soit classique soit semi quantique. La présente étude se place dans le contexte de préparation d'un master 2 en physique des matériaux. Dans ce cadre nous allons essayer de donner les fondements de la théorie utilisée pour le calcul des phonons dans un solide. Pour cela une compréhension approfondie de la théorie et de l'outil de calcul est indispensable. Il est important de souligner que notre but ici n'est pas de faire une prédiction d'un composé quelconque mais de

familiarisé le lecteur de master à utiliser des théories du cursus des quatre années d'étude pour résoudre des problèmes plus complexes.

Le premier chapitre est un premier pas vers la prise en contact de la problématique, nous verrons dans cette partie que grâce à un simple modèle classique on peut accéder au monde des phonons, nous nous familiarisons aussi au modèle semi quantique de Debye ou nous verrons comment extraire les propriétés thermiques d'un solide. Le chapitre II se concentrera sur l'aspect analytique d'extraire des spectres de dispersions sur des exemples simples, nous verrons aussi qu'il est simple de modéliser ces équations en langage informatique comme matlab. Nous rentrerons aussi rentrent dans le vif du sujet c'est-à-dire le calcul par le modèle du premier principe de ces spectres par un code *ab initio*. Dans un troisième chapitre, on se focalisera sur l'étude *ab initio* des spectres de dispersion des phonons sur un composé test comme le AlAs : une étude systématique est menée sous l'effet d'une pression hydrostatique, et une analogie est mise au point avec le modèle classique étudié dans le chapitre algorithmique. Dans un ultime chapitre nous donnerons une conclusion et perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'étude des propriétés des phonons dans des systèmes plus complexes.



es ondes de vibration du réseau atomique, autrement appelées phonons, peuvent recouvrir de nombreuses géométries différentes. Pour aborder ces dernières, nous commencerons par l'étude de la chaîne linéaire d'atomes. Ceci permettra au lecteur de s'imaginer facilement ce qu'est un phonon et introduira la relation de dispersion, c'est à dire la relation qui existe entre la fréquence et le vecteur d'onde  $k$  de la vibration. Ensuite, avec l'examen de la chaîne diatomique, où pour une même longueur d'onde de phonon il existe plusieurs fréquences possibles, nous pourrions introduire les notions de *mode acoustique* et de *mode optique*. Enfin, le problème général d'un solide cristallin en 3 dimensions sera traité. On montrera que la résolution de la relation de dispersion passe par la détermination des vecteurs et valeurs propres des *matrices dynamiques* en chaque vecteur  $k$ .

En mécanique classique, l'énergie emmagasinée dans chacun de ses modes peut varier continument. En mécanique quantique, chacun de ces modes possède une énergie quantifiée  $E=(n + 1)h\nu$ , où  $n$  est un entier indiquant le nombre de phonons ;

Les modes ne peuvent acquérir ou céder de l'énergie que par La voix) désigne un

Quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin :lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence définie  $\nu$  cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie  $h\nu$ ,  $h$  étant la constante de Planck. Ce paquet est considéré comme une quasi-particule, à savoir une particule fictive appelée phonon. Le

Cristal alors réputé échanger des Phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie.

Le concept permet une analogie avec la lumière qui possède des propriétés Similaires elles manifestent tantôt comme une onde, tantôt comme un paquet d'énergie  $h\nu$  qui correspond à une particule élémentaire appelée photon.

Le phonon est une notion de mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde corpuscule :selon le contexte expérimental il peut se manifester soit comme une onde, soit comme un paquet élémentaire. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la

matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont

- La capacité calorifique, ou capacité à stocker la chaleur;
- La conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur;
- La conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant électrique;
- La capacité à propager le son.

La mécanique classique, qui ne prend en compte que l'accès vibratoire, n'est pas capable d'expliquer en totalité ces propriétés.

## **I.1 Approche classique**

Les atomes sont placés de manière très ordonnée dans un cristal. Ce sont les forces interatomiques qui leurs confèrent leur arrangement spécifique. Ces forces jouent les mêmes rôles que les ressorts dans un système "masse- ressort". Par conséquent, si on déplace légèrement un atome de sa position initiale et qu'on le relâche, il se mettra à osciller, comme un pendule. Etant donné que cet atome est relié aux autres par les forces électrostatiques qui agissent entre eux, les autres atomes du cristal se mettront eux aussi à vibrer, d'où le nom de vibration cristalline; Il y aura alors propagation d'une onde de déformation dans un solide.

L'étude des différents modes de propagation de ces ondes est un sujet complexe qui fait partie de la "physique de l'état solide". Certains de ces modes sont directement reliés à la propagation du son dans un solide. L'origine de ces vibrations peut être thermique (l'effet de la température) ou encore sous forme d'excitation électromagnétique (rayonnement infrarouge par exemple). Le phonon est une notion de la mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde corpuscule. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés des solides dont : La capacité calorifique ou capacité à échanger la chaleur ; La conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur ; La conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant ; La capacité à propager le son ; L'effet des vibrations du réseau sur l'interaction effective entre deux électrons d'un métal est à la base de la compréhension de la supraconductivité. Les vibrations du réseau peuvent jouer un rôle dans la réponse d'un solide en présence d'une radiation (X, visible, neutrons...);

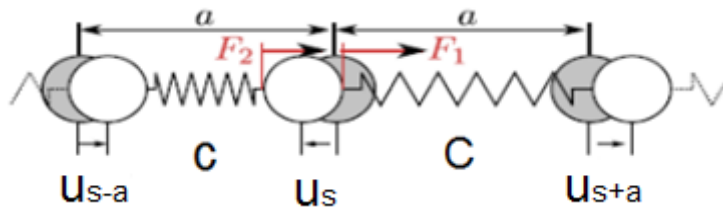


FIGURE I-1 : Représentation d'une chaîne linéaire d'atomes identiques dont les interactions sont modélisées par des ressorts de constante  $C$  entre chaque atome (modèle de constantes de forces aux premiers voisins). Les forces  $F_1$  et  $F_2$  sont utilisées pour l'équation (I-1)

Pour étudier les propriétés physiques des ondes du réseau cristallin, il est préférable de commencer par quelques cas simples. Parmi eux, le plus clair est celui de la *chaîne linéaire monoatomique*. Cet exemple est par ailleurs idéal pour introduire ce qu'est la *dispersion des phonons*. Ce système est une chaîne constituée d'atomes identiques et régulièrement espacés. Nous approximations l'interaction de ces atomes comme étant de type harmonique, c'est à-dire reliés entre eux par de simples ressorts dont la force de rappel est proportionnelle au déplacement, c'est-à-dire  $F = -C\Delta x$ , où  $\Delta x$  est le déplacement par rapport à la position d'équilibre. Dans ce cas, le potentiel est une parabole :  $E_{pot} = -\int F dx = C\Delta x^2/2$ . Ceci n'est pertinent que pour de petites oscillations autour du point d'équilibre (voir Fig.I-1). On appelle cette approximation *l'approximation harmonique*.

La question à se poser est maintenant : quelles sont les fréquences possibles pour ce système et à quels vecteurs d'onde sont-elles associées ? Posons  $u_s$  le déplacement par rapport à son point d'équilibre de l'atome de la cellule unitaire de vecteur  $s$ . Le vecteur  $\mathbf{a}$  permet de passer de la maille  $s$  à la maille voisine  $s+\mathbf{a}$ . Comme le système ne s'étale que sur une seule dimension, l'écriture vectorielle a par la suite été retirée. On appelle  $C$  la constante de raideur des ressorts, et  $M$  la masse d'un atome. En appliquant la loi de Newton sur l'atome positionné en  $s$ , on obtient :

$$M\ddot{u}_s = -C \overbrace{(u_s - u_{s+a})}^{F_1} - C \overbrace{(u_s - u_{s-a})}^{F_2} = -C(2u_s - u_{s+a} - u_{s-a}) \quad (I-1)$$

Essayons la solution qui dépend seulement du temps :

$$u_s(t) = u_s e^{-i\omega t} \rightarrow \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = -\omega^2 u_s e^{-i\omega t}$$

Donc :

$$-M\omega^2 u_s = -C(2u_s - u_{s+a} - u_{s-a}) \quad (\text{I-2})$$

Essayons la solution de la forme :

$$u_l = u e^{iKsa}$$

Remplaçant là dans l'équation de  $\omega$  en fonction de la constante C

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M u e^{iKsa} = C(u e^{iK(s+1)a} + u e^{iK(s-1)a} - 2u e^{iKs a})$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M u e^{iKsa} = C u e^{iKsa} (e^{iKa} + e^{-iKa} - 2)$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M = C(e^{iKa} + e^{-iKa} - 2)$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 M = C(2 \cos(ka) - 2)$$

$$\Leftrightarrow \omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos(ka))$$

On a :  $\cos(2\theta) = 1 - 2\sin^2(\theta)$       Alors  $\omega^2 = \frac{4C}{M} \left( \sin^2 \left( \frac{1}{2} ka \right) \right)$

d'où  $\omega(k) = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \left( \frac{1}{2} ka \right) \right|$  (I-3)

Puisque  $\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{M}}$ , on peut écrire :  $\omega(k) = 2 \omega_0 \left| \sin \left( \frac{1}{2} ka \right) \right|$

C'est la relation de dispersion. La représentation graphique de  $\omega$  en fonction de  $k$  est donnée par la figure I-2 suivante ( $\Omega_k$  se compose de demi-arches de sinuséide)

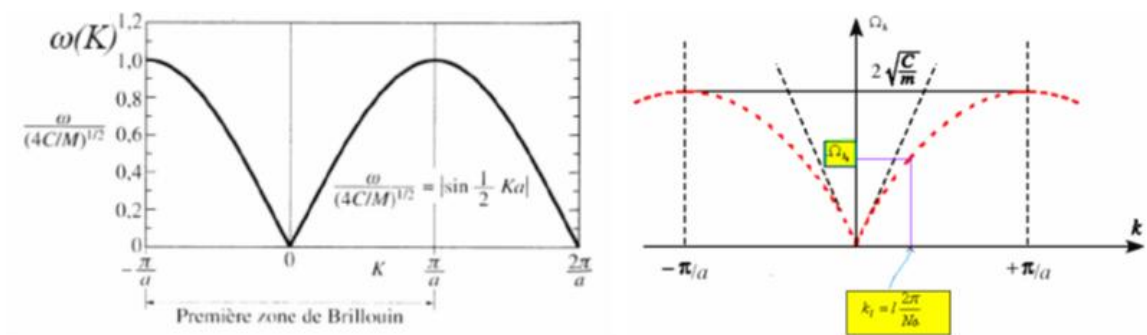


Figure I-2 représentation graphique de  $\omega$  en fonction de  $k$

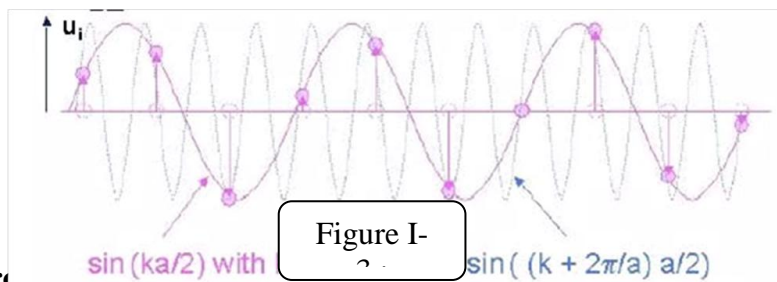
**Remarques :** L'onde se propage vers la droite comme vers la gauche, d'où le domaine de  $k$  à considérer peut être spécifié par :  $-\pi \leq ka \leq \pi$

Pour  $k = \pm \frac{\pi}{a}$   $\omega$  passe par une valeur maximal :  $\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{C}{M}}$

Le domaine de valeurs  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$  s'appelle la première zone de Brillouin du réseau linéaire. Les valeurs extrêmes de  $k$  dans cette zone sont :  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ , les valeurs de  $k$  en dehors de cette zone répètent précisément le même motif.

### I.2 Première zone de Brillouin :

Par translation, on a :  $u_s(t) = u_s e^{i(k + \frac{2\pi}{a})sa} = u_s e^{iksa} e^{(i\frac{2\pi}{a})sa} = u_s e^{iksa}$   
 $K$  et  $k + G$  correspondent à des déplacements équivalents, avec  $G = 2\pi/a$   
 $\Rightarrow \omega(k + G) = \omega(k)$



### Vitesse de groupe

Par définition, la vitesse de groupe est donnée par la relation :  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{4C}{M}}$$

Dans le cas d'une chaîne monoatomique et partir de la relation de dispersion on obtient:

$$v_g = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \cos\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (I-4)$$

Le développement limité de sinus au voisinage de  $k = 0$  donne :

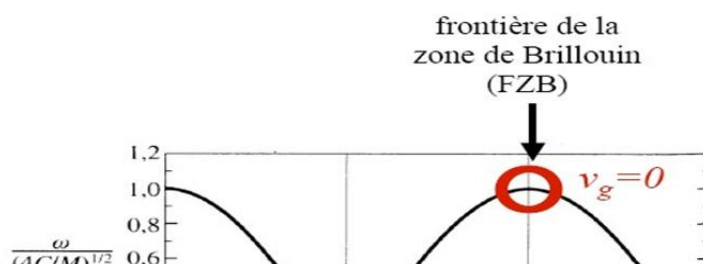
$$\sin(ka/2) \approx ka/2$$

Alors :  $\omega(k) = \sqrt{\frac{C}{M}} ka$

D'où  $\omega^2 = \left(\frac{C}{M} a^2\right) k^2$  et comme  $\omega(k) = v_g k$  alors  $v_g = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}}$

Sur la figure suivante, on donne la particularité de la vitesse de groupe

Rappel :

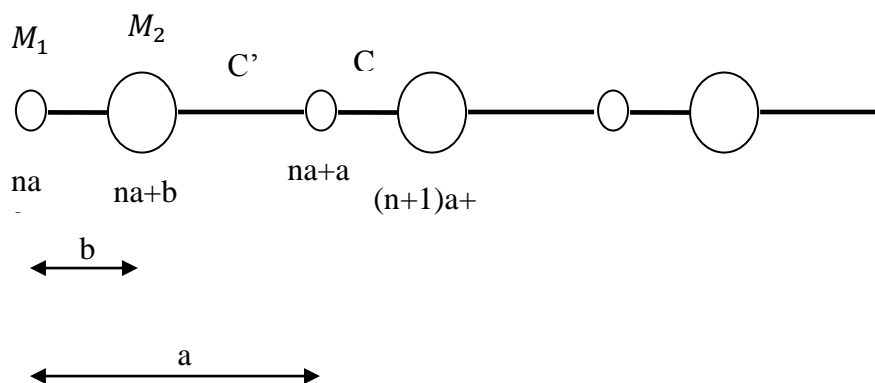




- Dans un milieu homogène, la propagation dans une direction donnée d'une onde monochromatique (ou sinusoïdale) se traduit par une simple translation de la sinusoïde à une vitesse appelée *vitesse de phase* ou *célérité*. Dans un milieu non dispersif, cette vitesse ne dépend pas de la fréquence. En superposant des ondes monochromatiques de diverses fréquences (ou pulsations), on obtient des ondes plus complexes (voir Analyse spectrale). Lorsque la vitesse de phase est indépendante de la fréquence, l'onde résultante subit aussi une translation globale de son profil, ceci sans déformation.
- Dans un milieu dispersif ou lorsque les directions de propagation sont diverses (en dimension supérieure à 1), les composantes respectives se dispersent. Dans ce cas, il est souvent possible d'identifier des paquets d'ondes (ou groupes d'ondes) se déplaçant à une *vitesse de groupe* différente des vitesses de phase des composantes.

