AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv 19840035
Cote S/Mz 84/2
Loc

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

IOANNIS VAMVAKAS

CONTRIBUTION A L'ETUDE DYNAMIQUE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE $Ag\ Ga\ Te_2$

Soutenue le 31 janvier 1984 devant la Commission d'Examen

MM. J. PROTAS ..... Président
C. CARABATOS ..... Examinateur
D. DURAND ..... "
P. EUTHIMIOU ..... "
G. KUGEL ..... "
G. MORLOT ..... "

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

M. CHAUVIN	André
M. COUSOT	Patrick
M. DAX	Jean-Pierre
M. GARDAN	Yvon
M. RHIN	Georges
M. ROGER	Claude
M. ROUX	André
Mme SEC	Antoinette
M. SCHMITT	Bruno

MECANIQUE

M. BERVEILLER	Marcel
M. MOLINARI	Alain
M. PLUVINAGE	Guy

PHYSIQUE

M. BARO	Raymond
M. CARABATOS	Constantin
M. CERTIER	Michel
M. CHARLIER	Alphonse
M. DURAND	Dominique
M. HEIZMANN	Jean-Julien
M. KLEIM	Roland
M. LEPLEY	Bernard
M. LERAY	Joseph
M. LONCHAMP	Jean-Pierre
M. STEBE	Bernard
M. TAVARD	Claude
M. UZAN	Edmond

CHIMIE

Mme CAGNIANT	Denise
M. FALLER	Pierre
M. MULLER	Jean-François
M. PAQUER	Daniel
M. WENDLING	Edgar

ECOLOGIE

M. NOURISSON	Michel
M. PIHAN	Jean-Claude

AUTOMATIQUE

M. MUTEL	Bernard

C'est un plaisir d'exprimer ici mes sentiments de vive reconnaissance à Monsieur le Professeur C. CARABATOS qui m'a accueilli dans son groupe de recherche. Ses multiples conseils, la bienveillance et la haute valeur humaine et scientifique avec laquelle il a dirigé ce travail m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie Monsieur le Professeur J. PROTAS d'avoir bien voulu présider le jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mademoiselle P. EUTHIMIOU Professeur à l'Université d'Athènes, à Monsieur G. MORLOT Professeur à Nancy et à Monsieur D. DURAND Professeur à METZ, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour leur participation au jury.

Je remercie particulièrement G. KUGEL pour ses multiples conseils précieux qu'il m'a prodigués et pour sa participation au jury.

Je tiens à remercier tout spécialement le Docteur G. KANELLIS pour ses multiples encouragements et discussions approfondies. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je ne veux pas oublier mes collègues de laboratoire qui m'ont apporté de multiples encouragements.

Enfin ce mémoire n'aurait pas vu le jour sans le dévouement de Madame M. JUNG qui en a dactylographié le texte. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

Les composés ternaires du type I - III - VI et II_B - IV - V_2 s'avèrent avoir des propriétés intéressantes en partie issues des combinaisons des propriétés respectives des composés binaires parents II_B - VI et III - V.

On s'aperçoit que la famille des semi conducteurs ternaires est beaucoup plus grande que celle des binaires.

De cette façon 18 ternaires du type I_B - III - VI sont connus chimiquement.

La forte ressemblance de la structure chalcopyrite à celle de la blende nous permet de pouvoir prédire qualitativement certaines propriétés physiques des composés du type chalcopyrite. Ce fait est assez intéressant et nous permet de mieux comprendre la nature des liaisons chimiques des cristaux ayant une symétrie quadratique.

Leur intérêt technologique touche à leurs propriétés optoélectroniques (propriétés optiques linéaires et non linéaires dans le visible et l'infra rouge), détecteurs infra rouge ainsi qu'ai domaine des diodes photoémettrices.

Dans le présent travail nous avons mis au point un modèle phénoménologique afin d'expliquer les courbes de dispersion des phonons obtenues par diffusion inélastique de neutrons thermiques sur le composé Ag Ga Te_2. Ces mesures complètent les mesures obtenues par infrarouge (39).

Nous avons pu montrer que ce composé a un caractère fortement covalent et pour une meilleure approximation il faudrait tenir compte de la polarisabilité électronique des atomes.

PLAN GENERAL

Chapitre 1 Dynamique cristalline

Chapitre 2 Eléments de théorie des groupes

Chapitre 3 Théorie de la diffusion neutronique

Chapitre 4 Structure et propriétés de symétrie des composés ternaires

Chapitre 5 Résultats expérimentaux

Chapitre 6 Modèle théorique et interprétation de résultats obtenus

Annexe 1

Annexe 2

CHAPITRE 1

DYNAMIQUE CRISTALLINE

Introduction

Le problème de la dynamique cristalline consiste à rechercher les fréquences et les modes de vibration d'un cristal. C'est un problème difficile à cause du nombre de degrés de liberté nécessaires pour la description du cristal. Pour cette raison on est obligé à faire des approximations ; par ailleurs on simplifie le problème à l'aide de la symétrie du cristal.

Dans ce chapitre nous faisons un bref rappel de la théorie classique de BORN-VON KARMAN (1) , et ensuite nous rappelons rapidement les deux modèles les plus souvent utilisés : le modèle à ions rigides et le modèle de la coquille.

1.1. Description générale du mouvement atomique

Nous considérons un cristal parfait et infini constitué par une juxtaposition des mailles élémentaires identiques contenant m atomes chacune, définies par les vacteurs de base du réseau direct $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$.

La position de la $n^{ème}$ maille est donnée par

$$\vec{r}\,(n) = n_1\,\vec{a}_1 + n_2\,\vec{a}_2 + n_3\,\vec{a}_3 \qquad (1.1)$$

où n_1, n_2 et n_3 sont des entiers, $\vec{r}$ étant un vecteur de translation primitive du réseau direct.

La position d'équilibre de chaque atome de la $n^{ème}$ maille est définie par le vecteur $\vec{r}_o\left(\begin{smallmatrix} n \\ k \end{smallmatrix}\right)$ ($k = 1, \ldots m$) où

$$\vec{r}_o\left(\begin{smallmatrix} n \\ k \end{smallmatrix}\right) = \vec{r}_o\,(n) + \vec{r}_o\,(k) \qquad (1.2)$$

$\vec{r}\,(k)$ étant le vecteur définissant la position de l'atome k par rapport à l'origine de la $n^{ème}$ maille à l'intérieur de celle-ci.

Le réseau réciproque (2) est défini par les trois vecteurs $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ et $\vec{b}_3$ qui définissent à leur tour la maille élémentaire du réseau réciproque.

Les vecteurs $\vec{b}_i$ sont donnés par :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \qquad \vec{b}_i = 2\pi\,\frac{\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k}{V} \qquad (1.3)$$

où V le volume de la maille élémentaire.

On définit le vecteur translation du réseau réciproque par :

$$\vec{\tau}(h) = h_1\,\vec{b}_1 + h_2\,\vec{b}_2 + h_3\,\vec{b}_3 \qquad (1.4)$$

où h_1, h_2 et h_3 sont des entiers, et d'après la relation 1.3 on aura

$$\tau(h) \cdot \vec{r}\,(n) = 2\pi \times \text{entier} \qquad (1.5)$$

Jusqu'à présent nous aurons supposé que chaque atome est à sa position d'équilibre. En réalité les atomes vibrent autour de cette position.

Si $\vec{U}\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix}$ est le vecteur qui caractérise le déplacement de l'atome k par rapport à sa position d'équilibre, la position instantanée est donnée par :

$$\vec{r}\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} = \vec{r}_o\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} + \vec{u}\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} \qquad (1.6)$$

L'Hamiltonien du système des atomes en vibration est donné par :

$$H = T + \Phi \qquad (1.7)$$

où $T = \frac{1}{2} \sum m_k \cdot \dot{U}_i^2 \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$

et $\Phi = \Phi\ (U_1, \ldots U_N)$ est l'énergie potentielle.; elle ne dépend que de la position des noyaux si on considère que les électrons ayant une masse plus légère les accompagnent adiabatiquement dans leurs vibrations thermiques.: approximation adiabatique de BORN-OPPENHEIMER (3)

Si on développe la fonction potentielle en série de Taylor pour des faibles déplacements $\vec{U}$, on obtiendra :

$$\Phi = \Phi_o + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots \qquad (1.8)$$

1) Φ_o étant l'énergie potentielle à la position déquilibre ; elle peut être prise égale à zéro.

2) $$\Phi_1 = \sum_{lki} \Phi_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} U_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \Phi_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial U_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}}\right|_0 \qquad (1.9)$$

3) $$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{lki} \Phi_{ij} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} U_j \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} U_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \qquad (1.10)$$

avec $$\Phi_{ij} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \left.\frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \partial U_j \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}}\right|_0$$

4) $$\Phi_3 = \frac{1}{6} \sum_{lki} \sum_{l'k'j} \sum_{l''k''K} \Phi_{ijk} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} U_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} U_j \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} U_k \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix}$$

avec $$\Phi_{ijk} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} = \left.\frac{\partial^3 \Phi}{\partial U_i \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \partial U_j \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \partial U_k \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix}}\right|_0 \qquad (1.11)$$

Toutes les dérivées sont évaluées à la position déquilibre.

Etant donné qu'à l'équilibre la force agissant sur un atome doit être nulle, le terme Φ_1 du développement de Taylor est nécessairement nul. Si dans le dévloppement de Taylor on néglige tous les termes d'ordre supérieur à 2 (approximation harmonique) l'Hamiltonien du cristal sera donné par :

$$H = \frac{1}{2} \sum \Phi_{ij}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) U_i\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) U_j\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) + \sum m_k \dot{u}_i^2 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) \qquad (1.12)$$

Le coefficient $\Phi_{ij}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right)$ est appelé constante de force atomique du 2è ordre et elle représente l'opposée de la force exercée dans la direction i sur l'atome $\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)$ quand l'atome $\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right)$ est déplacé d'une longueur unité dans la direction j.