### I.3 Cas de deux atomes par maille élémentaire :

Dans une chaîne de deux atomes les constantes  $C$  et  $C'$  de la force sont différents si la distance entre les deux atomes  $b \neq \frac{a}{2}$



#### I.3.1 Equations de mouvements et relations de dispersion :

Soit  $u_n(t)$  et  $v_n(t)$  les déplacements des atomes  $M_1$  et  $M_2$  par rapport à ces positions d'équilibre. Dans l'approximation harmonique on considère seulement les interactions entre les voisins les plus proches. L'énergie potentiel est donc exprimée par :

$$\Phi = |\Phi_0| + \frac{1}{2}C \sum_n (u_n - v_n)^2 + \frac{1}{2}C' \sum_n (u_n - v_{n-1})^2 \quad (\text{I-5})$$

L'équation classique du mouvement donnera donc deux équations :

$$M_1 \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -\frac{\partial \phi}{\partial u_n} = C(v_n - u_n) + C'(v_{n-1} - u_n) \quad (\text{I-6})$$

$$M_2 \frac{\partial^2 v_n}{\partial t^2} = -\frac{\partial \phi}{\partial v_n} = C(u_n - v_n) + C'(u_{n-1} - v_n) \quad (\text{I-7})$$

Nous allons chercher les solutions harmoniques  $u_n$  et  $v_n$  de la forme :

$$u(x, t) = e^{i(Kx - \omega t)}$$

$$v(x, t) = e^{i(Kx - \omega t)}$$

Avec :  $x = na$  pour l'atome 1, et  $x = na + b$  pour l'atome 2

Les deux atomes n'oscillent pas avec la même Amplitude ni la même phase donc :

$$u(t) = A_1 e^{i(Kna - \omega t)}$$

$$v(t) = A'_2 e^{i(K(na+b) - \omega t)}$$

Nous pouvons écrire

$$A'_2 e^{ib} = A_2$$

D'où  $v(t) = A_2 e^{i(Kna - \omega t)}$

Le système d'équations (I-6) et (I-7) donnent :

$$(C + C' - M_1 \omega^2)A_1 - (C + C' e^{-ika})A_2 = 0 \quad (\text{I-8})$$

Ce système accepte des solutions seulement si le déterminant est égal à Zéro

$$(C + C' - M_1 \omega^2)(C + C' - M_2 \omega^2) - (C + C' e^{-ika})(C + C' e^{-ika}) = 0$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - (C + C')(M_1 + M_2) \omega^2 + (C + C')^2 - (C + C' e^{ika})(C + C' e^{-ika}) = 0$$

En donne plus de simplification, on trouve

$$\omega^4 - \frac{(C + C')(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \omega^2 + \frac{(C + C')^2 - (C + C' e^{ika})(C + C' e^{-ika})}{M_1 M_2} = 0$$

$$\omega^4 - \frac{(C + C')(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \omega^2 + \frac{2CC'(1 - \cos ka)}{M_1 M_2} = 0 \quad (\text{I-9})$$

Introduisant la masse réduite  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

En obtient :

$$\omega^4 - \frac{(C + C')}{M} \omega^2 + \frac{2CC'(1 - \cos ka)}{M_1 M_2} = 0 \quad (\text{I-10})$$

Cette équation accepte deux solutions

$$(\omega_k^{(1)})^2 = \frac{(C+C')}{2M} - \sqrt{\left[\frac{C+C'}{2M}\right]^2 - \frac{4CC'}{M_1M_2} \sin^2 \frac{ka}{2}} \quad (\text{I-11})$$

$$(\omega_k^{(2)})^2 = \frac{(C+C')}{2M} + \sqrt{\left[\frac{C+C'}{2M}\right]^2 - \frac{4CC'}{M_1M_2} \sin^2 \frac{ka}{2}} \quad (\text{I-12})$$

Pour chacune des équations précédentes on obtient deux relations de dispersion  $\omega(k)$ , l'une correspond à la branche acoustique et l'autre à la branche optique.

### I.3.2 Solutions au centre de zone ( $k=0$ )

Pour  $k=0$  dans la relation (I-11) on aura  $\omega_0^{(1)} = 0$ .

Remplaçons  $\omega_0^{(1)}$  dans le système d'équations (I-8) nous trouvons  $A_1 = A_2$ .

Dans ce mode nous n'avons pas de vibration ( $\omega_0 = 0$ ) mais une translation.

Pour  $k=0$  dans la relation (I-12) on aura  $\omega_0^{(2)} = \sqrt{\frac{C+C'}{M}}$

Remplaçons  $\omega_0^{(2)}$  dans le système d'équations (I-8) nous trouvons :

$$M_1 A_1 + M_2 A_2 = 0$$

Les deux atomes vibrent en phase opposée autour de leurs positions stationnaires. Ce mode est appelé le mode de centre de la zone optique

### I.3.3 Solution pour $k > 0$ :

La dérivée de l'équation (I-10) donne :

$$2\omega^2 \frac{d(\omega^2)}{dk} - \frac{(C+C')}{M} \frac{d(\omega^2)}{dk} + \frac{2aCC'}{M_1M_2} \sin ka = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d(\omega^2)}{dk} = 2\omega \frac{d\omega}{dk} = \frac{\frac{aCC'}{M_1M_2} \sin ka}{\frac{C+C'}{2M} - \omega^2}$$

Donc :

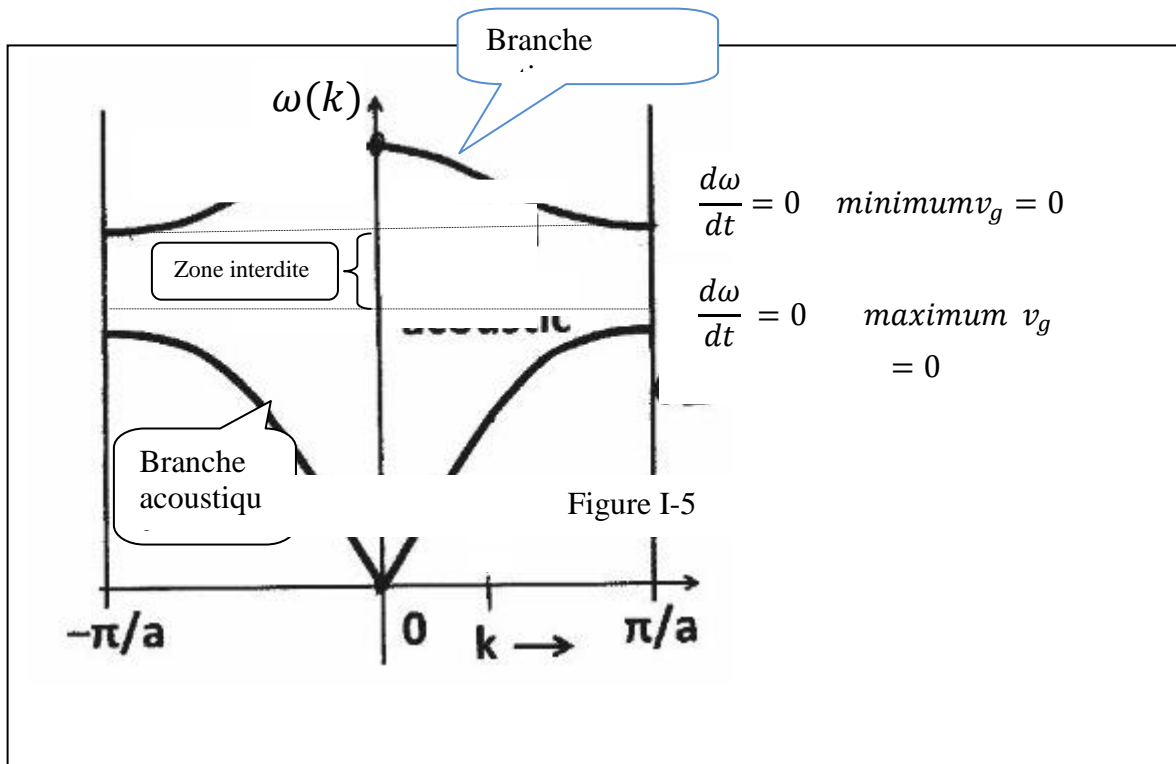
$$\frac{\omega}{k} \frac{d(\omega)}{dk} = v_\phi v_g \frac{a^2 CC'}{2M_1 M_2 \left(\frac{C+C'}{2M} - \omega^2\right)} \frac{\sin ka}{ka}, \quad v_\phi \text{ est la vitesse de phase du mouvement}$$

Mais  $\frac{(C+C')}{M}$  est la demi - somme de deux racines de l'équation (I-10) alors

$$\frac{C+C'}{2M} - (\omega_k^{(1)})^2 > 0 \quad \Rightarrow v_g > 0 \text{ et } \frac{C+C'}{2M} - (\omega_k^{(2)})^2 < 0 \quad \Rightarrow v_g < 0$$

$$A \quad \left. \begin{array}{l} \text{Dans les limites de la zone } (k = \pm \frac{\pi}{a}) \\ v_\phi^{(1)} \rightarrow \infty, v_g^{(1)} \rightarrow \infty \text{ Pour les deux branches (optique)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} v_\phi \neq 0 \\ v_g = 0 \end{array} \quad \text{Pour les deux branches}$$

$$\text{Mais } v_g^{(1)} \rightarrow v_\phi^{(1)} \rightarrow a \sqrt{\frac{CC'}{(C+C')(M_1+M_2)}} = v_l \quad v_l \text{ est la vitesse du son}$$



malgré les cristaux ioniques les vibrations « OPTIQUES » donnent naissance à une variation importante du moment dipolaire électrique de la maille : ce qui justifie l'appellation de cette branche de vibration.

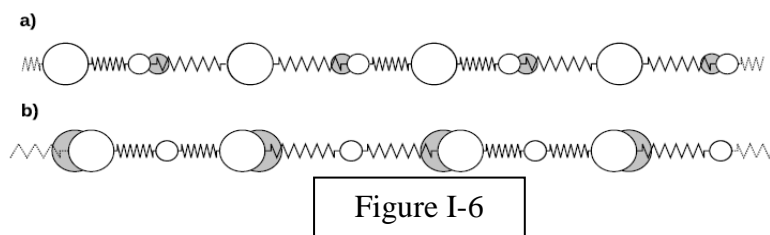


Illustration des vibrations en  $k = \frac{\pi}{2a}$ , c'est-à-dire au bord de la zone de Brillouin, pour les modes acoustiques et optiques. La différence de masse entre les deux atomes de la maille justifie la différence de fréquence entre ces deux modes de vibration

Comme conclusion, on trouve qu'il est intéressant d'étudier la transition entre la dispersion des phonons de la chaîne monoatomique et celle la chaîne diatomique. Supposons que nous ayons commencé avec une cellule unitaire contenant 2 atomes, et que nous ayons ignoré le fait qu'ils étaient de masse identique. Il est facile de montrer que les modes acoustiques et optiques vont se rejoindre pour  $k = \frac{\pi}{2a}$ . Si nous comparons à la dispersion de la chaîne monoatomique, cela nous donne l'impression que le nombre de mode a été doublé. Mais il faut se rappeler qu'en doublant la taille de la maille

unitaire, nous avons aussi divisé par deux la taille de la zone de Brillouin. Les branches peuvent être dépliées par rapport à  $\frac{\pi}{a}$ . Les branches acoustiques et optiques sont alors jointes de façon continue et ne forment plus qu'une seule et même branche.

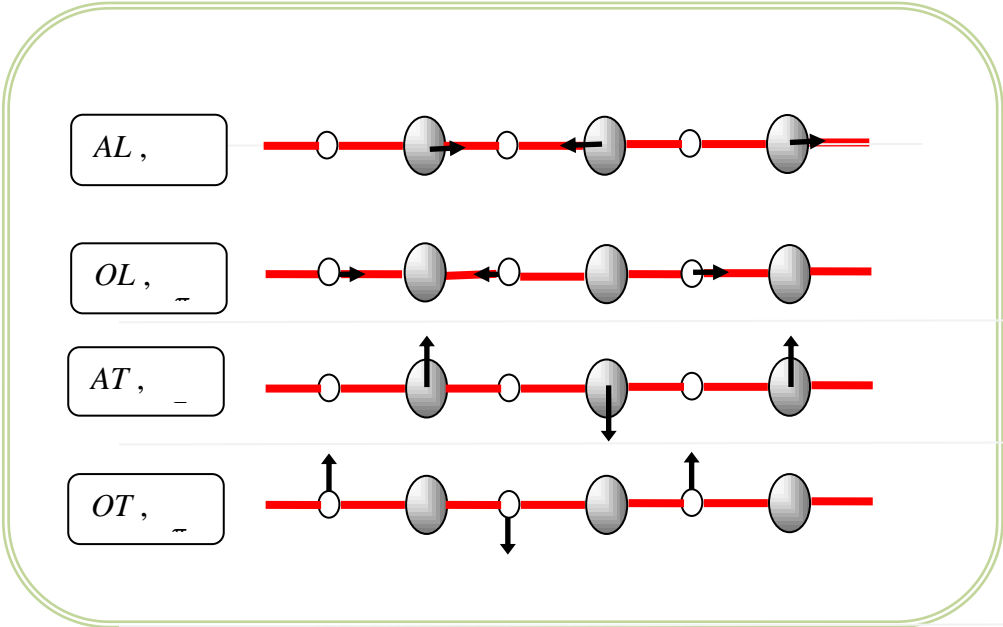
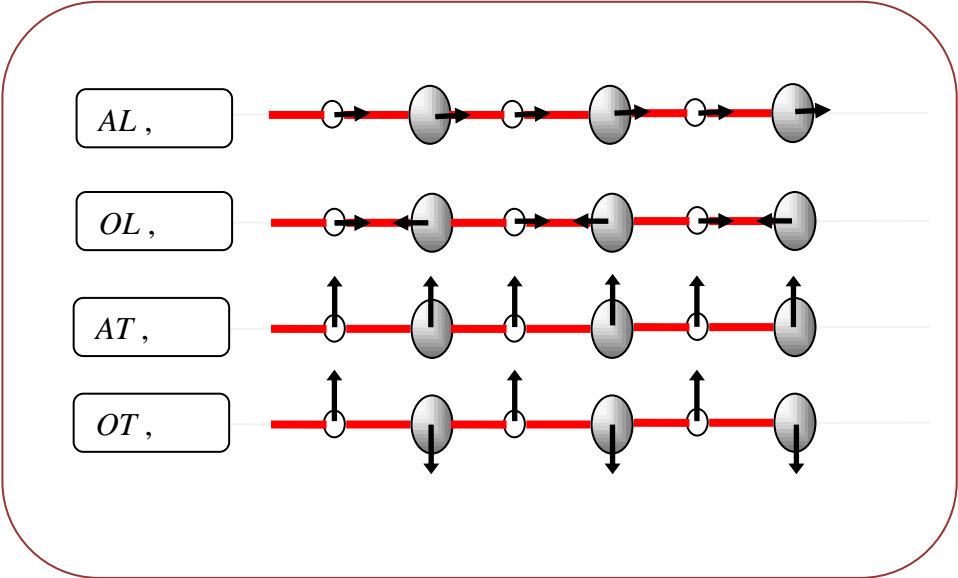
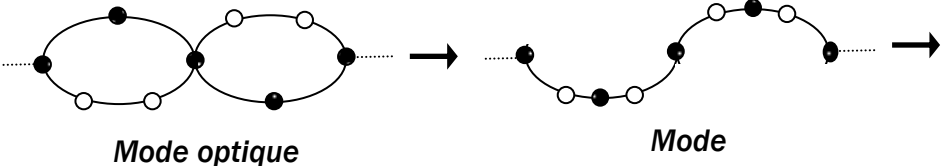


Figure I-7 les différents modes de phonons

#### **I.4.1 Quantification des modes de vibration :**

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibration dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibrations de fréquences différentes: ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau. Bien que les modes normaux de vibration soient des entités de type ondulatoire, ils peuvent acquérir en partie un comportement de type particulaire quand le réseau est étudié à travers des lois de la mécanique quantique (du fait de la dualité onde-corpuscule). Ils sont alors nommés phonons. Les phonons sont des quasi-particules de spin 0 (bosons qui obéissent donc à la statistique de Bose-Einstein). Les phonons n'existent qu'au sein d'un réseau cristallin comportant un grand nombre de particules et les seules structures physiques connues correspondant à ces définitions ont les solides cristallins. Dans la suite nous ne traiterons donc des phonons que dans ce cadre et, pour la clarté de l'exposé, nous appellerons les particules constituant le réseau «atomes», bien qu'il puisse s'agir d'ions dans un solide ionique.

##### *Aspects mécaniques: mouvement de particules dans un réseau*

Dans un solide, il existe des forces d'interaction (force de van der Waals, forces covalentes, etc.) qui maintiennent chaque atome près d'une position d'équilibre. Ce sont principalement des forces de type électrique, les forces de type magnétique étant généralement négligeables. L'interaction entre chaque paire d'atomes peut être caractérisée par une fonction d'énergie potentielle  $V$  qui ne dépend que de la distance entre ces atomes et qui est la même. L'énergie potentielle du réseau dans son ensemble est la somme des

énergies potentielles d'interaction de chaque paire:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_i - r_j) \quad (\text{I-13})$$

où  $r_i$  est la position du  $i$ ème atome, et le facteur  $1/2$  compense le fait que chaque paire est comptée deux fois (comme  $(i,j)$  et comme  $(j,i)$ ).

Cette expression, caractéristique d'un problème à  $N$  corps, ne se prête pas à une résolution que ce soit en mécanique classique ou en mécanique quantique. Il est donc nécessaire de procéder à des approximations pour poursuivre l'analyse. Les deux approximations généralement employées sont:

- Restreindre la sommation aux atomes voisins. En effet bien que rigoureusement les forces électriques aient une portée infinie dans un solide réel, cette approximation est valide car les forces s'exerçant sur des atomes éloignés sont écrantées et donc négligeables.
- Considérer que le potentiel  $V$  est un potentiel harmonique, ce qui est valide lorsque les atomes restent proches de leurs positions d'équilibre. (Formellement, cette hypothèse s'applique en effectuant un développement de Taylor du potentiel  $V$  autour de la valeur d'équilibre et en ne gardant que le premier terme non-constant, qui est d'ordre 2.)
- Il est possible de relâcher l'une ou l'autre des hypothèses, pour la première en considérant l'interaction avec des voisins plus éloignés et pour la deuxième en ajoutant des termes d'ordres supérieurs. Dans la plupart des cas, l'inclusion de ces termes ne modifie pas significativement la solution.

Le réseau peut être visualisé comme un système de balles liées par des ressorts. La figure ci-dessous illustre deux types de réseau décrit de cette manière. La figure de gauche montre un réseau cubique (réseau correspondant à un nombre important de solides cristallins, dont notamment de nombreux métaux). La figure de droite montre une chaîne linéaire, un réseau très simple permettant une approche aisée de la modélisation des phonons. Pour plus d'information sur les réseaux cristallins.

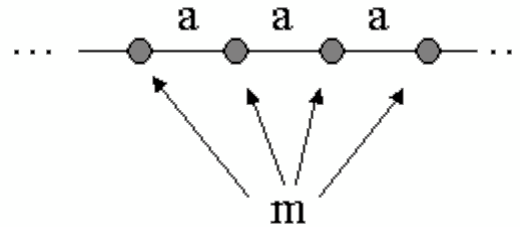
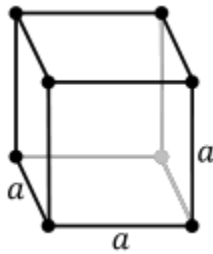


Figure I-8

L'énergie potentielle du réseau peut maintenant s'écrire:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j (pv)} \frac{1}{2} m \omega^2 (R_i - R_j)^2 \quad (\text{I-14})$$

- $\omega$  est la pulsation propre des potentiels harmoniques
- $m$  est la masse des atomes.
- $R_i$  est la coordonnée du  $i^{\text{ème}}$  atome, considéré maintenant par rapport à sa position d'équilibre.
- le symbole  $pv$  indique que la sommation est effectuée uniquement sur les plus proches voisins.

*Ondes dans un réseau*

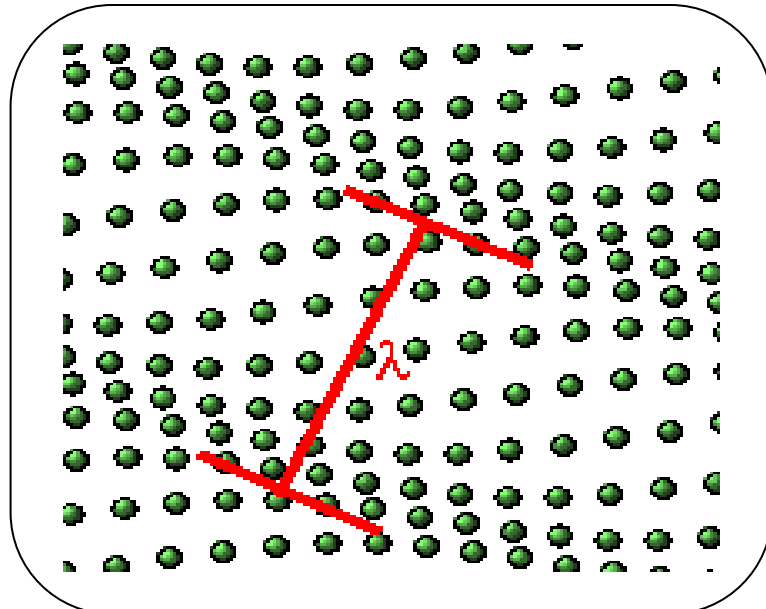


Figure I-9

*Phonon dans un réseau*

Du fait des forces s'exerçant entre les différents atomes du réseau cristallin, le déplacement d'un ou plusieurs atomes autour de leur position d'équilibre entraîne une série d'ondes de vibrations se propageant dans le réseau. La figure montre une onde de vibration dans un réseau. L'amplitude de l'onde est donnée par l'amplitude du déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre. La longueur d'onde correspond au plus petit intervalle entre deux répétitions identiques de l'arrangement des atomes. Elle est notée  $\lambda$  sur la figure.



Toutes les longueurs d'onde de vibration ne sont pas possibles. Notamment, il existe une longueur d'onde minimale donnée par la distance entre les atomes  $a$ . Nous verrons plus loin qu'une onde de longueur d'onde plus faible qu' $a$  est en fait identique à une longueur d'onde plus grande que  $a$ .

Toutes les vibrations possibles du réseau ne possèdent pas nécessairement une longueur d'onde (ou une fréquence) bien définie. C'est ce pendant le cas pour les modes normaux de vibration (les vibrations élémentaires du réseau), que nous allons examiner plus en détails dans les paragraphes suivants.

#### **I.4.2 Phonons dans un réseau 1D**

Considérons une chaîne unidimensionnelle composée de  $N$  atomes pour lesquels les potentiels sont harmoniques. Ce système est le modèle le plus simple pour un réseau cristallin. Le formalisme mathématique que nous allons développer dans la suite (dans le cadre de la mécanique quantique) est facilement généralisable à des systèmes à deux ou trois dimensions.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_{\{ij\}(pv)} (X_i - X_j)^2 \quad (\text{I-15})$$

- $m$  est la masse des atomes.
- $X_i$  est l'opérateur position.
- $P_i$  est l'opérateur impulsion
  
- Définissons maintenant  $N$  «coordonnées normales»  $Q_k$  définies comme les transformées de Fourier des opérateurs position  $X_i$ .
- Définissons également  $N$  «moments conjugués»  $\Pi_k$  définis comme les transformées de Fourier des opérateurs impulsion  $P_i$ .

$$X_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k Q_k e^{ikja}$$

$$P_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \Pi_k e^{-ikja}$$

La quantité  $k$  est le nombre d'onde du phonon, c'est-à-dire  $2\pi$  divisé

par la longueur d'onde. Ce nombre prend des valeurs quantifiées parce que le nombre d'atomes du système est fini. La forme de la quantification dépend du choix des conditions aux limites. Par souci des simplifications, nous imposons dans la suite des conditions aux limites périodiques (aussi appelées conditions de Born Von Karman), c'est-à-dire que nous considérons que l'atome  $N+1$  est équivalent au premier atome. Physiquement, cela correspond à former une boucle avec la chaîne en faisant se rejoindre les deux extrémités. Le résultat de la quantification est:

$$k = \frac{n\pi}{Na} \text{ pour } n = 0; \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$$

La limite supérieure de  $n$  provient de la condition au limite choisie (l'atome en position  $x_1$  est identique à l'atome en position  $x_{N+1}$ )

En inversant la transformée de Fourier pour exprimer les  $Q_k$  en termes de  $X_i$  et les  $\lambda k$  en termes de  $P_i$ , et en utilisant les relations de commutations canoniques entre les  $X_i$  et les  $P_i$ , on peut montrer que

$$[Q_k, \Pi_{k'}] = i\hbar\delta_{kk'} \quad ; \quad [Q_k, Q_{k'}] = [\Pi_k, \Pi_{k'}] = 0$$

En d'autres mots, les coordonnées normales  $Q_k$  et leurs moments conjugués  $\lambda k$  obéissent aux mêmes relations de commutation que les opérateurs position  $X_i$  et impulsion  $P_i$ . En fonction de ces grandeurs, le Hamiltonien s'écrit:

$$H = \sum_k \left( \frac{\Pi_k \Pi_{-k}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_k^2 Q_k Q_{-k} \right) \tag{I-16}$$

Avec

$$\omega_k = \sqrt{2\omega^2(1 - \cos(ka))}$$

Le couplage entre les variables positions a été transformé. Si

les  $Q_k$  et les  $\Pi_k$  étaient hermitiens (ce qui n'est pas le cas), le Hamiltonien transformé décrirait  $N$  oscillateurs harmoniques non couplés. En fait, ce Hamiltonien décrit une théorie quantique des champs de bosons non interagissant.

Le spectre des énergies propres de ce Hamiltonien est obtenu en utilisant les opérateurs adjoints création et annihilation  $a_k^\dagger$  et  $a_k$  définis comme :

$$a_k = \sqrt{\frac{m\omega k}{2\hbar}} \left( Q_k + \frac{i}{m\omega k} \Pi_{-k} \right)$$

$$a_k^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega k}{2\hbar}} \left( Q_{-k} - \frac{i}{m\omega k} \Pi_k \right)$$

$$[a_k, a_{k'}] = [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger] = 0$$

Comme dans le cas de l'oscillateur harmonique quantique, on peut montrer que les opérateurs  $a_k^\dagger$  et  $a_k$  correspondent respectivement à la création et l'annihilation d'une excitation d'énergie  $\hbar\omega_k$ . Cette excitation est un phonon.

On peut immédiatement en déduire deux propriétés importantes des phonons. D'abord, les phonons sont des bosons: n'importe quel nombre d'excitations identiques peuvent être créées par l'application répétée de l'opérateur création  $a_k^\dagger$ . En second lieu, chaque phonon est un «mode collectif» correspondant au mouvement du (quasi)totalité des atomes du réseau. Cette seconde conclusion se voit dans le fait que les opérateurs adjoints contiennent des sommes sur les positions et les impulsions de tous les atomes du réseau.

Il n'est pas évident a priori que les excitations générées par les opérateurs adjoints sont littéralement des ondes de déplacement d'atomes du réseau. On peut s'en convaincre en calculant la fonction de corrélation position-position. Soit  $|k\rangle$  un état pour

lequel un seul quantum de mode  $k$  est excité, c'est-à-dire:

$$|k\rangle = a_k^\dagger |0\rangle$$

On peut alors montrer que pour deux atomes  $i$  et  $j$  quelconques:

$$\langle k | x_i(t) x_j(0) | k \rangle = \frac{\hbar}{Nm\omega_k} \cos[k(i-j)a - \omega_k t] + \langle 0 | x_i(t) x_j(0) | 0 \rangle$$

Ce qui est exactement le résultat attendu pour une onde du réseau de pulsation  $\lambda$   $k$  et de nombre d'onde  $k$ .

### **I.4.3 Phonons dans un réseau 3D**

La généralisation à trois dimensions du modèle unidimensionnel précédent est aisée (mais assez lourde). Le nombre d'onde  $k$  est remplacé par un vecteur  $\vec{k}$  à trois dimensions, le vecteur d'onde. De plus,  $\vec{k}$ , est maintenant associé à trois coordonnées normales.

L'Hamiltonien a la forme:

$$H = \sum_k \sum_{s=1}^3 \hbar \omega_{k,s} (a_{k,s}^\dagger a_{k,s} + \frac{1}{2}) \quad (\text{I-17})$$

Le nouvel indices  $s=1, 2, 3$  correspond à la polarisation des phonons. En effet, dans un modèle unidimensionnel, les atomes ne peuvent vibrer que sur une ligne, et tous les phonons correspondent à une onde longitudinale. En revanche en trois dimensions, la vibration ne se fait

plus uniquement dans la direction de propagation, mais peut également lui être perpendiculaire. Elle correspond alors à une onde transverse. Cela donne naissance à des coordonnées normales supplémentaires,

Qui comme l'expression du Hamiltonien l'indique, correspondent à des espèces indépendantes de phonons.

### **I.4.4 Comportement et propriétés des phonons**

*Courbe de dispersion*

Dans la discussion des phonons dans un modèle unidimensionnel, nous avons obtenus une équation liant la pulsation d'un phonon  $\omega_k$  à son nombre d'onde  $k$ :

$$\omega_k = \sqrt{2\omega^2(1 - \cos(ka))}$$

Cette équation est connue sous le nom de relation de dispersion. La courbe ci-contre décrit son comportement.

La vitesse de propagation d'un phonon dans le réseau, qui correspond notamment à la vitesse de propagation du son dans un solide, est donnée par la pente de la relation de dispersion:

$\partial\omega_k/\partial k$ . Avec de faibles valeurs de  $k$  (c'est-à-dire aux grandes longueurs d'onde), la relation de dispersion est presque linéaire, et la vitesse du son est proche de  $\omega a$ , indépendamment de la fréquence du phonon. En conséquence, un paquet de phonons de longueurs d'onde différentes (mais grandes) peut se propager sur de longues distances dans un réseau sans que les phonons se séparent. C'est la raison pour la quelle le son se

propage dans les solides sans distorsion significative (en quelque sorte, les ondes de grande longueur d'onde ne sont pas influencées par la structure microscopique du matériau). Ce comportement n'est plus vrai pour de grandes valeurs de  $k$  (c'est-à-dire des longueurs d'onde courtes), pour lesquelles la vitesse de propagation dépend de manière significative de la longueur d'onde.

La physique du son dans les solides est très différente de la physique du son dans l'air, bien qu'ils s'agisse dans les deux cas d'ondes de vibration. Ceci est dû au fait que dans l'air, le son se propage dans un gaz formé de molécules animées de mouvement aléatoires, et non pas dans un réseau organisé.