L'équation de Newton peut donc s'écrire :

$$m_k \cdot \ddot{U}_i\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) = - \sum_{l', k', j} \Phi_{ij}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) U_j\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) \qquad (1.13)$$

1.2. Propriétés générales de constantes de forces (4)

A) De la relation 1.10 on déduit que

$$\Phi_{ij}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) = \Phi_{ji}\left(\begin{matrix} l' & l \\ k' & k \end{matrix}\right) \qquad (1.14)$$

B) La relation 1.13 implique, pour une translation infinitésimale de l'ensemble du cristale que,

$$\sum_{l', k', j} \Phi_{ij}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) = 0 \qquad (1.15)$$

relation qui montre bien l'invariance de l'énergie potentielle par un déplacement de l'ensemble du cristal.

De même si on considère une rotation infinitésimale on obtient

$$\sum_{l', k'} \Phi_{ij}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) x_K\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) = \sum_{l', k'} \Phi_{ik}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) x_j\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) \qquad (1.16)$$

C) En raison de la périodicité du cristal, le potentiel reste invariable pour une translation primitive, c'est-à-dire que :

$$\Phi_{ij}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{ij}\begin{pmatrix} l+L & l'+L \\ k & k' \end{pmatrix} \tag{1.17}$$

et pour $L = -l$ on obtient

$$\Phi_{ij}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{ij}\begin{pmatrix} 0 & l'-l \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{ij}\begin{pmatrix} l \\ k & k' \end{pmatrix} \tag{1.18}$$

D) Si S est l'élément de symétrie (représenté par la matrice $\underset{\sim}{S}$) permettant de passer de la liaison $\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ à la liaison $\begin{pmatrix} L & L' \\ K & K' \end{pmatrix}$ alors

$$\underset{\sim}{\Phi}\begin{pmatrix} L & L' \\ K & K' \end{pmatrix} = \underset{\approx}{S}\,\underset{\sim}{\Phi}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}\,\underset{\approx}{S}^{t} \tag{1.19}$$

1.3. Matrice dynamique, valeurs propres, vecteurs propres

En raison de la périodicité du réseau, les solutions des équations du mouvement seront de la forme

$$U_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{V_\alpha(k)}{\sqrt{m_k}} \exp\left(2\pi i \vec{q}\cdot\vec{r}_0(l) - i\omega t\right) \tag{1.20}$$

où, $\vec{q}$ est le vecteur d'onde, V_α le déplacement d'un atome de la cellule unité. Si dans 1.13 on remplace U_i par son expression ci-dessus (1.20) on trouve :

$$\omega^2 V_i(k) = \sum_{k',j} \mathcal{D}_{ij}\begin{pmatrix} \vec{q} \\ k & k' \end{pmatrix} V_j(k') \tag{1.21}$$

où $\mathcal{D}_{ij}\begin{pmatrix} q \\ k & k' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k\, m_{k'}}} \sum_{l} \Phi_{ij}\begin{pmatrix} l \\ k & k' \end{pmatrix} \exp\left(-2\pi i \vec{q}\cdot\vec{r}_0(l)\right)$ (1.22)

La matrice $\underset{\sim}{\mathcal{D}}$ des coefficients $\mathcal{D}_{ij}\begin{pmatrix} \vec{q} \\ k & k' \end{pmatrix}$ et de dimension 3 m x 3 m s'appelle matrice dynamique .

De la relation 1.22 on déduit que

$$\mathcal{D}^{*}_{ij}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ kk'\end{pmatrix} = \mathcal{D}_{ji}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ k'k\end{pmatrix} \tag{1.23}$$

et par conséquent la matrice est Hermitienne :

$$\mathcal{D}_{ij}\begin{pmatrix}-\vec{q}\\ kk'\end{pmatrix} = \mathcal{D}^{*}_{ij}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ kk'\end{pmatrix}$$

Les solutions $V\ (k)$ de l'équation 1.21 qui correspondent aux valeurs $\omega_j^2\ (\vec{q})$ sont symbolisées par $V_i\begin{pmatrix}k\\ j\end{pmatrix}\vec{q}$ et forment les vecteurs propres de la matrice dynamique, d'où

$$\omega^2{}_{j'}\ (\vec{q})\ V_i\begin{pmatrix}k\\ j'\end{pmatrix}\vec{q} = \sum_{k',j} \mathcal{D}_{ij}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ kk'\end{pmatrix} V_j\begin{pmatrix}k'\\ j'\end{pmatrix}\vec{q} \tag{1.24}$$

De cette relation on déduit qu'à une constante près, on a :

$$1)\ \sum_{k,i} V_i^{*}\begin{pmatrix}k\\ j\end{pmatrix}\vec{q}\ V_i\begin{pmatrix}k\\ j\end{pmatrix}\vec{q}' = \delta_{jj'} \tag{1.25}$$

$$2)\ \sum_{j'} V_j^{*}\begin{pmatrix}k'\\ j'\end{pmatrix}\vec{q}\ V_i\begin{pmatrix}k\\ j''\end{pmatrix}\vec{q} = \delta_{ij}\,\delta_{kk'} \tag{1.26}$$

et que $\omega^2{}_j\ (\vec{q}) = \omega^2{}_j\ (-\vec{q})$ (1.27)

1.4. Différents types de modèles

Pour calculer les courbes de dispersion des phonons d'une structure cristalline il nous faut connaître :

A) les masses atomiques

B) les positions des atomes à l'équilibre

C) les constantes de force $\Phi_{ij}\begin{pmatrix}l\ l'\\ k\ k'\end{pmatrix}$ qui dépendent du type d'interaction interatomique considérée et leurs transformées de Fourier $\mathcal{D}_{ij}\begin{pmatrix}k\\ k'\end{pmatrix}\vec{q}$ pour pouvoir former la matrice dynamique dont la diagonalisation nous donne les fréquences et les modes de vibration.

Il y a plusieurs types de modèles d'interaction qui ont été envisagés jusqu'à présent, parmi lesquels on utilise principalement deux : A) le modèle à ions rigides et B) le modèle de la coquille.

1.4.1. Modèle à ions rigides

Ce modèle a été introduit par BORN et KELLERMANN (5) , et il considère les atomes comme sphères rigides chargées. Donc on considère deux types d'interactions entre les atomes :

A) Interactions Coulombiennes, qui sont des interactions d'origine électrostatique à longue portée.

B) Interactions répulsives à courte portée, duees principalement au recouvrement des nuages électroniques. Le tenseur d'interaction entre deux atomes $\left(\begin{smallmatrix}1\\k\end{smallmatrix}\right)$ et $\left(\begin{smallmatrix}1'\\k'\end{smallmatrix}\right)$ sera ainsi de la forme :

$$\underset{\sim}{\Phi}\left(\begin{smallmatrix}1&1'\\k&k'\end{smallmatrix}\right) = \underset{\sim}{\Phi}^{(C)}\left(\begin{smallmatrix}1&1'\\k&k'\end{smallmatrix}\right) + \underset{\sim}{\Phi}^{(R)}\left(\begin{smallmatrix}1&1'\\k&k'\end{smallmatrix}\right) \qquad (1.28)$$

où $\underset{\sim}{\Phi}^{(C)}$ est le potentiel Coulombien et $\underset{\sim}{\Phi}^{(R)}$ est le potentiel de recouvrement de BORN-MAYER

On obtient finalement

$$\mathscr{D}_{ij}\left(\begin{smallmatrix}k&k'\\ \vec{q}&\end{smallmatrix}\right) = C_{ij}\left(\begin{smallmatrix}k&k'\\ \vec{q}&\end{smallmatrix}\right) + R_{ij}\left(\begin{smallmatrix}k&k'\\ \vec{q}&\end{smallmatrix}\right) \qquad (1.29)$$

où

$$C_{ij}\left(\begin{smallmatrix}k&k'\\ \vec{q}&\end{smallmatrix}\right) = \frac{Z_k\, Z_{k'}}{\sqrt{m_k\, m_{k'}}} \sum \Phi_{ij}^{(C)}\left(\begin{smallmatrix}1&1'\\k&k'\end{smallmatrix}\right) \exp\left[i\vec{q}.\left(\vec{r}_o\left(\begin{smallmatrix}1'\\k'\end{smallmatrix}\right) - \vec{r}_o\left(\begin{smallmatrix}1\\k\end{smallmatrix}\right)\right)\right] \qquad (1.30)$$

et

$$R_{ij}\left(\begin{smallmatrix}k&k'\\ \vec{q}&\end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{\sqrt{m_k\, m_{k'}}} \sum \Phi_{ij}^{(R)}\left(\begin{smallmatrix}1&1'\\k&k'\end{smallmatrix}\right) \exp\left[i\vec{q}.\left(\vec{r}_o\left(\begin{smallmatrix}1'\\k'\end{smallmatrix}\right) - \vec{r}_o\left(\begin{smallmatrix}1\\k\end{smallmatrix}\right)\right)\right] \qquad (1.31)$$

En notation matricielle l'équation de mouvement devient

$$\omega^2(\vec{q})\; U(\vec{q}) = \underset{\sim}{\mathscr{D}}(\vec{q}) \cdot \underset{\sim}{U}(\vec{q}) \qquad (1.32)$$

Cette équation présente des solutions non triviales si le déterminant $\left| \mathscr{D}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{ij} \delta_{kk'} \right|$ est nul.

La matrice $\underset{\sim}{\mathcal{C}}$ ($\underset{\sim}{\mathcal{C}} = \underset{\sim}{Z}\,\underset{\sim}{C}\,\underset{\sim}{Z}$) ne dépend que de la symétrie du cristal et des distances interatomiques. Ses éléments sont calculés par la méthode d'EWALD (6) , (7)

Ce modèle prévoit une constante diélectrique optique $\mathcal{E}(\infty)$ toujours égale à 1 ce qui crée un désaccord avec les valeurs mesurées expérimentalement.

De même les relations :

$$\omega_L^2/\omega_T^2 = \mathcal{E}(0)/\mathcal{E}(\infty) \qquad (1.33)$$

$$\omega_L^2/\omega_T^2 = 4\pi \cdot (Ze)^2/\mu V \qquad (1.34)$$

ne sont pas vérifiées, (μ étant la masse réduite, définie par $\mu^{-1} = \sum (m_i)^{-1}$)

Ce désaccord provient du fait que d'après ce modèle, le nuage atomique suit rigidement le mouvement du noyau, c'est-à-dire qu'on néglige la polarisabilité électronique ; c'est cet effet qui peut expliquer le désaccord avec $\mathcal{E}(\infty)$ et le non respect des relations 1.33 et 1.34

Pour ces raisons COCHRAN (9) et WOODS (10) ont développé le modèle de la coquille, introduit par DICK et OVERHAUSER (8) , où on suppose que la polarisabilité atomique intervient :

1) sur les forces coulombiennes
2) sur les forces de courte portée

Autrement dit on considère que chaque atome est composé :

1) d'un noyau non polarisable, composé par le noyau atomique et les couches internes d'électrons.
2) d'une coquille formée par les électrons de valence.

La charge de l'ion k sera alors

$$Z_k e = (X_k + Y_k)\, e \qquad (1.35)$$

où X_k et Y_k sont les charges du coeur et de la coquille respectivement.

La polarisabilité électronique α_k de l'ion k sera alors donnée par (11)

$$\alpha_k = \frac{Y_k^2 e^2}{f_k} \tag{1.36}$$

où f_k est la constante de la force entre le coeur et la coquille de l'ion k.

Les interactions entre deux ions voisins considérées sont, comme la figure 1.1. le montre :

1) $\underset{\sim}{D}$ interaction coeur-coeur d'ions voisins
2) $\underset{\sim}{S}$ interaction entre coquilles d'ions voisins
3) $\underset{\sim}{K}$ interaction coeur-coquille d'un même ion
4) $\underset{\sim}{F}$ interaction entre coeur et coquille d'ions voisins

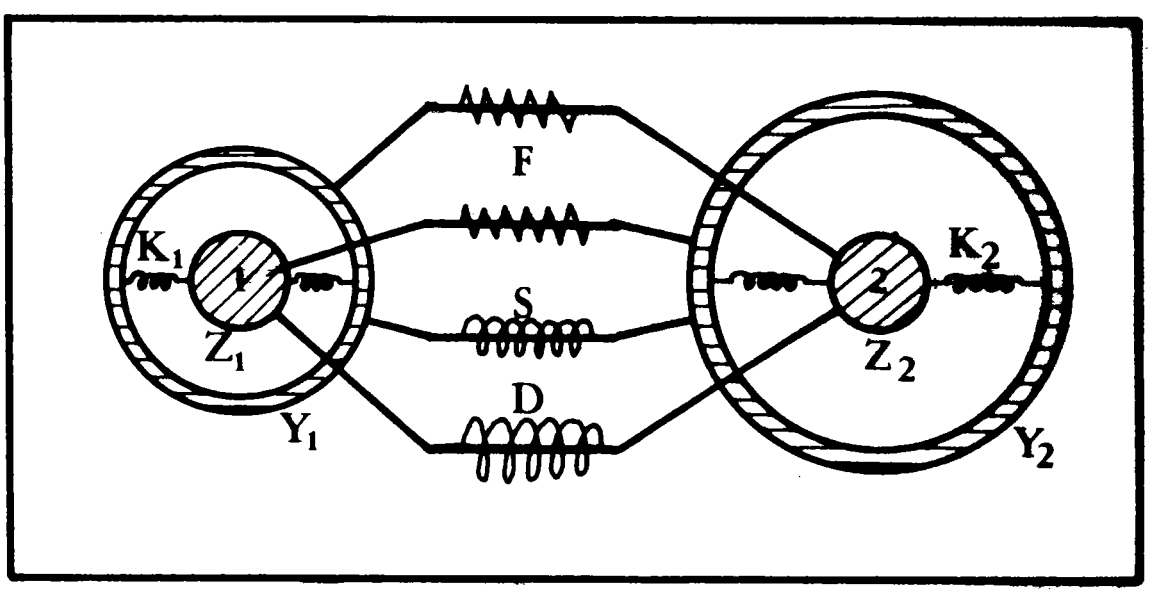


figure 1.1.

La matrice dynamique dans ce cas devient : (12)

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}} = (R + \underset{\sim}{Z}\,\underset{\sim}{e}\,\underset{\sim}{Z}) - (\underset{\sim}{T} + \underset{\sim}{Z}\,\underset{\sim}{e}\,\underset{\sim}{Y})\,(\underset{\sim}{\mathcal{Y}} + \underset{\sim}{Y}\,\underset{\sim}{e}\,\underset{\sim}{Y})^{-1}(\underset{\sim}{T} + \underset{\sim}{Z}\,\underset{\sim}{e}\,\underset{\sim}{Y})^{+} \tag{1.37}$$

où

$$\mathcal{Y}_{ij}\left(k\,k'\right) = S_{ij}\left(k\,k'\right) + \delta_{ij}\,\delta_{k\,k'}\,f_k \tag{1.38}$$

$$T_{ij}\left(k\,\vec{q}\,k'\right) = \sum_{l'\,k'} \Phi_{ij}^{(T)}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) \exp\left[i\vec{q}.\left(\vec{r}_o\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) - \vec{r}_o\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)\right)\right] \quad (1.39)$$

$$S_{ij}\left(k\,\vec{q}\,k'\right) = \sum_{l'\,k'} \Phi_{ij}^{(S)}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right) \exp\left[i\vec{q}.\left(\vec{r}_o\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) - \vec{r}_o\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)\right)\right] \quad (1.40)$$

Le premier terme de 1.37 correspond à l'approximation d'ions rigides.

L'équation de mouvement sera donc :

$$\omega^2 \underset{\sim}{M}\,\underset{\sim}{u} = \underset{\sim}{\mathcal{D}}\,\underset{\sim}{u} \quad (1.41)$$

Dans l'hypothèse où les interactions ne se font qu'à travers les coquilles, on aura :

$$\underset{\sim}{R} = \underset{\sim}{T} = \underset{\sim}{S} \quad (1.42)$$

où $\underset{\sim}{T} = \underset{\sim}{S} + \underset{\sim}{F}$ (1.43)

et $\underset{\sim}{R} = \underset{\sim}{S} + \underset{\sim}{D} + 2\,\underset{\sim}{F}$ (1.44)

ainsi que la montre COWLEY (13)

La polarisabilité électronique α_k et la polarisabilité mécanique à courte portée d_k seront, dans ce cas, définis par :

$$\alpha_k = \frac{Y_k^2}{f_k + (T_{kk})_o} \quad (1.45)$$

$$d_k = \frac{Y_k\, T_{kk\,o}}{f_k + (T_{kk})_o} \quad (1.46)$$

où $(T_{kk})_o$ est la trace de la matrice $\underset{\sim}{T}\left(k\,\vec{q}\,k'\right)$ pour $\vec{q} = o$.

CHAPITRE 2

ÉLÉMENTS DE THÉORIE DES GROUPES

Introduction

Dans ce chapitre nous donnons de brefs rappels sur l'application de la théorie des groupes aux propriétés physiques des cristaux. Nous rappelons les définitions fondamentales de la symétrie cristalline, et ensuite nous expliquons comment les propriétés de symétrie permettent de simplifier la matrice dynamique, de calculer les vecteurs symétrisés, et la dégénérescence d'un mode et enfin de définir et calculer les relations de comptabilité entre différents modes.

Symétrie des modes de vibration et théorie de groupes

La symétrie du réseau cristallin permet de déduire des simplifications entre les interactions atomiques et de simplifier considérablement le problème dynamique.

Cette méthode est dû à MARADUDIN, VOSKO et WARREN (14) , (15)

A) Groupe spatial d'un cristal

Soit R une opération de symétrie ponctuelle qui laisse le cristal invariant. Cette opération est représentée par une matrice (3 x 3) réelle et unitaire.

Le groupe spatial est l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent le cristal invariant. Une telle opération peut s'écrire :

$$F(m) = \left\{ R \,\middle|\, \vec{r}(m) + \vec{V}(R) \right\} \qquad 2.1$$

où $\vec{r}(m)$ est une translation primitive et $\vec{V}(R)$ est une translation non primitive associée à l'opération R . Au cas où tous les vecteurs $\vec{V}(R)$ sont tous nuls, le groupe est symmorphique sinon il est tous non symmorphique.

B) Application de l'opérateur F (m) à un atome.

Supposons que tous les atomes du cristal soient à l'équilibre, alors :

$$F(m)\ \vec{r}_o\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} = \left\{ R \,\middle|\, \vec{r}(m) + V(R) \right\} \vec{r}_o\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} =$$

$$= R\,\vec{r}_o\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} + \vec{r}(m) + V(R) = \vec{r}_o\begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix} \qquad 2.2$$

où $\vec{r}_o\begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix}$ est le position d'un atome équivalent. Le même raisonnement peut être appliqué dans le cas d'un cristal où chaque atome vibre autour de sa position d'équilibre $\vec{r}\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} = \vec{r}_o\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} + \vec{U}\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix}$

C) Invariante de l'énergie potentielle.

L'énergie potentielle du cristal reste invariante après l'application d'un opérateur F (m) aux positions atomiques du réseau :

$$\Phi\left(\ldots\ldots \begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} \ldots\ldots \right) = \Phi\left(\ldots\ldots \begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix} + R\,\vec{U}\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} \ldots\ldots \right) \quad 2.3$$

Si on développe le second membre en série de Taylor et on compare terme à terme avec le développement correspondant au premier membre on obtient :

$$\underset{\sim}{\Phi}\begin{pmatrix} N & N' \\ K & K' \end{pmatrix} = \underset{\sim}{R}\,\underset{\sim}{\Phi}\begin{pmatrix} n & n' \\ k & k' \end{pmatrix}\,\underset{\sim}{R}^{t} \quad 2.4$$

et on en déduit que

$$\Phi\begin{pmatrix} n+m & n'+m \\ k & k \end{pmatrix} = \Phi\begin{pmatrix} n & n' \\ k & k' \end{pmatrix} \quad 2.5$$

D) groupe du vecteur d'onde $\vec{q}$

Le groupe G $(\vec{q})$ du vecteur d'onde $\vec{q}$ est constitué des opérateurs de symétrie de G qui laissent le vecteur d'onde $\vec{q}$ du réseau réciproque invariant.

Les déplacements des atomes de leurs positions d'équilibre sont donnés par :

$$U_i\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} = \frac{u_i\left(k \middle| \vec{q}_j\right)}{\sqrt{m_k}} \exp\left(2\,\pi\, i\vec{q}.\,\vec{r}_o\,(n) - i\omega_j\,(\vec{q})\cdot t\right) \quad 2.6$$

Si on applique l'opérateur F (m) sur le cristal, le vecteur d'onde q et l'atome $\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix}$ deviendront $R\vec{q}$ et $\begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix}$ (rel. 2.2) et la fréquence du mode ne changera pas.