#### **1.4.5 Phonons acoustiques et phonons optiques**

Dans un solide réel, il ya deux types de phonons: des phonons «acoustiques» et «optiques». Les phonons acoustiques, qui sont ceux que nous avons décrits dans les parties précédentes,

correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons acoustiques de type longitudinaux et transverses sont souvent écrits de manière abrégée LA et TA respectivement.

Les phonons optiques sont présents dans les solides qui comportent

plusieurs atomes par maille. Ils sont appelés «optiques» parce que dans les cristaux ioniques (comme par exemple le chlorure de sodium) ils sont très facilement excités par des sondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge). Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour les quels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les phonons optiques qui interagissent de cette manière avec la lumière sont dits actifs dans l'infrarouge. Les phonons optiques qui sont actifs en spectrométrie Raman peuvent aussi interagir avec la lumière au travers de la diffusion Raman. Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent écrits de manière abrégées LO et TO respectivement.

Il est possible de trouver plus de renseignements sur les modes de vibration dans des articles traitant de la théorie de groupes.

### *Pseudo-moment*

Il est tentant de considérer un phonon de vecteur d'onde  $\vec{k}$  comme s'il possédait un moment  $\hbar\vec{k}$ , par analogie avec les photons, ou toutes les ondes correspondant à un corpuscule (dualité onde-corpuscule). Ce n'est pas tout à fait correct, car  $\hbar\vec{k}$  n'est pas réellement un moment physique. Il est nommé pseudo-moment ou moment de vibration.

Ceci est dû au fait que  $\vec{k}$  n'est déterminé qu'à un multiple de vecteur constant près, vecteur du réseau réciproque. Par exemple, dans un modèle unidimensionnel, les coordonnées normales définies de telle manière que:

$$Q_k \equiv Q_{k+K} \quad ; \quad \Pi_k \equiv \Pi_{k+K} \quad \text{avec } K = 2n\pi/a$$

Quelque soit le nombre entier  $n$ . Un phonon de nombre d'onde  $k$  est donc équivalent à un nombre infini d'autres phonons de la même famille de nombres d'onde  $k \pm 2\pi/a$ ,  $k \pm 4\pi/a$  (etc). Les électrons de Bloch obéissent au même type de restrictions.

Généralement, on ne considère que les phonons de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  de chaque famille possédant le plus «petit» vecteur  $\vec{k}$ . L'ensemble de ces vecteurs définit la première zone de Brillouin. D'autres zones de Brillouin peuvent être définies comme des copies de la première zone, décalées d'un multiple de vecteurs du réseau réciproque.

#### ***I.4.6 Propriétés thermodynamiques***

Un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, et aucun mode de phonons' est excité. D'après les lois de la thermodynamique, lorsqu'un réseau cristallin est à une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est pas constante mais elle fluctue de manière aléatoire au tour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues à des vibrations aléatoires du réseau qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire des atomes du réseau correspond à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont par fois nommés «phonons thermiques».

Contrairement aux molécules qui forment un gaz ordinaire, les phonons thermiques peuvent être créés ou annihilés par des fluctuations d'énergies aléatoires. Leur comportement est similaire au gaz de photons produit par une cavité électromagnétique, pour laquelle les photons peuvent être absorbés ou émis par les parois de la cavité. Cette similitude n'est pas une coïncidence: le champ électromagnétique se comporte en effet comme un groupe d'oscillateurs harmoniques. (voir rayonnement du corps noir). Les deux gaz obéissent à la statistique de Bose-Einstein, c'est -à-dire qu'à l'équilibre thermique le nombre moyen de phonons ou de photons dans un

état donné est:

$$\langle n_{k,s} \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{k,s}/k_B T) - 1}$$

- $\omega_{k,s}$  est la pulsation du phonon ou du photon dans l'état
- $k_B$  est la constante de Boltzmann
- $T$  est la température absolue (en kelvins)

On peut remarquer que le potentiel chimique d'un gaz de photons ou de phonons est nul. Ce type de considérations amené au modèle de Debye décrivant le comportement de la capacité thermique des solides cristallins grâce aux phonons qu'ils contiennent. Ce modèle présente un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que les précédents modèles: la loi de Dulong et Petit et le modèle d'Einstein.

### **I.5 Capacité calorifique du réseau :**

Par capacité calorifique nous entendons habituellement la capacité calorifique à volume constant fondamentale que celle à pression constante que l'on détermine par l'expérience. La capacité calorifique à volume constant est définie par :  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ , où  $U$  est l'énergie, et  $T$  la température.

La contribution des phonons à la capacité calorifique d'un cristal est appelée capacité calorifique du réseau et est notée  $C_{rés}$

L'énergie totale des phonons à la température  $\tau (\equiv K_B T)$  dans un cristal peut s'écrire comme la somme des énergies sur tous les modes de phonons, indexés ici par le vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  et la polarisation  $p$  :

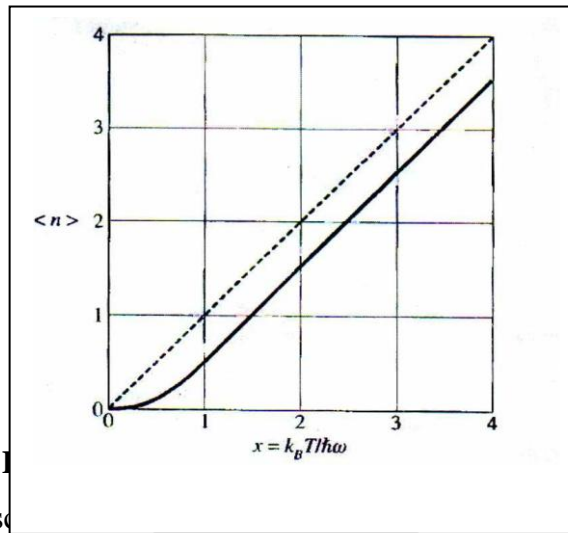
$$U = \sum_{\mathbf{k}} \sum_p U_{\mathbf{k},p} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_p \langle n_{\mathbf{k},p} \rangle \hbar\omega_{\mathbf{k},p} \quad (\text{I-18})$$

Où  $\langle n_{\mathbf{k},p} \rangle$  est la population à l'équilibre thermique des phonons de vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  et de polarisation  $p$ . L'expression de  $\langle n_{\mathbf{k},p} \rangle$  est donnée par la fonction de distribution de planck :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (\text{I-19})$$

Où les parenthèse  $\langle \dots \rangle$  indiquent que l'on prend la moyenne à l'équilibre thermique, et  $k_B$  est la constant de Boltzmann. Un graphe de  $\langle n \rangle$  est donné Figure I-10





### I.5.1 Distribution de Boltzmann

Soit un ensemble d'oscillateurs à l'équilibre thermique. Le rapport entre le nombre d'oscillateurs dans le  $n$ -ième état quantique et le nombre d'oscillateurs dans le  $n+1$ -ième est :

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega/\tau}, \quad \tau \equiv k_B T \quad (I-20)$$

D'après Boltzmann. Le nombre relatif d'oscillateurs dans le  $n$ -ième état quantique est donc :

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-n\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}} \quad (I-21)$$

Nous voyons que le nombre quantique moyen d'un oscillateur est :

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{s=0}^{\infty} s e^{-s\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}} \quad (I-22)$$

Les sommations apparaissant dans (I-22) sont :

$$\sum_{s=0}^{\infty} x^s = \frac{1}{1-x} \quad \sum_{s=0}^{\infty} s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_{s=0}^{\infty} x^s = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\text{Avec : } x = \exp(-\hbar\omega/\tau)$$

Nous pouvons donc réécrire (I-22) sous la forme de la distribution de Planck :

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (I-23)$$

### I.5.2 Énumération des modes normaux :

L'énergie à l'équilibre thermique d'un ensemble d'oscillateur de fréquences différentes  $\omega_{k,p}$  s'obtient à partir de (I-18) et (I-19) :

$$U = \sum_k \sum_p \frac{\hbar\omega_{k,p}}{e^{\hbar\omega_{k,p}/\tau} - 1} \quad (I-24)$$

Il est souvent intéressant de remplacer la sommation sur  $\mathbf{k}$  par une intégrale. Supposons que le cristal ait  $D_p(\omega)d\omega$  modes de vibration dans le domaine de fréquence  $[\omega, \omega + d\omega]$ .

$d\omega]$  pour une polarisation donné  $p$ . L'énergie est alors :

$$U = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar\omega_{k,p}}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (I-25)$$

On obtient la capacité calorifique du réseau en dérivant par rapport à la température.

Posons :

$$x = \frac{\hbar\omega}{\tau} = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

Alors  $\frac{\partial U}{\partial T}$  donne :

$$C_{rés} = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \quad (I-26)$$

Le problème majeur est de trouver  $D(\omega)$ , densité d'états par unité de fréquence. Cette fonction est aussi appelée densité de modes. La meilleure façon d'obtenir la densité de modes est d'étudier la relation de dispersion  $\omega$  en fonction de  $\mathbf{k}$  dans des directions cristallines données, par diffusion inélastique de neutrons et d'en faire un ajustage analytique théorique pour avoir la relation de dispersion dans une direction quelconque ; un calcul sur ordinateur peut alors remonter à  $D(\omega)$

### I.5.2 Densité de modes unidimensionnelle :

Considérons le problème des vibrations élastiques sur un segment la Figure I-11 de longueur  $L$  comportant  $N+1$  particules séparées de  $a$ . Supposons que les particules  $s=0$  et  $s=N$ , aux deux extrémités du segment sont fixées. Chaque mode normal de vibration de polarisation  $p$  est un stationnaire donnant lieu à un déplacement  $U_s$  de la particule  $s$  :

$$u_s = u(0) \exp(-i\omega_{k,p}t) \sin sKa \quad (I-27)$$

Où  $\omega_{k,p}$  est reliée à  $k$  par la relation de dispersion appropriée. Comme le montre La Figure I-12.

Les conditions aux limites (extrémités aux fixes) imposent à  $k$  les valeurs :

$$K = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{(N-1)\pi}{L} \quad (I-28)$$

La solution pour  $k = \frac{\pi}{L}$  donne :

$$U_s \propto \sin\left(\frac{s\pi a}{L}\right) \quad (I-29)$$

et s'annule pour  $s=0$  et  $s=N$  comme l'imposent les condition aux limites

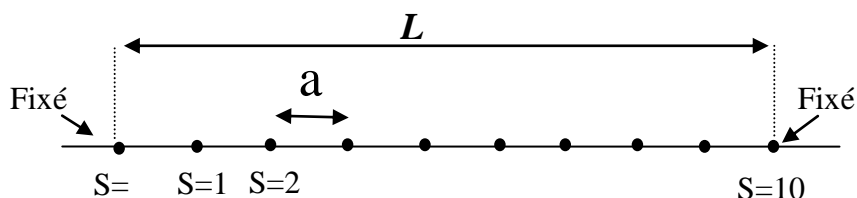


Figure I-11

Segment élastique de N+1 atomes, avec N= 10, les conditions aux limites sont les suivantes : les atomes des extrémités sont fixés. Les déplacements des particules dans les modes normaux, qu'ils soient longitudinaux ou transverses, sont de la forme  $u_s \sin ska$ . Cette expression s'annule automatiquement pour s=0, nous choisissons k pour qu'elle s'annule pour s=10.

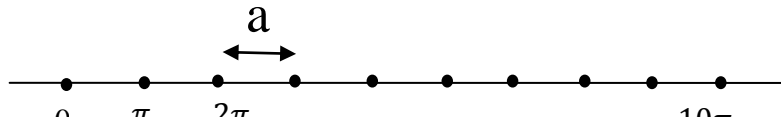


Figure I-12

La condition  $\sin ka=0$  à la limite s=0 peut être satisfaite en choisissant  $k = \frac{2\pi}{10a}, \dots, \frac{9\pi}{10a}$ . où  $10a$  est la longueur L du segment. Notre figure est tracée dans l'espace k. Les points ne sont pas des atomes mais des valeurs permises de k. Des N+1 particules du segment, seules N-1 d'entre elles

**La solution pour  $k=N\pi/L = \frac{\pi}{a} = k_{max}$  donne :  $u_s \propto \sin s\pi$**  ais  
 provient simplement du fait que les atomes des extrémités sont fixes.

$\Delta K = \pi/L$  ; le nombre de modes par unité de  $k$  est donc  $L/\pi$  pour  $K \leq \pi/a$  et 0 pour  $K > \pi/a$

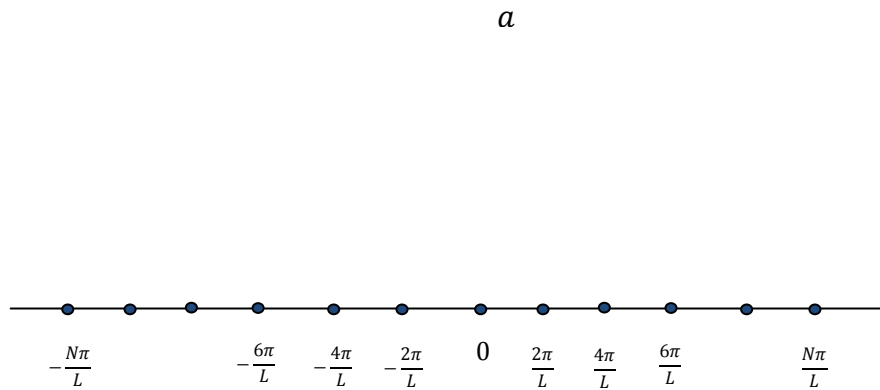
Il y a trois polarisation possible  $p$  pour chaque valeur de  $k$  : à une dimension, il y a deux polarisations transverses et une longitudinale à trois dimension il n'existe de polarisation aussi simple que lorsque les vecteurs d'onde sont dirigés selon des directions cristallographiques bien particulières.

Il existe une autre méthode pour dénombrer les modes, que l'on utilise souvent et qui est également valable. Nous considérons le milieu comme infini mais nous exigeons que les solutions soient périodiques sur une grande distance L de sorte que  $u(sa) = u(sa + L)$ . La méthode des **conditions aux limites périodiques** (figure I – 13 et I – 14) ne change pas de façon substantielle la physique du problème pour un système de grande taille. D'où dans l'onde progressive a solution  $u_s = u(0) \exp [i(ska - \omega_k t)]$ , les valeurs permises de  $k$  sont :

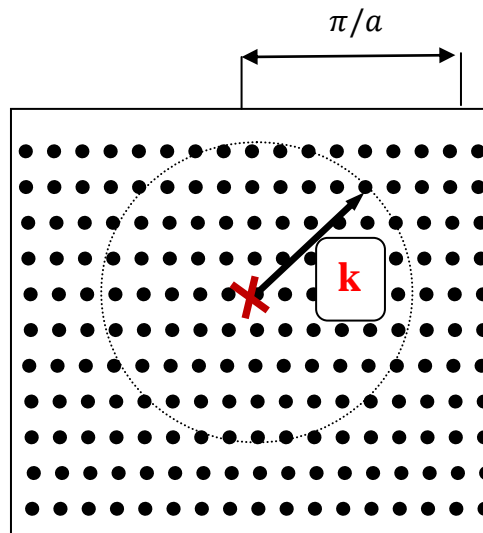
$$K = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \pm \frac{8\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L}. \tag{I-30}$$

Cette méthode d'énumération donne le même nombre de mode (un par atome mobile)

que (I-29) mais nous avons maintenant à la fois les valeurs positives et négatives de  $k$  deux valeurs successive étant séparées d'un intervalle  $\Delta K = 2\pi/L$ . Pour des conditions aux limites périodiques le nombre de modes par unités de  $k$  est  $L/2\pi$  pour  $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$  et 0 ailleurs. Le cas d'un réseau bidimensionnel est illustré à la **figure I-15**



**Figure I-14** Valeurs permises du vecteur d'onde  $K$  pour des conditions aux limites périodiques appliquées à un réseau linéaire de période de  $N=8$  atomes sur un segment de longueur  $L$ . La solution  $K=0$  est le mode uniforme. Les points particuliers  $\mp Nk/L$  ne représentent qu'une seule solution car  $e^{i\pi s}$  est identique à  $-i\pi s$ ; il y a donc huit modes possibles pour lesquels le déplacement du  $s$ -ième atome est proportionnel à  $1, e^{\mp i\pi s/4}, e^{\mp i\pi s/2}, e^{\mp 3i\pi s/4}, e^{\mp i\pi s}$ ,



**Figure I-15:** Valeurs permises, dans l'espace de Fourier, du vecteurs d'ondes  $K$  d'un phonon dans un réseaux carré de paramètre  $a$ , avec des conditions aux limites périodiques appliquées sur un carré de coté  $L=10a$ . Le monde est marqué par une croix. Il y a une valeur de  $K$  permise par élément d'aire  $(2\pi/10a)^2 = (2\pi/L)^2$ , d'où à l'intérieur du cercle d'aire  $\pi k^2$  le nombre de point autorisés est, en arrondissant, égale à  $\pi k^2 (L/2\pi)^2$ .