Les déplacements deviendront alors :

$$U_{i'}'\begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix} = \frac{u_{i'}'\left(K \middle| \vec{q}'_{j'}\right)}{\sqrt{m_k}} \exp\left(2\pi\, i\vec{q}.\,\vec{r}_o\,(N) - i\omega_{j'}\,(\vec{q})\cdot t\right) \quad 2.7$$

à l'aide de la relation $\vec{U}\begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix} = R\ \vec{U}\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix}$

on obtient ainsi :

$$\vec{r}_o(n) = R^{-1}\vec{r}_o\begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix} - \vec{r}_o(k) = R^{-1}\vec{r}_o(N) + R^{-1}\vec{r}_o(K) - \vec{r}_o(k) \qquad 2.8$$

d'où

$$U_{i'}'\begin{pmatrix} N \\ K \end{pmatrix} = \sum \frac{Ra'a\ u_a(k)\begin{pmatrix} \vec{q} \\ j \end{pmatrix}}{m_k} \exp\left(2\pi i \vec{q}\,(R^{-1}\cdot \vec{r}_o(K) - \vec{r}_o(k)\right) \times$$

$$\times \exp\left(2\pi i R\vec{q}\ \vec{r}_o(N) - \omega_j(\vec{q})\,t\right) \qquad 2.9$$

En comparant 2.7 et 2.9 on voit que :

$$\vec{q}' = R\vec{q} \quad \text{et} \quad \omega_{j'}(R\vec{q}) = \omega_j(\vec{q}) \qquad 2.10$$

Donc finalement on aura :

$$u'_{a'}\left(Rk \,\middle|\, \begin{matrix} R\vec{q} \\ j \end{matrix}\right) = \sum_{a,k'} Ra,'a\ \delta(k',k) \exp\left(2\pi i \vec{q}.\,(R^{-1}\vec{r}_o(Rk) - \vec{r}_o(k')\right) \times u_a\left(k' \,\middle|\, \begin{matrix} \vec{q} \\ j \end{matrix}\right) \text{ où } k = R^{-1}K \qquad 2.11$$

E) Représentation mécanique

On définit la matrice (q, Rm) de dimension 3 m x 3 m comme suit :

$$\Gamma_{ab}(kk'/\vec{q}, R) = R_{ab}\ \delta(k', R^{-1}k) \exp\left(2\pi i \vec{q}.(R^{-1}\vec{r}_o(k) - r_o(k'))\right) \qquad 2.12$$

c'est-à-dire que $\vec{V}'\begin{pmatrix} R\vec{q} \\ j \end{pmatrix} = \Gamma\left(\vec{q},R\right)\ V\begin{pmatrix} \vec{q} \\ j \end{pmatrix}$ 2.13

On montre que les propriétés de la matrice sont les suivantes : (14, 15)

$$1)\ \Gamma(\vec{q} + \vec{G}, R) = \Gamma(\vec{q},R) \qquad 2.14$$

G translation primitive du réseau réciproque.

2) $\underset{\sim}{\Gamma}^{+}(\vec{q}, R) = \Gamma^{-1}(\vec{q},R)$ 2.15

3) $\underset{\sim}{\Gamma}(\vec{q}, R_1 R_2) = \underset{\sim}{\Gamma}(\vec{q}, R_1)\,\underset{\sim}{\Gamma}(\vec{q}, R_2)$ 2.16

où R sont des éléments du groupe du vecteur d'onde $G(\vec{q})$

F) Propriétés de la matrice dynamique (14, 15)

On montre que :

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\vec{q}, R)\,\underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{q})\,\underset{\sim}{\Gamma}^{+}(\vec{q}, R) = \underset{\sim}{\mathcal{D}}(R\vec{q}) = \underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{q}) \qquad 2.17$$

On pose $\underset{\sim}{I}(\vec{q}, R) = \underset{\sim}{\Gamma}(\vec{q}, R)\exp\left(2\pi i\vec{q}\left(\vec{r}_o(m) + \vec{V}(R)\right)\right)$

d'où :

$$T_{ab}(\vec{q},R) = R_{ab}\,\delta(k', R^{-1}k)\exp\left(2\pi i\vec{q}.\left(\vec{r}_o(k) - R\vec{r}_o(k')\right)\right) \qquad 2.18$$

Si les matrices $\underset{\sim}{T}(R)$ sont irréductibles, la représentation $\{T(R) / \forall R \in G(\vec{q})\}$ s'appelle représentation irréductible des multiplicateurs (16) .

Cette représentation est unitaire :

$$T_{ba}^{*}(k'k\ \vec{q},R) = T_{ab}^{-1}(kk'/\vec{q},R) \qquad 2.19$$

Les matrices $\underset{\sim}{I}(\vec{q}, R)$ commutent avec la matrice dynamique (q) :

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{q}) = \underset{\sim}{I}^{-1}(\vec{q},R)\,\underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{q})\,\underset{\sim}{I}(\vec{q},R) \qquad 2.20$$

Si $\underset{\sim}{I}(R_i)\,\underset{\sim}{I}(R_j) = \underset{\sim}{I}(R_i R_j)\ \ \forall R_i, R_j \in G$, l'ensemble $\{T(R_i)\}$ est une représentation irréductible du groupe G.

G) Décomposition de la représentation mécanique.

Si on multiplie l'équation

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{q})\,\underset{\sim}{e}(\vec{q},j) = \omega_j^2(\vec{q})\,\underset{\sim}{e}(\vec{q},j)$$

par $\underset{\sim}{I}(\vec{q},R)$ (qui commute avec $\underset{\sim}{D}(\vec{q})$) on obtient :

$$\mathcal{D}(\vec{q})\,\underset{\sim}{I}(\vec{q},R)\,\underset{\sim}{e}(\vec{q},j) = \omega_j^2(\vec{q})\,\underset{\sim}{I}(\vec{q},R)\,\underset{\sim}{e}(\vec{q},j) \qquad 2.21$$

c'est-à-dire que si $\underset{\sim}{u}(\vec{q},j)$ est un vecteur propre de $\underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{q})$, il en est de même pour $\underset{\sim}{T}(\vec{q}, R)\ \underset{\sim}{e}(\vec{q},j)$.

En général on remplace l'indice j par un double indice $\sigma\mathcal{J}$ où σ caractérise les valeurs distinctes de $\omega_j^2(\vec{q})$ pour un $\vec{q}$ donné et $\mathcal{J}$ ($\mathcal{J} = 1, \ldots\ldots f_\sigma$) caractérise le vecteur d'onde d'une fréquence f_σ fois dégénérée. D'où :

$$\underset{\sim}{T}(\vec{q}, R)\ \underset{\sim}{e}(\vec{q}, \sigma\mathcal{J}) = \sum \tau^{(\sigma)}_{\mathcal{J}\mathcal{J}'}(\vec{q},R)\ \underset{\sim}{e}(\vec{q},\sigma\mathcal{J}') \qquad 2.22$$

$\tau^{(\sigma)}_{\mathcal{J}\mathcal{J}'}$ sont des matrices unitaires de dimension $f_\sigma \times f_\sigma$ et constituent une représentation irréductible du groupe $G(\vec{q})$. Maradudin et Vosko ont montré qu'on peut former une matrice $\underset{\sim}{U}(\vec{q})$ de dimension $3m \times 3m$ dont les colonnes sont les vecteurs propres de la matrice dynamique placés de cette façon que les f_σ vecteurs propres associés à la valeur propre $\omega(\vec{q}, \sigma\mathcal{J})$ se succèdent. D'après 2.22 on a que :

$$\underset{\sim}{U}^{-1}(\vec{q})\ \underset{\sim}{T}(\vec{q}, R)\ \underset{\sim}{U}(\vec{q}) = \underset{\sim}{\Delta}(\vec{q}, R) \qquad 2.23$$

où $\underset{\sim}{\Delta}(\vec{q}, R) =$

$$\begin{bmatrix} \tau^{(1)}(\vec{q},R) & 0 & 0 \\ 0 & \tau^{(2)}(\vec{q},R) & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \\ & & \ddots \end{bmatrix}$$

c'est-à-dire que $\underset{\sim}{\Delta}(\vec{q}, R)$ bloc-diagonalise les matrices $\underset{\sim}{T}(\vec{q}, R)$. Le nombre de fois (C_s) que la représentation irréductible $\overset{(s)}{\underset{\sim}{T}}(q,R)$ sera contenue dans la représentation réductible T (q,R) sera donné par :

$$C_s = h^{-1} \sum_R X(\vec{q},R)\ X^{(s)}(\vec{q},R)^* \qquad 2.24$$

où h est l'ordre du groupe et $X(\vec{q}, R)$, $X^s(\vec{q},R)$ sont les traces des matrices $\underset{\sim}{T}(\vec{q}, R)$ et $\underset{\sim}{\tau}^{(s)}(\vec{q},R)$.

On peut donc écrire l'équation aux baleurs propres sous la forme :

$$\mathcal{D}(\vec{q})\ \underset{\sim}{e}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ s\mu\mathcal{J}\end{pmatrix} = \omega_{s\mu}^{2}\cdot \underset{\sim}{e}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ s\mu\mathcal{J}\end{pmatrix} \qquad 2.25$$

où $\mathcal{J} = 1, \ldots f$ et $\mu = 1, \ldots C_s$

H) Bloc diagonalisation de la matrice dynamique.

On peut calculer les vecteurs propres à l'aide des opérateurs de projection $P_{\mathcal{J}\mathcal{J}'}^{(s)}(\vec{q})$ qui sont des matrices de dimension (3m x 3m) définies par :

$$\underset{\sim}{P}^{(s)}(\mathcal{J}\mathcal{J}') = \frac{f_s}{h}\sum_{R} \tau_{\mathcal{J}\mathcal{J}'}^{(s)}(\vec{q},R)^{*}\ \underset{\sim}{T}(\vec{q},R) \qquad 2.26$$

qui ont comme propriété :

$$P_{\mathcal{J}\mathcal{J}}^{(s)}(\vec{q})\ \underset{\sim}{e}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ s'\mu'\mathcal{J}'\end{pmatrix} = \delta_{ss'}\,\delta_{\mathcal{J}\mathcal{J}'}\,\underset{\sim}{e}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ s\mu\mathcal{J}\end{pmatrix} \qquad 2.27$$

L'application successive de ces projecteurs sur les 3m vecteurs orthonormés

$$\underset{\sim}{W}_{\beta} = \left\{\delta_{ff'}\right\} \qquad 2.28$$

donne C_s vecteurs qui se transforment de la même manière que les vecteurs $\underset{\sim}{e}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ s\mu\mathcal{J}\end{pmatrix}$:

$$\underset{\sim}{y}\begin{pmatrix}q\\ s\mu\mathcal{J}\end{pmatrix} = P_{\mathcal{J}\mathcal{J}'}^{(s)}(\vec{q})\ \underset{\sim}{W}_{\beta} \qquad 2.29$$

On montre que les vecteurs propres $\underset{\sim}{e}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ \mu\mathcal{J}s\end{pmatrix}$ sont une combinaison linéaire des vecteurs symmétrisés calculés précédemment. On peut ainsi bloc-diagonaliser la matrice dynamique à l'aide d'une transformation de similitude :

$$\underset{\sim}{\Delta}(\vec{q}) = \underset{\sim}{Z}^{+}(\vec{q})\ \underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{q})\ \underset{\sim}{Z}(\vec{q}) \qquad 2.30$$

où $\underset{\sim}{Z}(\vec{q})$ est une matrice formée à partir des vecteurs symétrisés.

Le nombre d'éléments indépendants de la matrice dynamique sera au plus :

$$N = \sum_s \frac{C_s\,(C_s + 1)}{2} \qquad 2.31$$

I) Relations de compatibilité

Les relations de compatibilité nous aident à établir la connexion entre deux branches de symétries différentes mais liées.

Nous savons que la représentation mécanique $\underset{\sim}{I}\,(\vec{q}, R)$ ne change pas lorsque $\vec{q}$ se déplace le long d'une ligne de façon que son groupe $G_0\,(\vec{q})$ reste le même.

Le problème se pose à partir du moment où $\vec{q}$ arrive en un point q_1 de symétrie différente p. ex. supérieure. Dans ce cas, la représentation mécanique $\underset{\sim}{I}\,(\vec{q}_1, R)$ du groupe $G_0\,(\vec{q}_1)$ admet $G_0\,(\vec{q})$ comme sous-groupe.

On peut alors dire qu'une représentation irréductible de $G_0\,(q_1)$ doit fournir une représentation de son sous-groupe $G_0\,(q)$.

Soient

$\tau'^{(t)} = \left\{ \tau^{(t)}\,(R)\ ;\ R \in G_0\,(\vec{q}_1) \right\}$ une représentation réductible de $G_0\,(q_1)$

$\tau^{(t)} = \left\{ \tau^{(t)}\,(R)\ ;\ R \in G_0\,(\vec{q}) \right\}$ une représentation irréductible

donnée par $\tau^{(t)}$ au sous groupe $G_0\,(\vec{q})$

$\tau^{(s)} = \left\{ \tau^{(s)}(R),\ R \in G_0(\vec{q}) \right\}$ les R.I. de $G_0(\vec{q})$.

Si on décompose la représentation $\tau'^{(t)}$ en somme directe :

$$\tau'^{(t)} = \sum_s C_s\,(t)\ \tau^{(s)} \qquad 2.32$$

où $C_s\,(t)$ est le nombre de fois que la R.I. $\tau^{(s)}$ est contenue dans $\tau^{(t)}$.

Les deux représentations sont dites compatibles si $\tau^{(s)}$ se

trouve dans la décomposition de $^{(t)}$, ou bien si $C_s\ (t) \neq 0$.

On établit les relations de compatibilité en utilisant les représentations irréductibles

$$C_s = \frac{1}{h} \sum_R X'^{(t)}\ (\vec{q}_1, R)\ X^{(s)*}\ (\vec{q}, R) \qquad 2.33$$

où h est l'ordre du groupe $G_o\ (\vec{q})$.

Cette dernière relation est utilisée pour suivre la symétrie des courbes de dispersion entre une ligne de symétrie élevée et un point de symétrie élevée au centre ou au bord de la zone de Brillouin. Dans ce cas, q est le vecteur d'onde le long de la ligne de symétrie, $\vec{q}_1$ celui du point terminal et $G_o\ (\vec{q})$ est un sous groupe de $G_o\ (\vec{q}_1)$.

CHAPITRE 3

THÉORIE DE LA DIFFUSION NEUTRONIQUE

Introduction

La diffusion de neutrons thermiques est un moyen puissant d'investigation de la matière condensée. Depuis l'avènement des réacteurs nucléaires en tant que sources de neutrons thermiques, une grande variété de phénomènes a été étudiée. L'intérêt des neutrons thermiques comme sonde provient des propriétés fondamentales du neutron : son manque de charge électrique, sa masse et son moment magnétique.

1) Premièrement, le fait que le neutron possède une charge électrique nulle signifie qu'il peut pénétrer profondément dans la matière, ce qui entraîne une diffusion par le volume et non par la surface de l'échantillon.

2) Deuxièmement, la longueur d'onde de de Broglie d'un neutron thermique est comparable aux distances interatomiques des solides. Ceci est dû à la valeur de la masse du neutron (figure 3-1). Les neutrons diffusés par des cristaux peuvent donc nous donner des informations sur leur structure.

3) Troisièmement, les neutrons peuvent être diffusés par les cristaus selon le processus inélastique, dans lequel le neutron échange par exemple de l'énergie avec les vibration thermiques des atomes dans le cristal. Ainsi en mesurant l'énergie du neutron incident et du neutron diffusé on obtient l'énergie du phonon, c'est-à-dire la fréquence de la vibration du réseau.

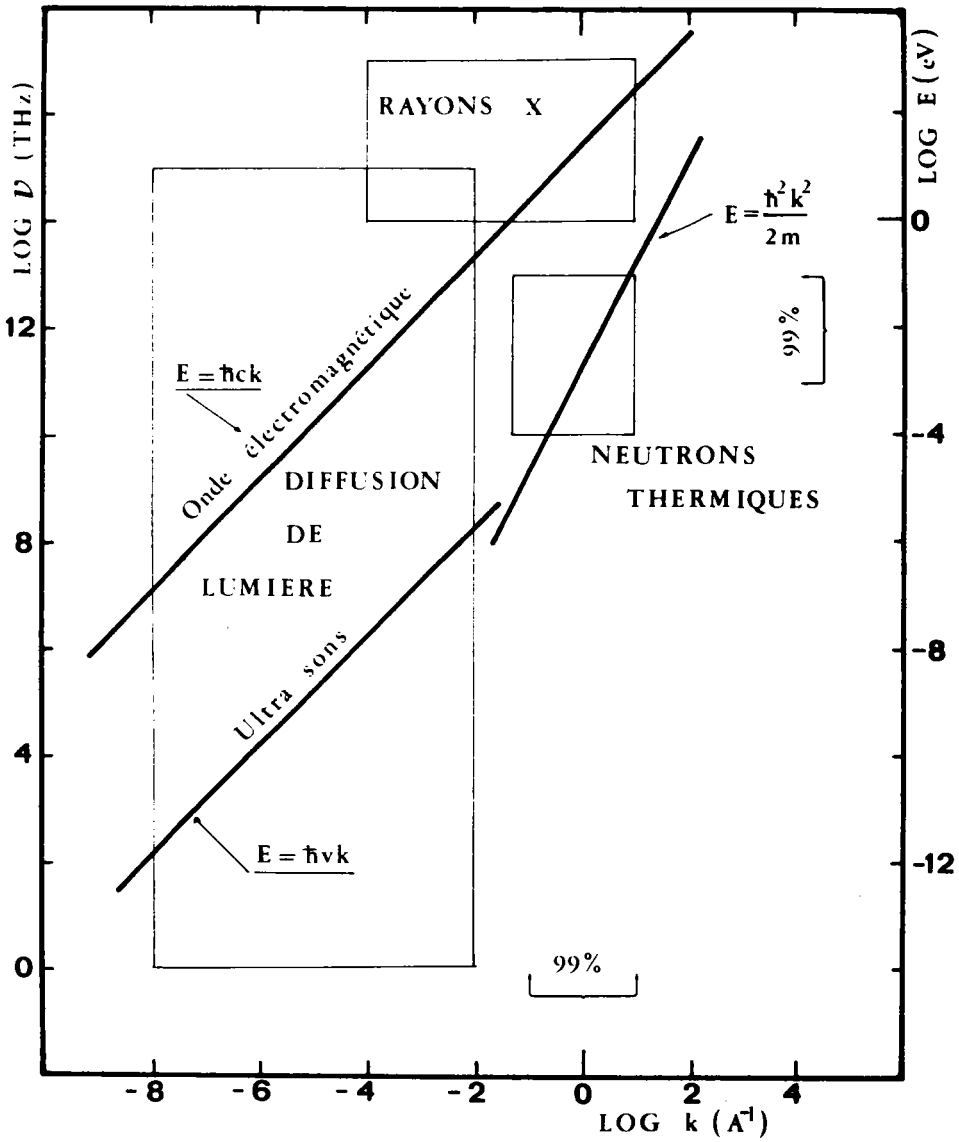


Figure 3-1 : Comparaison de différentes techniques expérimentales en énergie et en longueur d'onde (17)

La distribution énergétique typique des neutrons est représentée sur la figure (3-2).