Nous voulons connaître  $D(\omega)$ , nombre de modes par unités de fréquence. Le nombre de modes  $D(\omega)d\omega$  compris entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  est donné, pour une dimension, par :

$$D(\omega) = \frac{L dK}{\pi d\omega} d\omega$$

$$= \frac{L}{\omega} \cdot \frac{d\omega}{d\omega/dK} \cdot \quad (I - 31)$$

Nous pouvons déduire la vitesse de groupe  $d\omega/dK$  de la relation de dispersion de  $\omega$  en fonction de  $k$ .

Si la courbe de dispersion  $\omega(k)$  est horizontale  $D(\omega)$ , présente une singularité ; il y a donc singularité quand la vitesse de groupe est nulle.

### I.5.3 Densité de modes tridimensionnelle :

Nous imposons des conditions aux limites périodiques sur  $N^3$  mailles primitives contenues dans un cube de côté  $L$  ;  $\mathbf{k}$  est donc déterminé par la condition :

$$\exp[i(K_x X + K_y Y + K_z Z)]$$

$$\equiv \exp\{i[K_x(X + L) + K_y(Y + L) + K_z(Z + L)]\}, \quad (I - 32)$$

d'où

$$K_x, K_y, K_z = 0 ; \pm \frac{4\pi}{L} ; \dots ; \frac{N\pi}{L} . \quad (I - 33)$$

Par conséquent, il n'y a qu'une valeur de  $\mathbf{k}$  permise par volume  $(2\pi/L)^3$  dans l'espace  $\mathbf{k}$ , soit :

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (I - 34)$$

Valeurs permise de  $\mathbf{k}$  par unité de volume de l'espace  $\mathbf{k}$ , pour chaque polarisation et chaque branche. Le volume de l'échantillon est  $V=L^3$ .

Le nombre totale de modes dont le vecteur d'onde est inférieure à  $\mathbf{k}$  est,

d'après (I - 34); donné par  $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$  que multiplie le volume d'une sphère de rayons  $k$ , d'où :

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} K^3 \quad (I - 35)$$

Pour chaque type de polarisation. La densité de modes pour chaque type de polarisation est :

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left(\frac{VK^2}{2\pi^2}\right) \left(\frac{dK}{d\omega}\right) \quad (I - 36)$$

#### I.5.4 Modèle de Debye de la densité d'états :

Dans l'approximation de Debye, la vitesse du son est considérée comme constante pour chaque type de polarisation, comme ça serait le cas dans l'approximation classique du continuum élastique. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vK \quad (I - 37)$$

Où  $v$  est la vitesse constante du son.

La densité d'états (I - 36) devient :

$$\mathcal{D}(\omega) = V\omega^2 / 2\pi^2 v^3 \quad (I - 38)$$

S'il y a  $N$  mailles élémentaires dans l'échantillon, le nombre total de modes de phonons acoustiques est  $N$ . La fréquence de la coupure  $\omega_D$  est définie par (I-34) comme

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 N/V \quad (I - 39)$$

A cette fréquence correspond un vecteur d'onde de coupure dans l'espace des  $\mathbf{k}$  :

$$K_D = \omega_D/v = (6\pi^2 N/V)^{1/3} . \quad (I-40)$$

Dans le modèle de Debye, les vecteurs d'onde plus grands que  $K_D$  ne sont pas autorisés.

Le nombre de modes tels que  $K \leq K_D$  correspond au nombre de degrés de liberté d'un réseau monoatomique. L'énergie thermique (I - 26) est donnée par :

$$U = \int d(\omega) n(\omega) \hbar \omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}\right) \left(\frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1}\right) \quad (I - 41)$$

Pour chaque type de polarisation. Pour abrégé, nous supposons que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation nous multiplions donc par 3 pour obtenir :

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1} = \frac{3VK^4_B T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (I - 42)$$

Où

$$x \equiv \frac{\hbar \omega}{T} \equiv \frac{\hbar \omega}{K_B T} \quad \text{et} \quad x_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{K_B T} \equiv \frac{\theta}{T} \quad (I - 43)$$

Ceci définit la **température de Debye**  $\theta$  en fonction de  $\omega_D$  définie par (I - 39) .

Nous pouvons exprimer  $\theta$  sous la forme :

$$\theta = \frac{\hbar \omega_D}{K_B} \cdot (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (I - 44)$$

D'où l'énergie totale du réseau

$$U = 9NK_B T \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (I-45)$$

Où  $N$  est le nombre d'atomes de l'échantillon et  $x_D = \Theta/T$ . On trouve très facilement la capacité calorifique en décrivant l'expression médiane de (I-41) par rapport à la température. Donc :

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 K_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2} \\ &= 9NK_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (I-46)$$

la capacité calorifique tend vers la valeur classique  $3NK_B$

#### **I.5.4 Loi en $T^3$ de Debye :**

Aux très basses températures nous pouvons simplifier (I-46) en faisant tendre limite supérieure de l'intégrale vers l'infini. Nous avons :

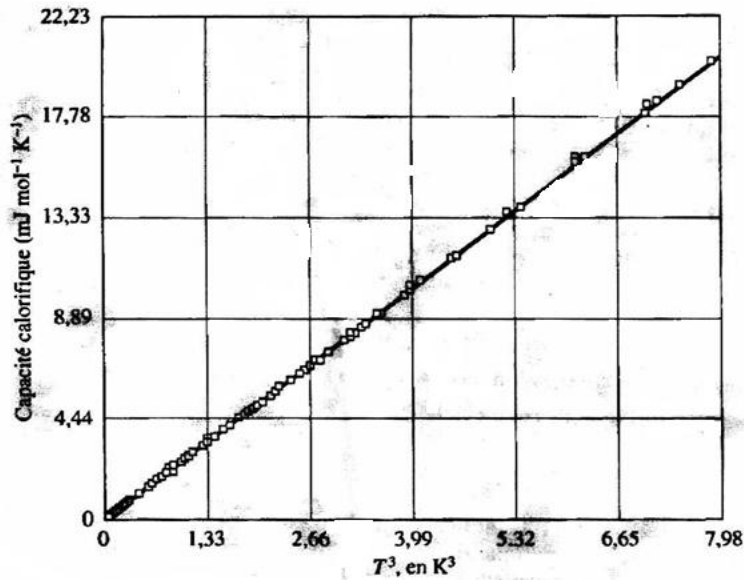
$$\int_0^x dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^x dx x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (I-47)$$

Où la somme sur  $S^{-4}$  peut se trouver dans les tables. Donc  $U \cong 3\pi^4 NK_B \left(\frac{T^4}{5\Theta^3}\right)$

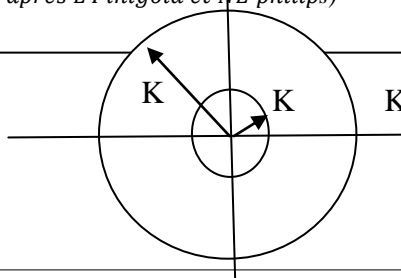
Pour  $T \ll \Theta$  et

$$C_V \cong \frac{12\pi^4}{5} NK_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = 234 NK_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad (I-48)$$

Ceci met en évidence l'approximation en  $T^3$  de Debye. Les résultats expérimentaux pour l'argon tracés (Figure I-16). Pour les températures suffisamment basses, l'approximation de Debye doit être bonne car seuls des modes acoustique de grande longueur d'onde sont excités. Seuls interviennent les modes qui peuvent être traités comme un continuum élastique avec les constantes élastiques macroscopiques. L'énergie des modes de courte longueur d'onde (pour lesquels cette approximation n'est plus valable) est trop élevée pour leur permettre d'être peuplés aux basses températures.



**Figure I-16 :** Capacité calorifique à basse température de l'argon solide ,représentée en fonction de  $T^3$  Dans ce domaine de température les résultats expérimentaux sont en excellent accord avec la loi de Debye en  $T^3$  avec  $\theta_0 = 92.0K$  (d'après L Finigold et NE philips)



**Figure I-17 :** Pour obtenir une explication qualitative de la loi en  $T^3$  de Debye, supposons que tous les modes de phonon de vecteur d'onde inférieur à  $K_T$  ont l'énergie thermique classique  $K_B T$  et que les modes compris entre  $K_T$  et  $K_D$  de coupure Debye ne sont excités du tout des  $3N$  modes possibles, la fraction d'entre eux à être excités est

$$(K_T/K_D)^3 = (T/\theta)^3$$

Car c'est le rapport du volume de la sphère intérieure au volume de la sphère extérieure. L'énergie est

$$U \approx K_B T . 3N(T/\theta)^3$$

Et la capacité calorifique est :

$$C_V = \partial U / \partial T \approx 12N K_B (T/\theta)^3$$

Nous pouvons comprendre la région en  $T^3$  par une discussion simple (Figure I-17). Seuls les modes pour lesquels  $\hbar\omega < k_B T$  seront excités de façon appréciable à basse température. L'excitation de ces modes est à peu près classique avec une énergie proche de  $k_B T$ ,

D'après la Figure I-10 . La fraction du volume de l'espace  $\mathbf{K}$  occupé par les modes excités est de l'ordre de  $(\omega_T/\omega_D)^3$  soit  $(K_T/K_D)^3$  où  $k_T$  est le vecteur d'onde « thermique » défini par :  $\hbar v K_T = K_B T$  et  $K_D$  est le vecteur d'onde de coupure de Debye. Cette fraction est donc égale à  $(T/\theta)^3$ . Il y a donc de l'ordre de  $3 N(T/\theta)^3$



modes excités chacun ayant l'énergie  $K_B T$ . L'énergie est  $\sim 3N K_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$  et la capacité calorifique est  $\sim 12N K_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ . Dans les réseaux réels les températures pour lesquelles l'approximation en  $T^3$  est valable sont assez basses. Il faut parfois se placer au-dessous de  $T = \theta/50$  pour obtenir un pur comportement en  $T^3$ .

Des valeurs de  $\theta$  pour certains éléments sont données dans le [tableau 1](#). Notons par exemple que dans les métaux alcalins les atomes les plus lourds ont les  $\theta$  les plus bas. Car la vitesse du son décroît quand la densité croît.

### I.5.5 Formulation général de $D(\omega)$ :

Nous cherchons une expression générale de  $D(\omega)$  nombre de modes par unités de fréquence à partir de la relation de dispersion  $\omega(K)$ . Le nombre de valeurs permises de  $\mathbf{K}$  pour lesquelles la fréquence des phonons est comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  est

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{couche} d^3 k \quad (I - 49)$$

$$\int d^3 k = \int ds_\omega dk_\perp \quad (I - 50)$$

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{2\pi^3} \int \frac{ds_\omega}{v_g} \quad (I - 51)$$

Où  $v_g = |\nabla_k \omega|$  est l'amplitude de la vitesse du groupe d'un phonon

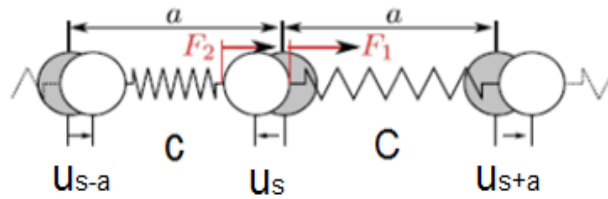
-----

Tableau 1 Tempiratures de Debye et conductivité thermique

Li 34 4 0.8 5		Be 144 0 2.0 0		Symbole  Limitte basse tempirature en Kelvin  Conductivité thermique à300K en W/.Cm.K												B  223 0	C  223 0	N  75	O  75	F  75	Ne  75
K 91 1.0 2	Ca 23 0	Sc 36 0 0.1 6	Ti 42 0 0.2 2	V 38 0 0.3 1	Cr 63 0 0.9 4	Mn 41 0 0.0 8	Fe 47 0 0.8 0	Co 44 5 1.0 0	Ni 45 0 0.9 1	Cu 34 3 4.0 1	Zn 32 7 1.1 6	Ga 32 0 0.4 1	Ge 37 4 0.6 0	As 28 2 0.5 0	Se 90 0 0.0 2	Br  72	Kr  72				
																		Rb 56 0.5 8	Sr 14 7	Y 28 0 0.1 7	Zr 29 1 0.2 3
Cs 38 0.3 6	Ba 11 0	La 14 2 0.1 4	Hf 25 2 0.2 3	Ta 24 0 0.5 8	W 40 0 1.7 4	Re 43 0 0.4 8	Os 50 0 0.8 8	Ir 42 0 1.4 7	Pt 24 0 0.7 2	Au 16 5 3.1 7	Hg 71. 9	Tl 78. 5 0.4 6	Pb 10 5 0.3 5	Bi 11 9 0.0 8	Po  75	At  75	Rn  75				
																		Fr	Ra	Ac	

## II - Modélisation de la relation de dispersion des phonons

### II.1 Chaîne linéaire monoatomique

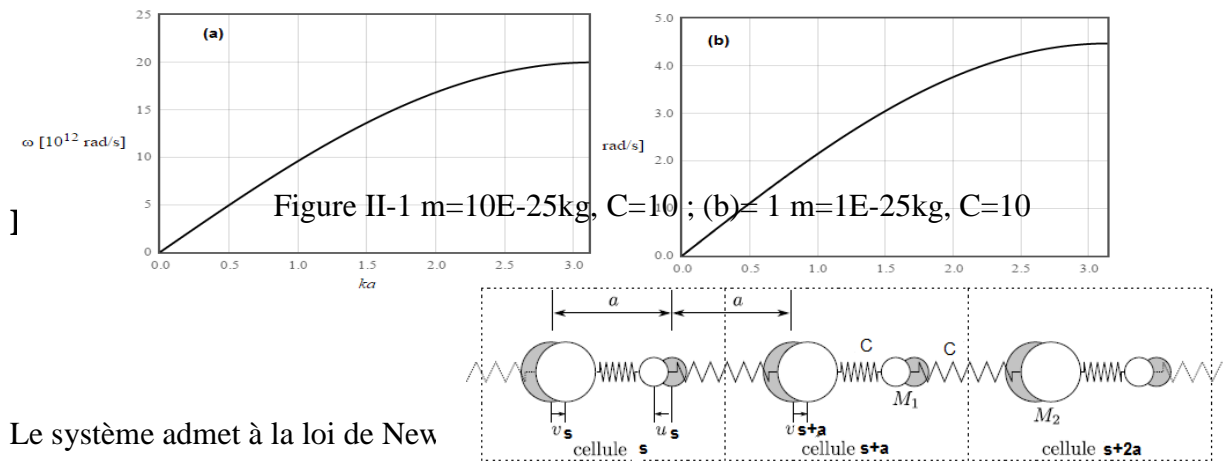


La loi de Newton sur une chaîne de distance atomique  $a$  est donnée par:

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = -C(2u_s - u_{s+a} - u_{s-a}) \quad . \text{(II-1)}$$

À comme solution  $u_s = A_k e^{i(ksa - \omega t)}$ , et sa relation de dispersion est

$\omega(k) = \sqrt{\frac{4c}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right|$ . Cette fonction peut être schématisée dans la figure II-1



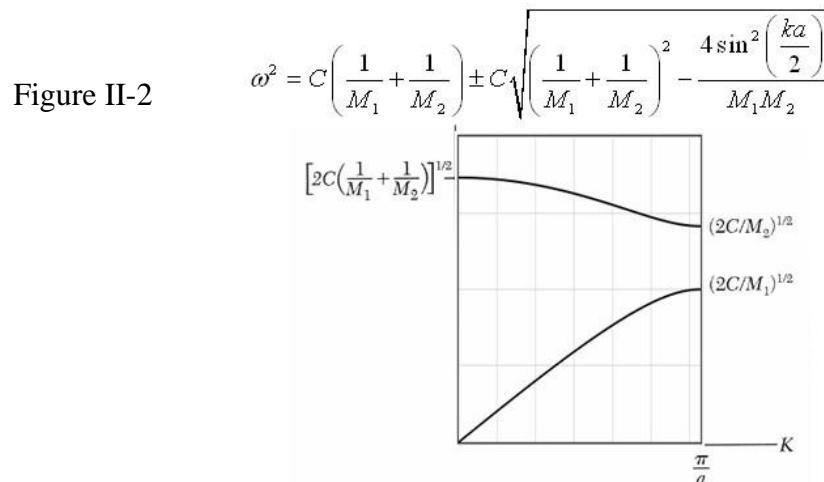
Le système admet à la loi de New

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(v_{s-a} - 2u_s + v_s) \\ M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} &= C(u_s - 2v_s + u_{s+a}) \end{aligned} \quad \text{(II-2)}$$

À comme solution  $u_s = u_k e^{i(ksa - \omega t)}$  et  $v_s = v_k e^{i(ksa - \omega t)}$  et sa relation de dispersion

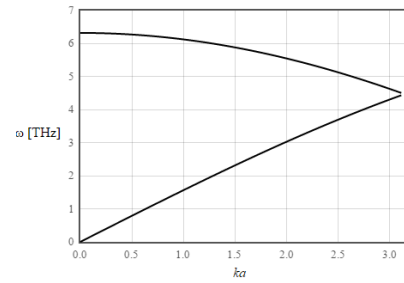
est  $\omega^2(k) = C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right)}{M_1 M_2}}$ .

Cette fonction peut être schématisée dans la figure II-2



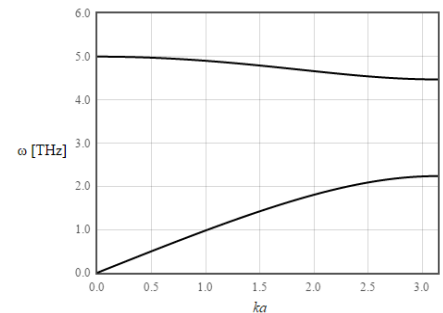
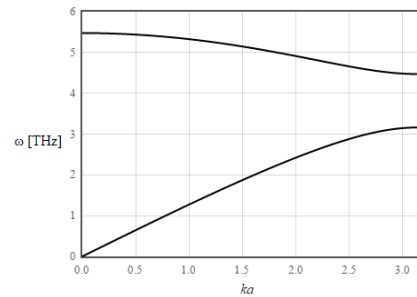
Remarque :

- 1-Pour des masses  $M_1 = 1E-25\text{kg}$ , et  $M_2 = 1E-25\text{ kg}$  et  $C= 1\text{ N/m}$
- 2-On a la schématisation de la relation de dispersion si contre
- 3-Pour des masses  $M_1 = 1E-25\text{kg}$ , et  $M_2 = 4E-25\text{ kg}$  et  $C= 1\text{ N/m}$



On a la schématisation de la relation de dispersion si contre ;

Ce qui montre que plus la différence de masse est grande, Plus la différence de la vitesse de groupe entre la zone optique et sonore est grande, on a une dispersion du spectre de phonons. Les relations de dispersion sont qualitativement différentes dans les cristaux qui possèdent deux ou plusieurs atomes dans une cellule primitive C'est par exemple le cas de cristaux ioniques tels que NaCl, dont la base est formée de deux atomes différents, ou de cristaux tels que le diamant ou le germanium dont la base est formée de deux atomes identiques.



L'une des branches dans les courbes de dispersion s'annule pour  $k \rightarrow 0$  et a une dépendance en  $k$  analogue à celle de la chaîne monoatomique. Comme cette solution correspond à  $u_k/v_k \rightarrow 1$  pour  $k \rightarrow 0$  les deux atomes vibrent en phase. Pour  $k \rightarrow 0$  il y a un déplacement en bloc de grande longueur d'onde de la structure, qui correspond à ce que l'on attend en mécanique pour un mode acoustique de déformation du milieu. Pour la branche en haut,  $u_k/v_k \rightarrow M_2/M_1$  pour  $k \rightarrow 0$  et les deux types d'atomes vibrent donc en opposition de phase. Dans les cristaux ioniques tels le NaCl dans lesquels les deux types d'atomes ont des charges opposées, ce mode de vibration peut être excité par un couplage avec une onde électromagnétique car son

champ électrique exerce des forces opposées sur les atomes différents, Ce mode de phonons est dans la branche optique qui s'annule par en  $k \rightarrow 0$ , même lorsque les atomes ont des charges de même signe.

Remarquons que lorsque  $M_1=M_2$ , la chaîne dont la maille élémentaire était  $2a$  redevient une chaîne monoatomique de maille  $a$ . Sa zone de Brillouin redevient  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ , et l'on vérifie que les deux branches obtenues  $\omega(k) = \sqrt{\frac{4c}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right|$ , sont dégénérées pour  $k = \frac{\pi}{2a}$ , où elles correspondent à des solutions  $u_k \rightarrow \pm v_k$ .

## II.2 Cubique simple

Un modèle simple pour décrire les vibrations du réseau dans un cristal est de supposer que les atomes sont des masses reliées par des ressorts linéaires. Avec ce rapprochement nous voulons calculer la relation de dispersion des phonons et la densité des états pour un réseau cubique simple.

### Cas des voisins les plus proches

Lorsque l'on considère seulement les six plus proches voisins, L'équation du mouvement dans la direction  $x$  (loi de Newton) est de la forme:

$$m \frac{d^2 u_{lmn}^x}{dt^2} = C [(u_{l+1mn}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1mn}^x - u_{lmn}^x)].$$

Les solutions de cette équation différentielle sont fonctions propres de l'opérateur de translation:

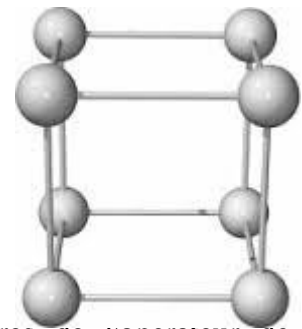
$$u_{lmn}^x = A_k^x \exp[i(l\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + m\vec{k} \cdot \vec{a}_2 + n\vec{k} \cdot \vec{a}_3)] = A_k^x \exp[i(lk_x a + mk_y a + nk_z a)] \quad (\text{II-4})$$

Les expressions pour les directions  $y$  et  $z$  sont similaires. Etant donné que les trois équations de mouvement sont indépendantes, le problème tridimensionnel est découpé en trois problèmes à une dimension. En remplaçant les solutions de fonctions propres dans la loi de Newton, les équations différentielles et des équations algébriques qui peuvent être utilisés pour calculer la relation de dispersion.

$$m\omega^2 \vec{u}_{lmn} = \mathbf{M} \vec{u}_{lmn} \quad (\text{II-5})$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 4C \sin^2\left(\frac{ak_x}{2}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 4C \sin^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 4C \sin^2\left(\frac{ak_z}{2}\right) \end{pmatrix}$$

La relation de dispersion des phonons peut être obtenue en calculant les valeurs propres de la matrice  $\mathbf{M}$ :  $\omega = \sqrt{\frac{\lambda}{m}}$



Étant donné que les valeurs propres d'une matrice diagonale sont les éléments de la diagonale, la relation de dispersion pour un simple réseau cubique ne considérant que les voisins les plus proches peut être donnée par:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{4C}{m}} \left| \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \right|, \omega_2 = \sqrt{\frac{4C}{m}} \left| \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right|, \omega_3 = \sqrt{\frac{4C}{m}} \left| \sin\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right| \quad (\text{II-6})$$

## II.2 Premiers proche et seconds plus proches voisins

Lorsque l'on considère le 6 et 12 plus proches voisins, l'équation de mouvement dans la direction  $x$  peut être donnée comme:

$$m \frac{d^2 u_{lmn}^x}{dt^2} = C_1 [(u_{l+1mn}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1mn}^x - u_{lmn}^x)] + \frac{C_2}{2} [(u_{l+1m+1n}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1m-1n}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1m+1n}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1m-1n}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1mn+1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1mn-1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1mn+1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1mn-1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1m+1n}^y - u_{lmn}^y) + (u_{l+1m-1n}^y - u_{lmn}^y) - (u_{l-1m+1n}^y - u_{lmn}^y) - (u_{l-1m-1n}^y - u_{lmn}^y) + (u_{l+1mn+1}^z - u_{lmn}^z) - (u_{l+1mn-1}^z - u_{lmn}^z) - (u_{l-1mn+1}^z - u_{lmn}^z) + (u_{l-1mn-1}^z - u_{lmn}^z)] \quad (\text{II-7})$$

$C_1$  est la constante de rappel pour les premiers plus proche voisins, et  $C_2$  la constante de des deuxièmes plus proche voisins. Les expressions pour les directions  $y$  et  $z$  sont similaires. En substituant les fonctions propres solutions dans les équations du mouvement, les trois couplés des équations du mouvement deviennent équations algébriques de la forme:

$$m\omega^2 \vec{u}_{lmn} = m\omega^2 \vec{u}_{lmn} = \mathbf{M} \vec{u}_{lmn}, \text{ avec } \omega = \sqrt{\frac{\lambda}{m}}.$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{xx} & 2C_2 \sin(ak_x) \sin(ak_y) & 2C_2 \sin(ak_x) \sin(ak_z) \\ 2C_2 \sin(ak_x) \sin(ak_y) & M_{yy} & 2C_2 \sin(ak_y) \sin(ak_z) \\ 2C_2 \sin(ak_x) \sin(ak_z) & 2C_2 \sin(ak_y) \sin(ak_z) & M_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II-8})$$

Avec

$$M_{xx} = 2C_1 [1 - \cos(ak_x)] + 2C_2 [2 - \cos(ak_x) \cos(ak_y) - \cos(ak_x) \cos(ak_z)]$$

$$M_{yy} = 2C_1 [1 - \cos(ak_y)] + 2C_2 [2 - \cos(ak_z) \cos(ak_y) - \cos(ak_y) \cos(ak_z)]$$

$$M_{zz} = 2C_1 [1 - \cos(ak_z)] + 2C_2 [2 - \cos(ak_x) \cos(ak_z) - \cos(ak_y) \cos(ak_z)]$$

### *Programmation du calcul du spectre de dispersion des phonos pour un cube simple*

Dans cette partie nous donnons le code que nous avons utilisé pour le calcul du spectre de dispersion des phonos pour un système cubique simple. Nous considérons le cas des plus proches voisins (équation (II-3)) et des seconds plus proches voisins (équation (II-7)).

Pour plus de commodités, nous avons utilisé le langage Matlab, ce dernier facilite mieux la programmation du faite de ces fonctions internes.

- 1- Etape de l'initiation des paramètres du système utilisé, le choix de la zone de Brillouin et de points de haute symétrie ainsi que le rapport des forces d'interaction ( $C_2/C_1=c\_quot$ ).

2-

### 3- Création des points de la courbe de dispersion ainsi que le positionnement des points de haute symétrie

```
%-----phonon dispersion relation-----  
% creating n linearly spaced k vectors between each pair of symmetry points:  
n_po = size(po,2)-1;  
k = nan(d, (n-1)*n_po+1); % kx;ky;kz  
kk = zeros(1, size(k,2)); % length of path in k-space for plot axis  
kk_s = zeros(1, n_po+1); % values of kk at the symmetry points  
k(:,1) = po(:,1);  
kk(1) = kk_s(1);  
  
for ind1 = 1:n_po  
    ind1_start = (ind1-1)*(n-1)+2;  
    ind1_end = ind1*(n-1)+1;  
    kk_s(ind1+1) = kk_s(ind1)+norm(po(:,ind1+1)-po(:,ind1));  
    temp_kk = linspace(kk_s(ind1), kk_s(ind1+1), n);  
    kk(1, ind1_start:ind1_end) = temp_kk(2:end);  
    for ind2 = 1:d  
        temp_k = linspace(po(ind2, ind1), po(ind2, ind1+1), n);  
        k(ind2, ind1_start:ind1_end) = temp_k(2:end);  
    end  
end
```

```
for ind1 = 1:size(k,2)  
  
    % Matrix M  
    M(1,1) = 2*(1-cos(a*k(1,ind1)))+2/c_quot*(2-  
    cos(a*k(1,ind1))*cos(a*k(2,ind1))-cos(a*k(1,ind1))*cos(a*k(3,ind1)));  
    M(1,2) = 2/c_quot*sin(a*k(1,ind1))*sin(a*k(2,ind1));  
    M(1,3) = 2/c_quot*sin(a*k(1,ind1))*sin(a*k(3,ind1));  
    M(2,1) = M(1,2);  
    M(2,2) = 2*(1-cos(a*k(2,ind1)))+2/c_quot*(2-  
    cos(a*k(1,ind1))*cos(a*k(2,ind1))-cos(a*k(2,ind1))*cos(a*k(3,ind1)));  
    M(2,3) = 2/c_quot*sin(a*k(2,ind1))*sin(a*k(3,ind1));  
    M(3,1) = M(1,3);  
    M(3,2) = M(2,3);  
    M(3,3) = 2*(1-cos(a*k(3,ind1)))+2/c_quot*(2-  
    cos(a*k(1,ind1))*cos(a*k(3,ind1))-cos(a*k(2,ind1))*cos(a*k(3,ind1)));  
  
    w(:,ind1) = sqrt(eig(M));  
end
```

```

% calculating the frequencies omega/(sqrt(C/m)) for each k from the
dispersion relation:
% nearest neighbours
w1 = fun_disp1(k,a); eq(II-5)
% nearest & next nearest neighbours
numel_c_quot = numel(c_quot);
w2 = nan(size(k,1),size(k,2),numel_c_quot); eq (II-8)

for ind1 = 1:numel_c_quot
w2(:,:,ind1) = fun_disp2(k,a,c_quot(ind1));
end

% eq(II-5)
function [w] = fun_disp1(k,a)
% Phonon dispersion relation for a simple cubic lattice
% in the linear spring model considering only the nearest neighbours.
% Input: matrix k with wavenumber column vectors [kx;ky;kz],
% lattice constant a
% Output: frequencies w = [w1;w2;w3]

w = 2*abs(sin(k*a/2));

end
% eq (II-8)
function [w] = fun_disp2(k,a,c_quot)
% Phonon dispersion relation for a simple cubic lattice in the linear
% spring model considering the nearest and next nearest neighbours.
% Input: matrix k with wavenumber column vectors [kx;ky;kz],
% lattice constant a, spring constant quotient c_quot
% Output: frequencies w = [w1;w2;w3]

w = nan(size(k));
M = nan(3);