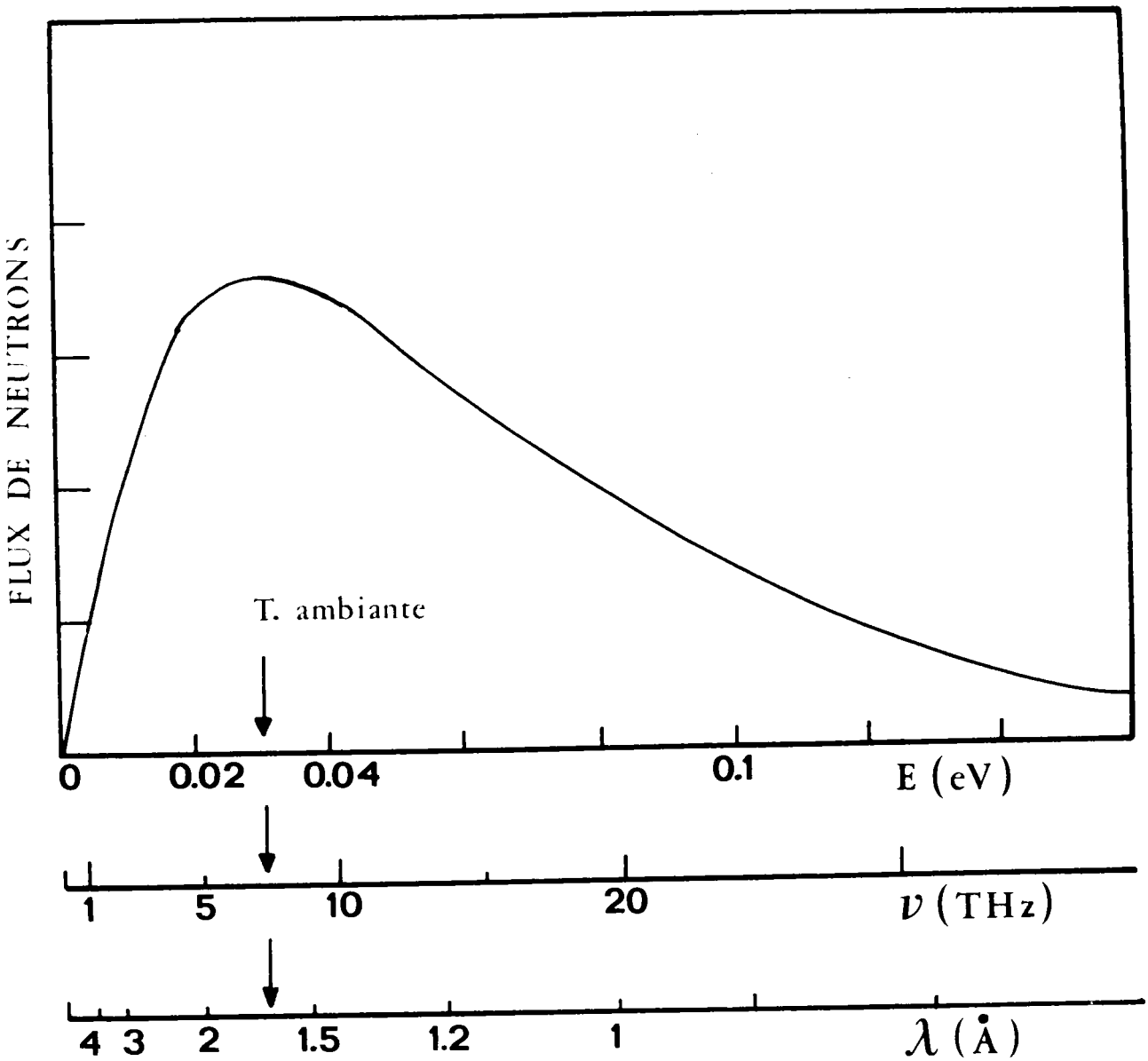


Figure 3-2 : Spectre typique des neutrons (18)

Le flux des neutrons d'énergie comprise entre E et E + dE est donné par l'expression :

$$n(E)\,dE = \frac{E}{(K_B T)^2} \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) dE \qquad (3.3)$$

où K_B est la constante de Boltzmaun et T la température exprimée en ^0K

La distribution énergétique typique des neutrons est représentée sur la figure (3-2).

On remarque que les neutrons disponibles pour des expériences ont une énergie comprise entre 3 et 150 meV avec un maximum aux environs de 30 meV ce qui correspond à un maximum près de 1.7Å en longueur d'onde.

3.1. Théorie de la diffusion neutronique

3.1.1. Diffusion nucléaire (19), (20)

Selon le principe de la diffusion neutronique, un faisceau de neutrons d'énergie comprise entre E et E + dE tombe sur le cristal ; un détecteur de neutrons compte les neutrons qui ont été diffusés dans sa direction. Dans l'expérience la plus simple, le nombre total de neutrons reçus par le détecteur pendant un certain temps est seul considéré. Les résultats sont exprimés à l'aide d'une quantité connue sous le nom de "section efficace différentielle de diffusion" qui exprime la probabilité pour qu'un neutron quitte la cible avec une énergie finale comprise entre E' et E' + dE' dans un angle solide $d\Omega$ suivant la direction $\vec{W}$ et pour un flux incident unité.

Puisque les neutrons possèdent un spin 1/2, donc deux états de spin, on peut utiliser des neutrons incidents tous dans un seul état de spin (neutrons polarisés) et mesurer en plus l'état de spin des neutrons diffusés. Le type d'expériences connu sous le nom d'"analyse de polarization" est surtout utilisé dans la diffusion magnétique.

Dans la suite nous calculons la forme générale de la section efficace différentielle de diffusion (S.E.D.D) puis nous introduisons les notions de diffusions cohérente et incohérente. Enfin nous donnons la section efficace de diffusion élastique cohérente par un cristal et la section efficace de diffusion inélastique cohérente par un phonon.

A) Forme Générale de la S.E.D.D.

Hypothèses de départ

1) La longueur d'onde du neutron étant bien supérieure à la taille du noyau, seule la diffusion par les états "S" est importante ; la diffusion est donc isotrope et indépendante de l'énergie initiale du neutron.

2) L'interaction entre un noyau et un neutron est faible et on peut appliquer la théorie des perturbations.

3) Le potentiel d'interaction est un pseudopotentiel de Fermi (21)

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \qquad 3.4$$

où $\vec{r}$ et m_n représentent la position et la masse du neutron et $\vec{r}_i$, b_i représentent la position et la longueur de diffusion du noyau.

4) La diffusion par un ensemble de noyaux s'obtient en sommant sur toutes les diffusions par les noyaux pris individuellement.

B) Expression générale de la S.E.D.D.

La fonction d'onde des neutrons incidents est une onde plane pouvant s'écrire sous la forme

$$\psi_0 = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \qquad 3.5$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde. Après la diffusion l'onde s'écrit :

$$\psi' = \exp(i\vec{k}'\cdot\vec{r}) \qquad 3.6$$

où $\vec{k}'$ est le vecteur d'onde du neutron diffusé. La variation de l'énergie du neutron s'écrit alors :

$$\Delta E = E_0 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2m_n}(\vec{k}^2 - \vec{k}'^2) \qquad 3.7$$

Le système diffuseur passe d'un état initial $|c\rangle$ à un état final $|c'\rangle$, le neutron passant par l'état $|k\rangle$ à l'état $|k'\rangle$, alors on peut écrire

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{c,c'}_{k,k'} = \frac{1}{\Phi}\cdot\frac{1}{d\Omega}\sum_{k'} W_{ck\to c'k'} \qquad 3.8$$

où Φ est le flux incident et $W_{ck\to c'k'}$ est le nombre de transitions par seconde d'un état $|ck\rangle$ à un état $|c'k'\rangle$ Calculé par la règle d'or de Fermi, W devient :

$$\sum W_{ck\to c'k'} = \frac{2\pi}{\hbar} f_{k'}(E) |\langle c'k'|V(\vec{r})|ck\rangle|^2 \qquad 3.9$$

où $\rho_{k'}(E)$ est la densité d'états finaux et $V(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction.

On peut calculer la S.E.D.D. en calculant la fonction $f_k(E)$ et le flux de neutrons pour le cas d'une transition $|ck\rangle \rightarrow |c'k'\rangle$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{ck}^{c'k'} = \frac{k'}{k}\left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle c'k'|V(\vec{r})|ck\rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_c - E_c') \qquad 3.10$$

où $$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k^2 - k'^2) = E - E' = \Delta E \qquad 3.11$$

Pour obtenir la S.E.D.D. pour tous les processus de diffusion, en somme l'équation précédente sur tous les états finaux $|c'\rangle$ et en moyenne sur tous les états initiaux qui apparaissent avec la probabilité P_c

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k}\left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{c,s} P_c \sum_{c',s'} |\langle kc'|V(\vec{r})|kc\rangle|^2 \times \qquad 3.12$$
$$\times \delta(\hbar\omega + E_c - E_c')$$

C) Potentiel d'interaction.

Le potentiel d'interaction entre un neutron et un noyau produisant la diffusion neutronique s'exprime sous la forme d'une fonction de Dirac :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\,\delta(\vec{r} - \vec{R}) \qquad 3.13$$

où b est la longueur de diffusion

$\vec{r}$ est la coordonnée du neutron
$\vec{R}$ est la position du noyau.

En écrivant l'amplitude de diffusion

$$f(k,k') = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \langle k'|V(\vec{r})|k\rangle \qquad 3.14$$

sous la forme (pour R = 0)

$$f = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \cdot b \int d\vec{r}\, \exp(-i\vec{k}'\cdot\vec{r})\,\delta(\vec{r})\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) = b \qquad 3.15$$

et en sommant sur les n noyaux du cristal, la S.E.D.D. s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE'} = \left|\frac{k'}{k}\right| \sum_c P_c \sum_{c'} |\langle c' | \sum_n b_n \exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}_n) | c\rangle|^2 \times \delta(\hbar\omega + E_c - E_{c'}) \qquad 3.16$$

avec $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$ et $\hbar\vec{k}$ définit le transfert de moment du neutron.

La fonction δ de l'énergie peut s'exprimer sous la forme intégrale

$$\delta(E_c - E_{c'} + \hbar\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp\left(i\left(\frac{E_{c'} - E_c}{\hbar} t - \omega t\right)\right) dt \qquad 3.17$$

où les états c et c' sont des états propres de l'hamiltonien du cristal tels que :

$$\exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right)|c\rangle = \exp\left(-\frac{iE_c t}{\hbar}\right)|c\rangle \qquad 3.18$$

Les éléments $b_{cc'}$ peuvent s'écrire sous la forme

$$b_\ell b_{\ell'} \langle c | \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell'}) | c'\rangle \langle c' | \exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell) | c\rangle \qquad 3.19$$

et la section efficace de diffusion prend la forme suivante pour une transition

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} b_\ell b_{\ell'} \int \langle c | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell'}} | c\rangle \langle c | e^{\frac{iHt}{\hbar}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell} e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | c\rangle \times e^{-i\omega t} dt \qquad 3.20$$

En moyennant sur les états initiaux et par sommation sur les états finaux on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE'} = \frac{k'}{k 2\pi\hbar} \sum_{\ell,\ell'} b_\ell b_{\ell'} \int e^{-i\omega t} dt \sum_c P_c \langle c | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell'}} e^{\frac{iHt}{\hbar}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell} e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | c\rangle \qquad 3.21$$

D) Diffusion cohérente et diffusion incohérente

Une complication du problème provient du fait qu'en général les longueurs de diffusion varient d'un noyau à l'autre à cause de la présence d'un ou plusieurs isotopes ou à cause des spins nucléaires ou à cause de deux.

Si la variation est aléatoire, la diffusion peut être considérée comme la somme de deux termes. Le premier est la diffusion provoquée par de systèmes d'atomes identiques (relativement à la position et au mouvement) mais avec toutes les longueurs de diffusions égales à $\bar{b}$ la longueur de diffusion moyenne du système. Il s'agit de la diffusion cohérente. Le second terme est celui de la diffusion donnée par un système atomique dans lequel chaque longueur de diffusion est remplacée par $b - \bar{b}$. C'est la diffusion incohérente. Les deux parties contiennent la loi de conservation des énergies mais seul le terme cohérent contient la loi de conservation des moments et peut donc seul permettre de déterminer les relations de dispersion $\omega_j(\vec{q})$ des modes normaux de vibration. Le tableau (3-1) représente les valeurs des sections efficaces de diffusion cohérente, les valeurs des longueurs de diffusion cohérente, ainsi que la section efficace d'absorption (22)

3.1.2. Diffusion cohérente par un cristal

Si on réécrit l'expression (3.21) en termes de représentation de Heisenberg de l'opérateur

$$\vec{R}_\ell(t) = \exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) \vec{R}_\ell \exp\left(\frac{-iHt}{\hbar}\right) \qquad 3.22$$

on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k 2\pi\hbar} \sum_{\ell,\ell'} b_\ell b_{\ell'} \int e^{-i\omega t} dt \, \langle \chi_{\ell\ell'}(t,\ell,\ell') \rangle \qquad 3.23$$

où la quantité $\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell'}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell(t)} \rangle = \langle \chi_{\ell\ell'}(t,\ell,\ell') \rangle$

est la moyenne thermique de l'opérateur

défini par :

$$\chi_{\ell\ell'}(t,\ell,\ell') = \langle m | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell'}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell(t)} | m \rangle \qquad 3.24$$

d'où

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k 2\pi\hbar} \sum_{\ell,\ell'} b_\ell b_{\ell'} \int \langle \chi_{\ell\ell'}(t,\ell,\ell') \rangle e^{-i\omega t} dt \qquad 3.25$$

	b_{coh}	S	S + s	σ_a		b_{coh}	S	S + s	σ_a
H	− 0.374	1.76	81.5	0.19	Sr	0.57	4.1	10	0.7
D	0.65	5.4	7.6	0.0003	Y	0.80	8		
He	0.30	1.1	1.1		Zr	0.70	6.16	6.3	0.10
Li	− 0.18	0.47	1.2	40	^{93}Nb	0.691	6.0	6.6	0.03
^{6}Li	0.18 + $+ i0.025$	0.4		570	Mo	0.661	5.5	6.1	1.4
					^{98}Tc	0.68	5.81		
Li	− 0.21	0.6	1.4		Ru	0.73	6.68	6.81	1.5
Be	0.774	7.53	7.54	0.005	Rh	0.60	4.4	5.6	90
B	0.63 + $+ i0.021$		4.4	430	Pd	0.59	4.4	4.8	4.0
					Ag	0.61	4.6	6.5	36
C	0.661	5.50	5.51	0.003	^{107}Ag	0.83	8.7	10	
^{13}C	0.60	4.5	5.5		^{109}Ag	0.43	2.3	6	
N	0.940	11.0	11.4	1.1	Cd	0.38+ $+ i0.12$			2650
O	0.577	4.2	4.24	0.0001					
F	0.55	3.8	4.0	0.006	In	0.36	1.63	1.6	115
Ne			2.9	0.2	Sn	0.61	4.6	4.9	0.35
Na	0.351	1.55	3.4	0.28	Sb	0.54	3.7	4.2	3.2
Mg	0.48	2.90	3.70	0.04	Te	0.56	4.0	4.5	2.7
Al	0.35	1.5	1.5	0.13	^{130}Te	0.52	3.4		
Si	0.42	2.16	2.2	0.06	^{132}Te	0.57	4.2		
P	0.53	3.5	3.6	0.09	^{134}Te	0.55	3.9		
S	0.31	1.2	1.2	0.28	^{136}Te	0.56	4.0		
Cl	0.99	12.2	15	19.5	I	0.52	3.4	3.8	3.7
Ar	0.20	0.5	0.9	0.4	Cs	0.49	3.0	7	17
K	0.35	1.5	2.2	1.2	Ba	0.52	3.4	6	0.6
^{39}K	0.37	1.72			La	0.83	8.7	9.3	5.3
Ca	0.49	3.0	3.2	0.25	Ce	0.46	2.7	2.7	0.48
^{40}Ca	0.49	3.0	3.1		^{140}Ce	0.47	2.8	2.9	
^{44}Ca	0.18	0.4			^{142}Ce	0.45	2.6	2.6	
Sc	1.18	17.5	24	19	^{141}Pr	0.44	2.4	4.0	6.7
Ti	− 0.34	1.45	4.0	3.5	Nd	0.72	6.5	16	26
^{46}Ti	0.48	2.90			^{142}Nd	0.77	7.5	7.5	
^{47}Ti	0.33	1.37			^{144}Nd	0.28	1.0	1.0	
^{48}Ti	− 0.58	4.23			^{146}Nd	0.87	9.5	9.5	
^{49}Ti	0.08	0.80			^{152}Sm	− 0.5	3		
^{50}Ti	0.55	3.80			^{154}Sm	0.8	8		
V	− 0.051	0.033	5.1	2.8	^{159}Tb	0.76	7.1		26
Cr	0.352	1.56	4.1	1.8	Ho	0.85	9.1	13	40
^{52}Cr	0.490	3.02			Dy	1.69	35.9		535
Mn	− 0.36	1.6	2.0	7.6	Er	0.79	7.8	15	100
Fe	0.96	11.4	11.8	1.4	Tm	0.55	3.8		71
^{54}Fe	0.42	2.2	2.5		Yb	1.26	20.5		22
^{56}Fe	1.01	12.8	12.8		Lu	0.73	6.7		65
^{57}Fe	0.23	0.64	2		Hf	0.88	9.7		61
Co	0.25	0.78	6	21	Ta	0.70	6	6	13
Ni	1.03	13.4	18.0	2.7	W	0.466	2.74	5.7	11
^{58}Ni	1.44	25.9			Re	0.92	10.6		50
^{60}Ni	0.30	1.1			Os	1.08	14.7	14.9	9
^{62}Ni	− 0.87	9.5			^{188}Os	0.78	7.65		
Cu	0.79	7.8	8.0	2.2	^{189}Os	1.10	15.21		
^{63}Cu	0.67	5.7			^{190}Os	1.14	16.33		
^{65}Cu	1.11	15.5			^{192}Os	1.19	17.80		
Zn	0.59	4.3	4.3	0.6	Ir	1.06	14.12		
Ga			7.5	1.8	Pt	0.95	11.2	12	
Ge	0.84	8.8	9.0	1.3	Au	0.76	7.3	9	57
^{75}As	0.63	5.0	8	2.5	Hg	1.3	22	26.5	210
Se	0.89	10.0		7.4	Tl	0.89	10.0	10.1	2.0
Br	0.67	5.7	6.1	3.8	Pb	0.96	11.5	11.5	0.1
Kr	0.76	7.2	7.7	18	Bi	0.864	9.35	9.37	0.02
Rb	0.55	3.8	5.5	0.42	Th	1.01	12.8	12.8	4.1
^{87}Rb	0.83	8.66			U	0.85	9.0		2.4

Tableau 3-1 Valeurs (en barus) des longueurs de diffusion cohérente, des sections efficaces de diffusion cohérente et des sections efficaces d'absorption.

Dans une première approximation nous allons considérer le cas d'un cristal comportant un atome par cellule élémentaire. La somme sur les cellules $\ell\ell'$ devient alors :

$$\sum_{\ell\ell'} \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell'}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell}(t)} \rangle = \sum N e^{i\vec{k}\cdot\vec{\ell}} \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{u}_0(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{u}_\ell(t)} \rangle \qquad 3.26$$

où $\vec{R}_\ell = \vec{\ell} + \vec{u}_\ell$

Si on exprime le déplacement $\vec{u}_\ell$ sous forme d'une somme de déplacement dus à des modes normaux :

$$\vec{u}_\ell = \left(\frac{\hbar}{2mN}\right)^{1/2} \sum_s \frac{\vec{\sigma}_s}{\sqrt{\omega_s}} \left(\hat{a}_s e^{i\vec{q}\cdot\vec{\ell}} + \hat{a}_s^+ e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\ell}}\right) \qquad 3.27$$

où $\hat{a}_s$ et $\hat{a}_s^+$ sont les opérateurs d'annihilation et de création des phonons, s l'indice de mode, $\vec{q}$ le vecteur d'onde et $\vec{\sigma}_s$ le vecteur de polarisation du mode. Dans le formalisme de Heisenberg, ces opérateurs s'écrivent sous la forme

$$\hat{a}_s(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} \hat{a}_s e^{\frac{-iHt}{\hbar}} = \hat{a}_s e^{-i\omega_s t} \qquad 3.28$$

et on peut donc écrire les produits scalaires $\vec{k}\cdot\vec{u}_\ell(t)$ sous la forme

$$\vec{k}\cdot\vec{u}_\ell(t) = \left(\frac{\hbar}{2mN}\right)^{1/2} \sum_s \frac{\vec{k}\cdot\vec{v}_s}{\sqrt{\omega_s}} \hat{a}_s e^{i(\vec{q}\vec{\ell}-\omega t)} + \hat{a}_s^+ e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{\ell}-\omega t)} \qquad 3.29$$

et la section efficace différentielle cohérente s'écrit :