```

```

% plotting the dispersion relation:
% nearest neighbours
ymax1 = round(11*max(w1(:)))/10;
figure(1)
subplot(2,1+numel_c_quot,1)
plot(kk,w1,'b-')
for ind1 = 1:(n_po+1)
line([kk_s(ind1) kk_s(ind1)], [0 ymax1], 'Color','r')
end
ylim([0 ymax1])
xlim([kk(1) kk(end)])
title('Phonon dispersion relation of sc, nearest neighbours')
ylabel('\omega_{norm} = \omega / sqrt(C/m)')
set(gca,'XTick',kk_s)
set(gca,'XTickLabel',po_label)

% nearest and next nearest neighbours
for ind1 = 1:numel_c_quot
ymax2 = round(11*max(max(w2)))/10;
subplot(2,1+numel_c_quot,1+ind1)
plot(kk,w2(:,:,ind1),'b-')
for ind2 = 1:(n_po+1)
line([kk_s(ind2) kk_s(ind2)], [0 ymax2(ind1)], 'Color','r')
end
ylim([0 ymax2(ind1)])
xlim([kk(1) kk(end)])
title({'Phonon dispersion relation of sc, '; 'nearest and next nearest
neighbours': ['!C1/C2 = ', num2str(c_quot(ind1))]});

```



**Discussion du rapport ( $C_2/C_1=c\_quot$ ).**

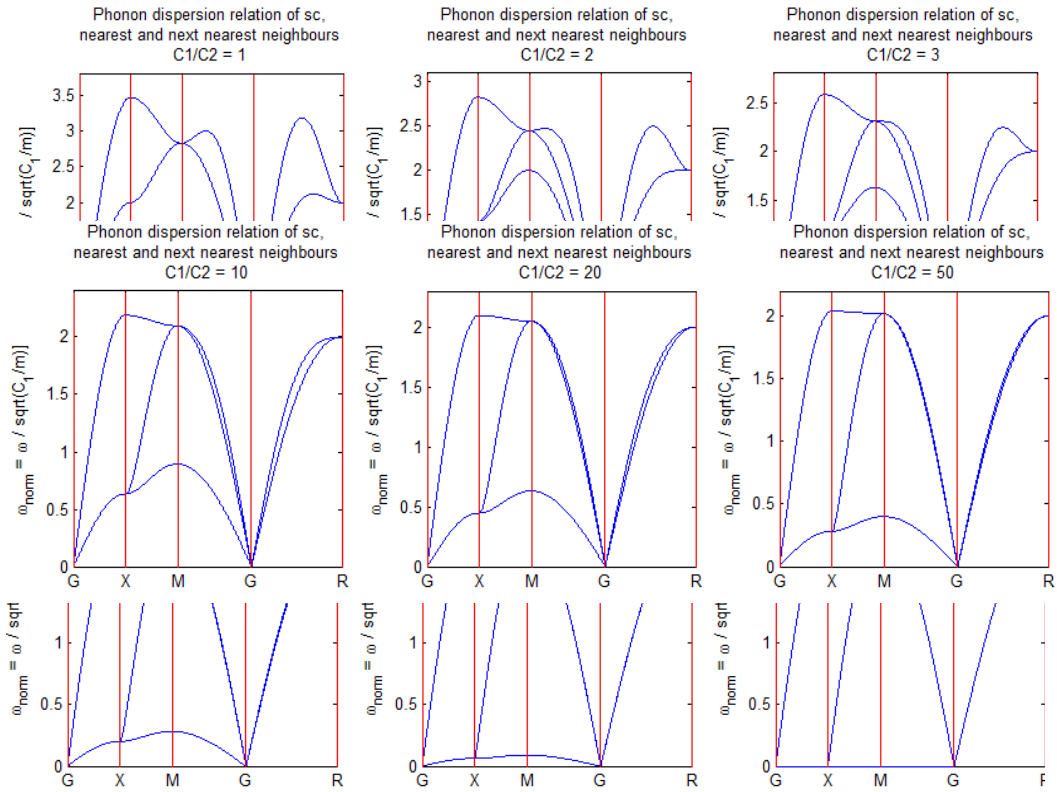
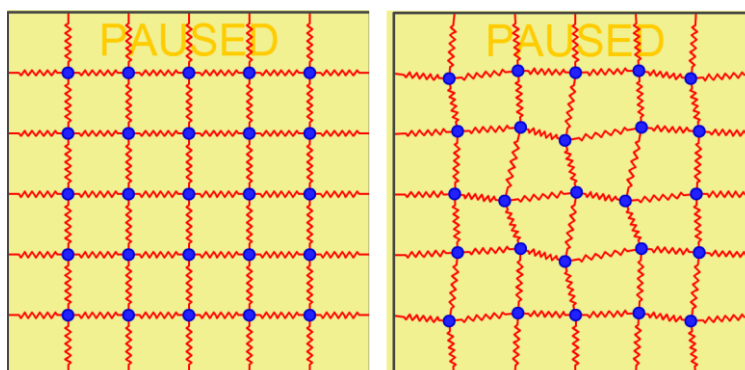


Figure II-3 : séparation du mode acoustique de celui de la longitudinale sonore par effet du rapport  $C_1/C_2$

Nous donnons dans la Fig. II-3 les courbes de dispersion pour des valeurs de  $C_1/C_2$ . On remarque que, comme dans le cas à une dimension, la vitesse de groupe est nulle aux bords de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. On remarque aussi que les 2 modes sonores sont dégénéré (mode 2 transversale et longitudinale), le degré de séparation augmente avec l'augmentation du rapport  $C_1/C_2$ . Nous voyons bien que, en augmentant la valeur de  $C_1/C_2$ , le système tend à revenir à un cas avec seulement les 6 plus proches voisins (voir figure ci-dessus). Le potentiel électrostatique  $C_1/C_2$  entre les 6 et 12 plus proches voisins influence fortement la réponse de vibration entre les deux modes transverses et le mode longitudinal.



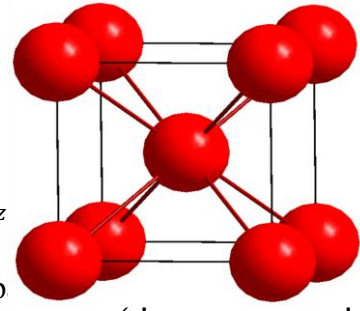
### II.3 Cubique simple centré :

Les solutions de l'équation différentielle de ce système sont fonctions propres de l'opérateur de translation:

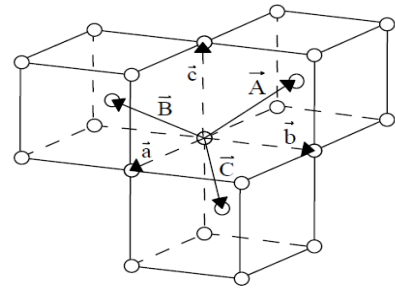
$$u_{lmn}^x = A_k^x \exp[i(l\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + m\vec{k} \cdot \vec{a}_2 + n\vec{k} \cdot \vec{a}_3)]$$

$$= A_k^x \exp\left[i\left(\left(\frac{-l+m+n}{2}\right)k_x a + \left(\frac{l-m+n}{2}\right)k_y a + \left(\frac{l+m-n}{2}\right)k_z\right)\right] \quad (I-9)$$

Ici le vecteur primitive d'un cubique simple centré est donné p



Cette partie montre bien que le motif du système cristallin appartenant à la maille élémentaire est nécessaire à la construction du spectre de dispersion. La solution est construite à partir des vecteur du réseau de  $\hat{e}$



bravais

$$\begin{aligned} & (u_{l+1m-1n+1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1m+1n-1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1m+1n-1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1m-1n-1}^x - \\ & u_{lmn}^x) + (u_{l+1m-1n-1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1m+1n+1}^y - u_{lmn}^y) + (u_{l-1m+1n+1}^y - u_{lmn}^y) - \\ & (u_{l-1m-1n+1}^y - u_{lmn}^y) - (u_{l+1m-1n-1}^y - u_{lmn}^y) + (u_{l+1m+1n-1}^y - u_{lmn}^y) - (u_{l-1m+1n-1}^y - \\ & u_{lmn}^y) + (u_{l-1m-1n-1}^y - u_{lmn}^y) - (u_{l-1m-1n-1}^y - u_{lmn}^y) + (u_{l+1m+1n+1}^z - u_{lmn}^z) - \\ & (u_{l-1m+1n+1}^z - u_{lmn}^z) + (u_{l-1m-1n+1}^z - u_{lmn}^z) + (u_{l+1m-1n+1}^z - u_{lmn}^z) + (u_{l+1m+1n-1}^z - \\ & u_{lmn}^z) + (u_{l-1m+1n-1}^z - u_{lmn}^z) - (u_{l-1m+1n-1}^z - u_{lmn}^z) + (u_{l-1m-1n-1}^z - u_{lmn}^z) - \\ & (u_{l+1m-1n-1}^z - u_{lmn}^z) \end{aligned} \quad (II-10)$$

Le spectre de dispersion peut être schématisé sur la figure II-4

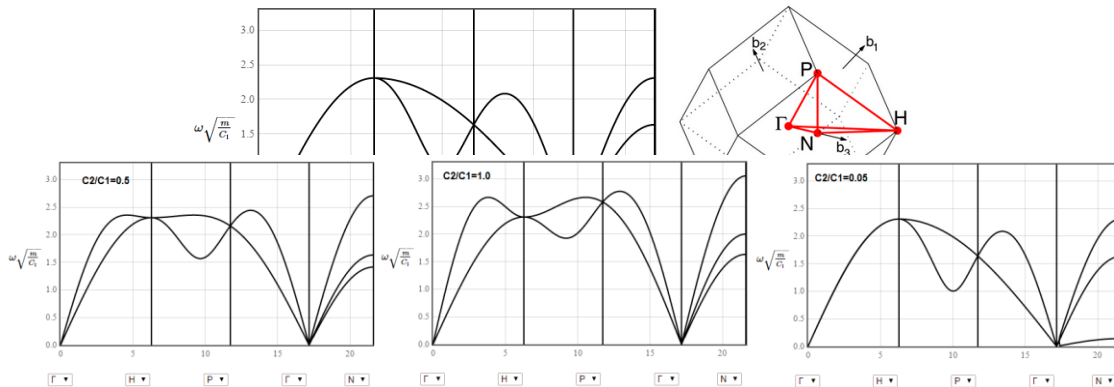


Figure II-4: spectre de phono et la zone de Brillouin correspondante à un reseau cubique centré ici en haut,

Le rapport de force  $C_2/C_1=0$ , et de gauche à droite  $C_2/C_1=0.5$ ,  $C_2/C_1=1.0$  et  $C_2/C_1=0.05$

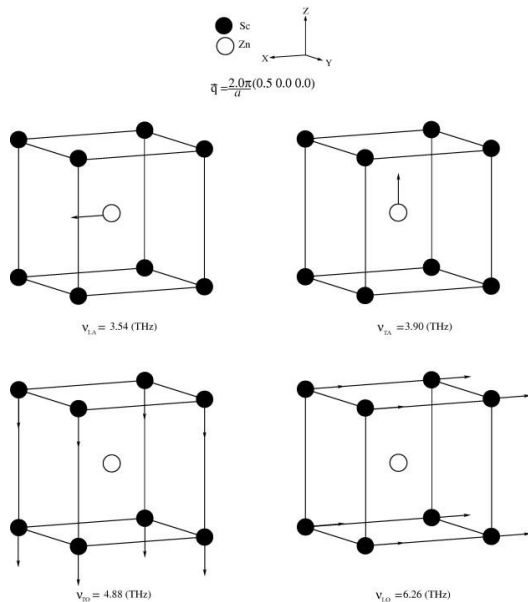


Figure II-5: Représentations schématiques des vecteurs de vibration décrivant les modes de vibration locales transversaux et longitudinaux pour les deux atomes Sc et Zn d'un cristal à réseau cubique centré

Pour  $C_2/C_1=0$  avec seulement les plus proches voisins dans la direction  $\Gamma$ -N a toujours une fréquence  $\omega$  proche voisins, la structure n'est pas limitée à oscil

### II.3 Cubique à faces centrées

Les vecteurs primitifs d'un réseau cubique à faces centrées sont donnés par :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y}, \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{z}, \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\vec{y} + \frac{a}{2}\vec{z}$$

Les solutions de l'équation différentielle de ce système sont fo de translation:

$$u_{lmn}^x = A_k^x \exp[i(l\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + m\vec{k} \cdot \vec{a}_2 + n\vec{k} \cdot \vec{a}_3) - \omega t] \\ = A_k^x \exp\left[i\left(\left(\frac{l+m}{2}\right)k_x a + \left(\frac{l+n}{2}\right)k_y a + \left(\frac{m+n}{2}\right)k_z a - \omega t\right)\right] \quad (\text{II-11})$$

L'équation de mouvement dans la direction  $x$  peut être donnée comme:

$$m \frac{d^2 u_{lmn}^x}{dt^2} = \frac{c}{\sqrt{2}} \left[ (u_{l+1mn}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1mn}^x - u_{lmn}^x) + (u_{lm+1n}^x - u_{lmn}^x) + (u_{lm-1n}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1mn-1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l-1mn+1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{lm+1n-1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{lm-1n+1}^x - u_{lmn}^x) + (u_{l+1mn}^y - u_{lmn}^y) + (u_{l-1mn}^y - u_{lmn}^y) - (u_{lm+1n-1}^y - u_{lmn}^y) - (u_{lm-1n+1}^y - u_{lmn}^y) + (u_{l+1mn}^z - u_{lmn}^z) + (u_{l-1mn}^z - u_{lmn}^z) - (u_{l+1mn-1}^z - u_{lmn}^z) - (u_{l-1mn+1}^z - u_{lmn}^z) \right] \quad (\text{II-12})$$

Le spectre de dispersion peut être schématisé sur la figure II-6

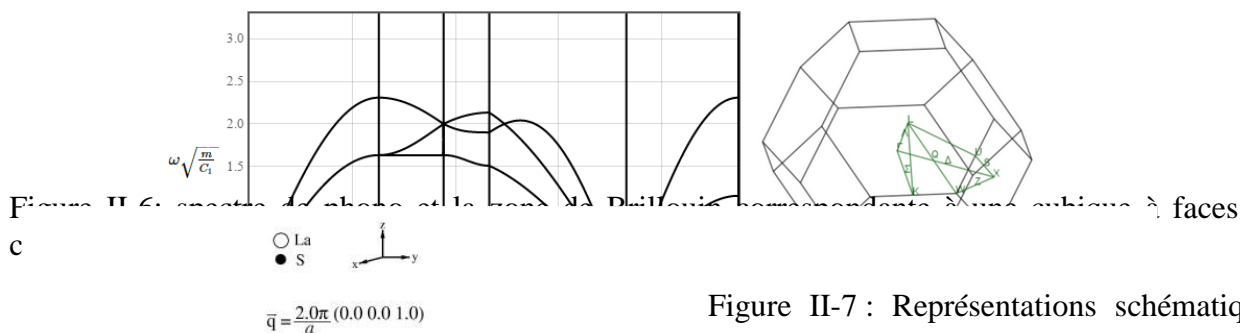


Figure II-6: Spectre de dispersion et le mode de Brillouin correspondants à un cubique à faces

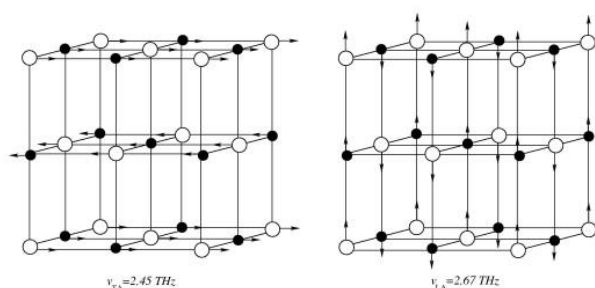


Figure II-7: Représentations schématiques des vecteurs de vibration décrivant les modes de vibration locales chaque flèche représente le vecteur de la vibration de l'atome d'oxygène dans chacune de la mode dégénéré. Composants sur d'autres atomes sont petites et non représenté. Les quatre

Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés à  $90^\circ$  l'un de l'autre. D'une manière générale que si la maille élémentaire contient  $p$  atomes, les courbes de dispersion sont constituées de  $3p$  branches, dont 3 branches acoustiques et  $3p - 3$  branches optiques. Cela donne bien, pour  $p = 2$ , 3 branches acoustiques et 3 branches optiques. Les courbes de dispersion dépendent maintenant de la direction de propagation. Les modes transversaux sont dégénérés et en raison de la symétrie cristalline on ne voit que quatre branches : longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA), et transverse acoustique (TA).

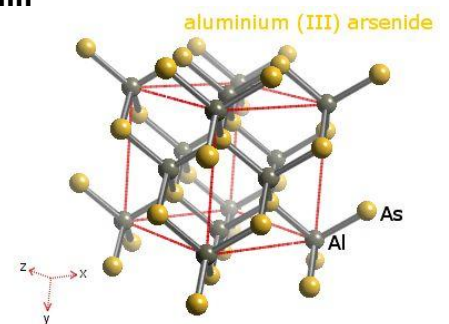
### Calcul du spectre de dispersion du composé AlAs par le code abinit

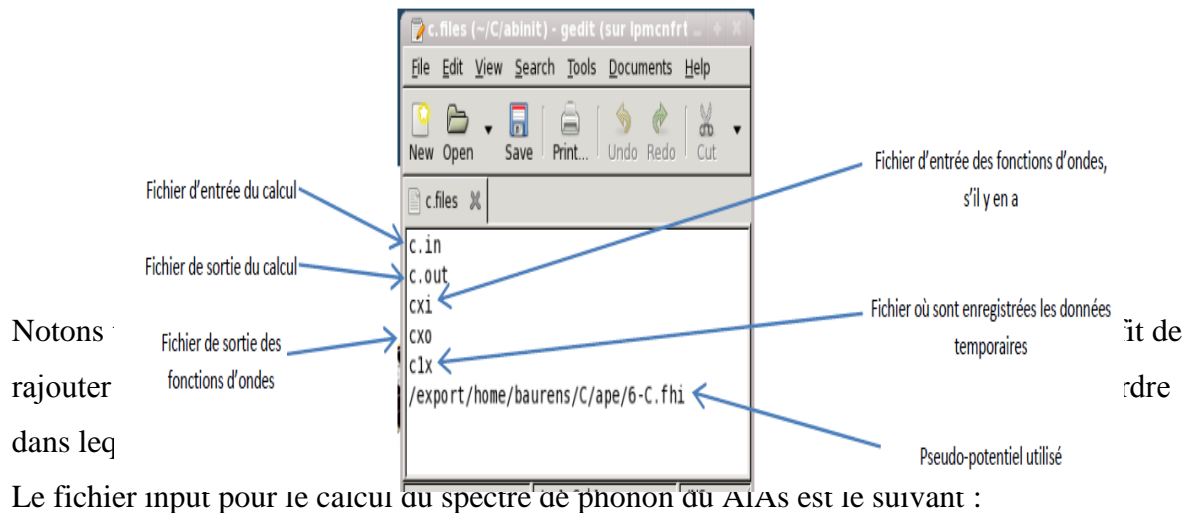
Nous décrirons ici les modes de vibration  $\omega(k)$  d'un cristal et

L'énergie de ces modes. La physique classique suffit à mettre en évidence les modes de vibration ; ils 'agit en fait d'un problème de ressorts couplés. Il faut en revanche faire appel à la

Mécanique quantique pour en quantifier l'énergie. Ces quanta d'énergie de vibration sont assimilés à des particules appelées phono

Abinit est un programme développé par l'Université de Louvain, en Belgique. C'est un programme de simulation très utilisé en physique du solide puisqu'il permet de simuler des mailles d'atomes, et de prévoir les effets de perturbations sur celles-ci (comme lorsqu'on éloigne progressivement deux atomes). Il est aussi très utilisé (et c'est dans ce sens que nous l'avons utilisé) pour obtenir les structures de bande d'une maille (dans notre cas, nous avons des mailles cristallines de carbone, silicium, carbure de silicium, germanium et fluorure de lithium). Il s'utilise, comme APE, par le biais du terminal Linux, et ses fichiers d'entrée et de sortie sont édités sous forme de fichier texte. Abinit utilise un fichier d'entrée, « atome.in » et un fichier « atome.files ». Dans « atome.files » sont référencés les fichiers d'entrées, de sorties, ainsi que le pseudo-potentiel utilisé. Abinit va lire ce fichier pour savoir quelle entrée utiliser, où écrire en sortie, et quel pseudo-potentiel sont à utiliser. Une capture d'écran de ce fichier est donnée ci-dessous :





```

# Crystalline AIAs : computation of the phonon spectrum

ndtset 10
#Set 1 : ground state self-consistency

getwfk1 0 # Cancel default
kptopt1 1 # Automatic generation of k points, taking
# into account the symmetry
nqpt1 0 # Cancel default
tolvrs1 1.0d-18 # SCF stopping criterion (modify default)
rfphon1 0 # Cancel default

#Q vectors for all datasets

#Complete set of symmetry-inequivalentqpt chosen to be commensurate
# with kpt mesh so that only one set of GS wave functions is needed.
#Generated automatically by running GS calculation with kptopt=1,
# nshift=0, shiftk=0 0 0 (to include gamma) and taking output kpt set
# file as qpt set. Set nstep=1 so only one iteration runs.

nqpt 1 # One qpt for each dataset (only 0 or 1 allowed)
# This is the default for all datasets and must
# be explicitly turned off for dataset 1.

qpt2 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
qpt3 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
qpt4 2.50000000E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
qpt5 5.00000000E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
qpt6 2.50000000E-01 2.50000000E-01 0.00000000E+00
qpt7 5.00000000E-01 2.50000000E-01 0.00000000E+00
qpt8 -2.50000000E-01 2.50000000E-01 0.00000000E+00
qpt9 5.00000000E-01 5.00000000E-01 0.00000000E+00
qpt10 -2.50000000E-01 5.00000000E-01 2.50000000E-01

#Set 2 : Response function calculation of d/dk wave function

iscf2 -3 # Need this non-self-consistent option for d/dk
kptopt2 2 # Modify default to use time-reversal symmetry
rfphon2 0 # Cancel default
rfelld2 2 # Calculate d/dk wave function only
tolwfr2 1.0d-22 # Use wave function residual criterion instead

#Set 3 : Response function calculation of Q=0 phonons and electric field pert.

getddk3 2 # d/dk wave functions from last dataset
kptopt3 2 # Modify default to use time-reversal symmetry
rfelld3 3 # Electric-field perturbation response only

#Sets 4-10 : Finite-wave-vector phonon calculations (defaults for all datasets)

getwfk 1 # Use GS wave functions from dataset1
kptopt 3 # Need full k-point set for finite-Q response
rfphon 1 # Do phonon response
rfatpol 1 2 # Treat displacements of all atoms
rfdir 1 1 1 # Do all directions (symmetry will be used)
tolvrs 1.0d-8 # This default is active for sets 3-10

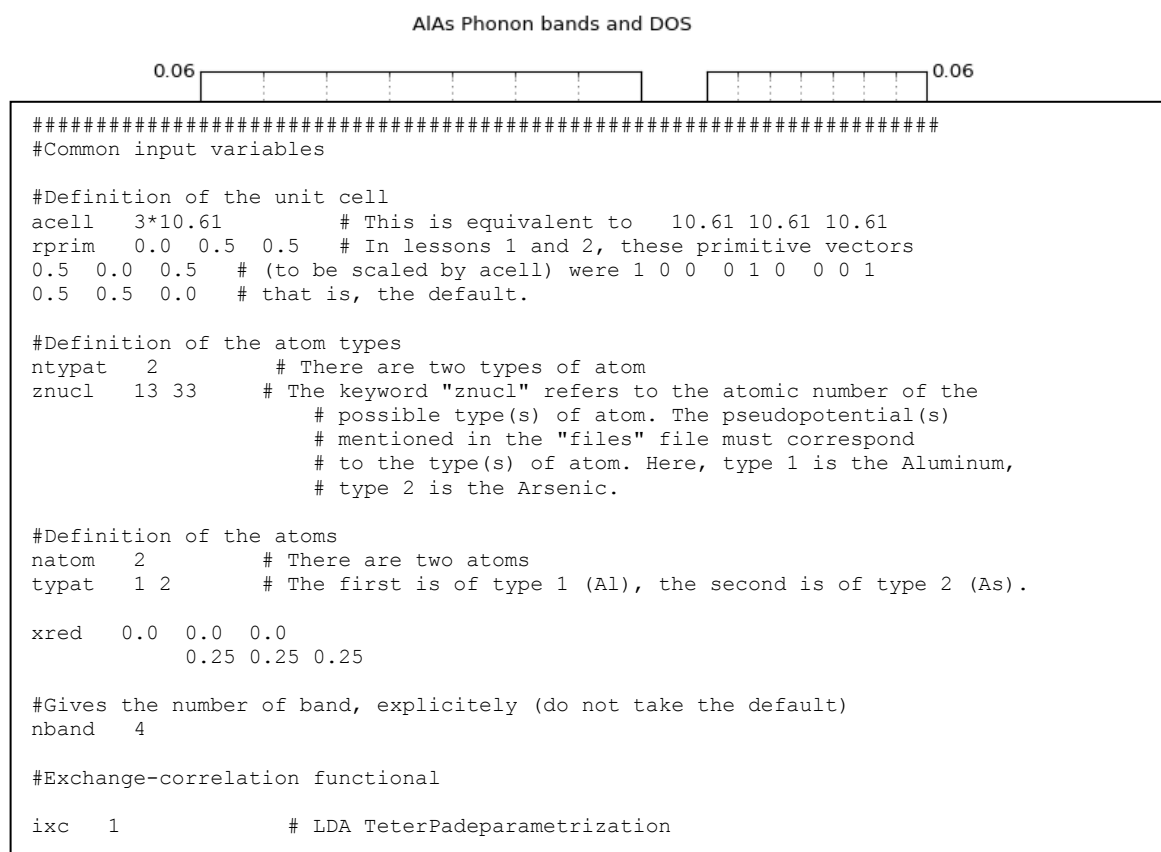
```

Avec la théorie de la dynamique de réseau et des ordinateurs puissants et rapides, on peut calculer les caractéristiques de phonons utilisant es méthode du premier principe ou méthodes *ab initio*. La théorie de la dynamique du réseau vient de Born et Huang. Elle suppose que l'énergie potentielle interatomique est fonction de la position instantanée des noyaux atomiques. L'énergie potentielle est élargie en termes de déplacements d'atomes de positions d'équilibre. Les coefficients de dilatation sont appelés constantes de force. Les termes linéaires d'expansion disparaissent parce qu'à leurs positions d'équilibre ces forces atomiques disparaissent. Les calculs sont limités à l'interaction harmonique. Et l'équation du mouvement atomique des atomes vibrant sont exactement soluble, et la solution est fournie par le problème aux valeurs propres :  $\omega^2(k, j) E(k, j) = D(k) E(k, j)$ . Pour être plus commode une super cellule est construit du le cristal avec condition imposées aux limites à trois dimensions. L'approche de la super cellule réduit considérablement le nombre d'atomes explicitement traités d'un solide. La méthode directe est décrite au sein de l'approche de super cellule. Nous vous rappelons qu'à l'équilibre toutes les forces agissant sur des atomes de super cellule disparaissent.

Nous donnons ainsi les démarches à suivre pour l'obtention des courbes de dispersion des phonons avec le code abinit (voire figure II-7), au-dessus le fichier input utilisé pur cette tâche. Les détails de calculs seront présentés dans le chapitre résultats.

```
$ abinit< trf2_1.files >& log
$ mrgddb< trf2_3.in
$ anaddb< trf2_4.files > trf2_4.log
$ anaddb< trf2_5.files > trf2_5.log
$ band2eps < trf2_6.files > trf2_6.log
```

Figure II-7 : courbe de dispersion ainsi que la densité de phonon du AIAs calculée par le code abinit



## Conclusions et Perspectives

Cette modeste contribution a permis d'élucider le statut actuel des calculs des phénomènes de l'optique non linéaire par une méthode classique et une simulation de type *ab initio*. Dans les cas les plus délicats, nous avons essayé de présenter le formalisme du second harmonique via une approche classique compréhensible au lecteur de quatrième année de physique des matériaux. Pendant ce mémoire, nous nous sommes attachés, d'une part, à utiliser le formalisme de Lagrange simplifié pour optimiser la réponse non linéaire à un champ électromagnétique appliqué. Une rallonge de type quantique est aussi présentée.

Son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'industrie et son omniprésence dans notre vie quotidienne font de l'optique non linéaire un sujet idéal pour la recherche scientifique. La recherche de nouveaux matériaux pour des nouvelles applications, l'amélioration de celles qui existent déjà et la suppression des effets indésirables passe inéluctablement par une connaissance approfondie de ses propriétés à toutes les échelles. Dans cette manière de voir les choses, notre travail, centré sur les caractéristiques du phénomène non linéaire de second harmonique un composé de type chalcopyrites, le  $\text{ZnGeP}_2$ . Deux objectifs étaient mis en évidence. Ils consistaient, d'une part, à déterminer les propriétés structurales et électroniques du  $\text{ZnGeP}_2$ , à l'aide de calculs *ab-initio*, en vue de fournir des éléments-clé, telle que la structure de bande énergétique, pour l'interprétation de ses spectres optiques ; ainsi que pour améliorer la compréhension des propriétés optiques non linéaires dans les composés étudiés. Le SHG a été simulé à l'aide du code ELK. Le phénomène de génération de second harmonique a pu être mis en évidence dans le  $\text{ZnGeP}_2$ . Tout cela grâce à la connaissance des contributions des transitions inter bandes permises qui nous ont permis de calculer quelques paramètres optiques tels que les fonctions diélectriques et l'indice de réfraction. Une attention est portée sur la grande valeur de la biréfringence et l'anisotropie trouvées. Nos résultats simulés en étaient mis en concordance aux données expérimentales et prouvaient leur validité.

Les perspectives envisagées pour ce thème concernent à la fois la partie théorique et simulations. Tout d'abord, des études complémentaires doivent être menées sur les réponses de haut degrés comme le troisième harmonique, et la cause de la non linéarité en point de vue

contribution chimique. Nous faisons allusion au phénomène head-to-tail (noncentrosymmetrical) arrangement des liaisons chimiques, et, par ce moyen, une amélioration de la réponse non linéaire.