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right|_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{N}{2\pi\hbar} \sum_\ell e^{i\vec{k}\vec{\ell}} \int \langle e^u e^v \rangle e^{-i\omega t} dt \qquad 3.30$$

où

$$V = -i\vec{k}\cdot\vec{u}_\ell(t) = i\sum h_s \hat{a}_s + h_s^* \hat{a}_s^+$$

$$u = -i\vec{k}\cdot\vec{u}_0(t) = -i\sum g_s \hat{a}_s + g_s \hat{a}_s^+$$

avec

$$g_s = \left(\frac{\hbar}{2mN}\right)^{1/2} \frac{\vec{k}\cdot\vec{\sigma}_s}{\sqrt{\omega_s}}$$

$$h_s = \left(\frac{\hbar}{2mN}\right)^{1/2} \frac{\vec{k}\cdot\vec{\sigma}_s}{\sqrt{\omega_s}} \exp i(\vec{q}\cdot\vec{\ell}-\omega t)$$

la moyenne thermique $\langle e^u e^v \rangle$ peut s'écrire

$$\langle e^u e^v \rangle = e^{\langle u^2 \rangle} e^{\langle uv \rangle} \qquad 3.31$$

et la S.E.D.D. cohérente s'écrit :

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE'}\right|_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi}\frac{k'}{k}\frac{N}{2\pi\hbar}\, e^{\langle u^2\rangle}\sum e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}}\int e^{\langle uv\rangle} e^{-i\omega t}\, dt \qquad 3.32$$

Le processus de diffusion peut être classé suivant le nombre d'oscillateurs excités ce qui revient à développer $e^{\langle uv\rangle}$

$$\exp\langle uv\rangle = 1 + \langle uv\rangle + \frac{1}{2}\langle uv\rangle^2 + \ldots \qquad 3.33$$

correspondant respectivement au processus à 0,1 et 2 phonons.

A) Diffusion élastique cohérente ($\exp\langle uv\rangle = 1$)

Si on intègre la relation (3.32) par rapport à dE' on obtient :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} N e^{\langle u^2\rangle}\sum \exp(i\vec{k}\cdot\vec{l})$$

$$= \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} N e^{\langle u^2\rangle}\frac{(2\pi)^3}{V_0}\sum \delta(\vec{k}-\vec{\tau}) \qquad 3.34$$

où V_0 est le volume de la cellule élémentaire

$\vec{\tau}$ un vecteur de base du réseau réciproque.

Cette diffusion a lieu uniquement lorsque le vecteur de transfert $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$ est égal à un vecteur du réseau réciproque. Elle est équivalente à une diffusion de Bragg (figure 3-3).

B) Diffusion cohérente à un phonon ($\exp\langle uv\rangle = \langle uv\rangle$)

Si on exprime $\langle uv\rangle$ en fonction des opérateurs $\hat{a}_s$ et $\hat{a}_s^+$ on obtient :

$$\langle uv\rangle = \sum_s g_s h_s^* \langle n_s+1\rangle + g_s h_s \langle n_s\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2mNV}\sum_s \frac{(\vec{k}\cdot\vec{\sigma}_s)^2}{\omega_s}\left(e^{-i\vec{q}\vec{l}-i\omega_s t}\langle n_s+1\rangle + e^{i\vec{q}\vec{l}-i\omega_s t}\langle n_s\rangle\right) \qquad 3.35$$

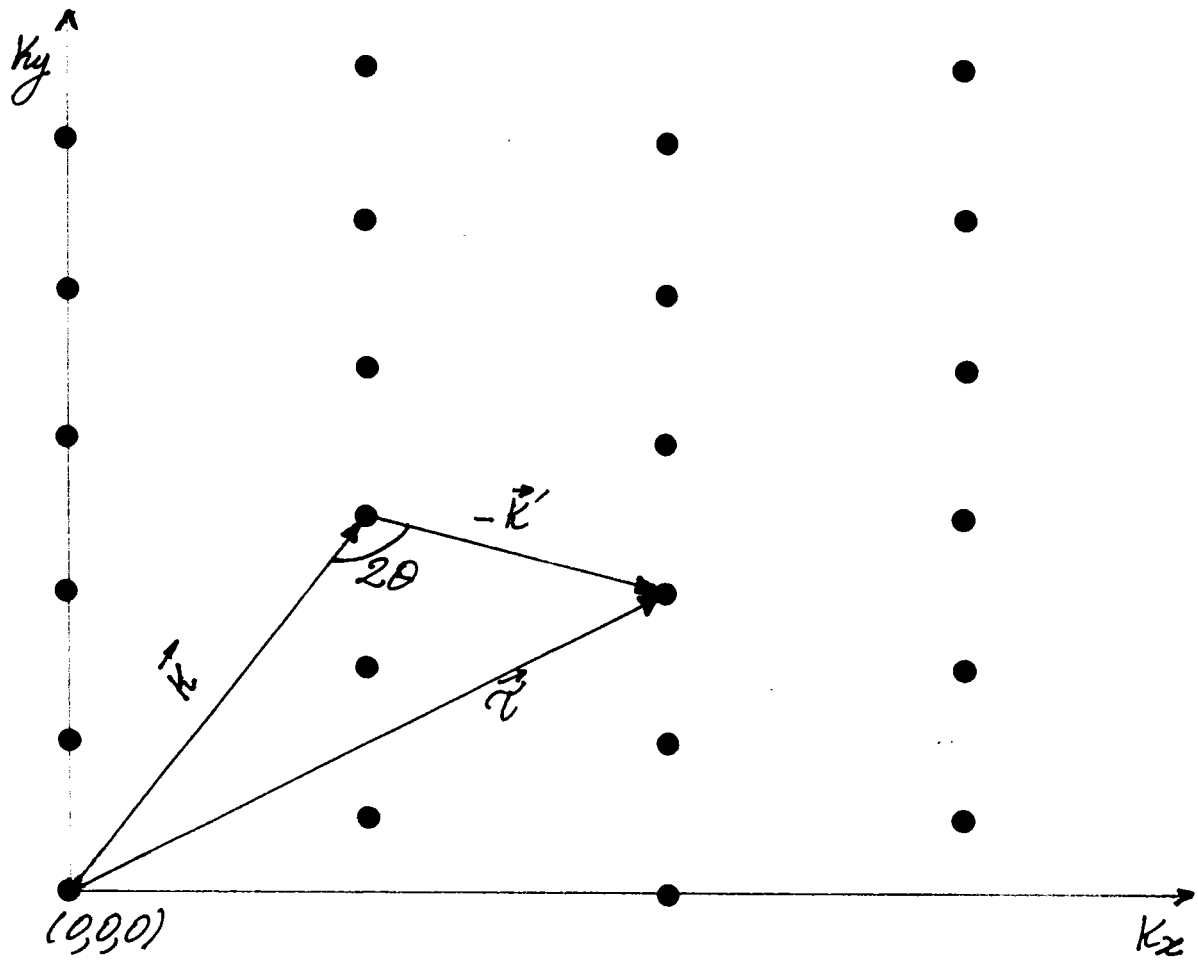


Figure 3-3 Représentation d'un schéma de diffusion élastique dans un plan du réseau réciproque d'un cristal à symétrie quadratique centrée.

où n_s est le facteur de population.

D'autre part si on transforme les sommes sur le temps et sur les sites sous forme de fonction δ :

$$\int e^{i(\omega_s-\omega)t}dt = 2\pi\delta(\omega_s-\omega) \qquad 3.36$$

$$\sum_{\ell} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{\ell}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0}\sum_{\tau}\delta(\vec{k}-\vec{q}-\vec{\tau}) \qquad 3.37$$

on obtient la S.E.D.D. par la création et l'annihilation d'un phonon

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right|_{\pm 1}^{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi}\cdot\frac{k'}{k}\frac{(2\pi)^2}{v_0}e^{\langle u^2\rangle}\sum_{s,\tau}\frac{(\vec{k}\cdot\vec{\sigma}_s)}{\omega_s}\begin{Bmatrix} n_s+1 \\ n_s \end{Bmatrix} \times$$

$$\times\,\delta(\omega\mp\omega_s)\,\delta(\vec{k}\mp\vec{q}+\vec{\tau}) \qquad 3.38$$

Les deux fonctions δ font apparaître les conditions de conservation d'énergie et de moment (figure 3-4)

$$\frac{\hbar}{2m_n}\left(\vec{k}^2 - \vec{k}'^2\right) = \hbar\omega_\zeta \qquad 3.39$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{k} = \vec{\tau} + \vec{q} \qquad 3.40$$

c) Cas d'un cristal à plusieurs atomes par cellule . Comme déjà vu , la position d'un atome k dans la cellule ℓ est définie par

$$\vec{r}(\ell k) = \vec{r}_0(\ell k) + \vec{u}(\ell k)$$

Les sections efficaces de diffusion élastique et inélastique cohérente dans le cas d'un cristal à plusieurs atomes par cellule seront données après une sommation supplémentaire :

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE'}\right|_{coh}^{el} = N\frac{(2\pi)^3}{V_0}\sum_{\tau}\delta(\vec{k}-\vec{\tau})\left(\sum_k \bar{b}_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_k} e^{-W_k}\right)^2 \qquad 3.41$$

où $$e^{-W_k} = \frac{\hbar}{4m_k N}\sum_s \frac{|\vec{k}\cdot\vec{\sigma}_s|}{\omega_\zeta} \langle 2n+1\rangle$$

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE'}\right|_{coh}^{inel} = \frac{k'}{k}\frac{(2\pi)^3}{V_0}\sum_{\zeta\tau}\frac{1}{\omega_\zeta}\left(\sum_k \frac{\bar{b}_k}{\sqrt{m_k}} e^{-W_k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_k}\vec{k}\cdot\vec{\sigma}_\zeta\right)^2 \times$$

$$\times \langle n_\zeta + 1\rangle \delta(\omega - \omega_\zeta)\,\delta(\vec{k} - \vec{q} + \vec{\tau}) \qquad 3.42$$

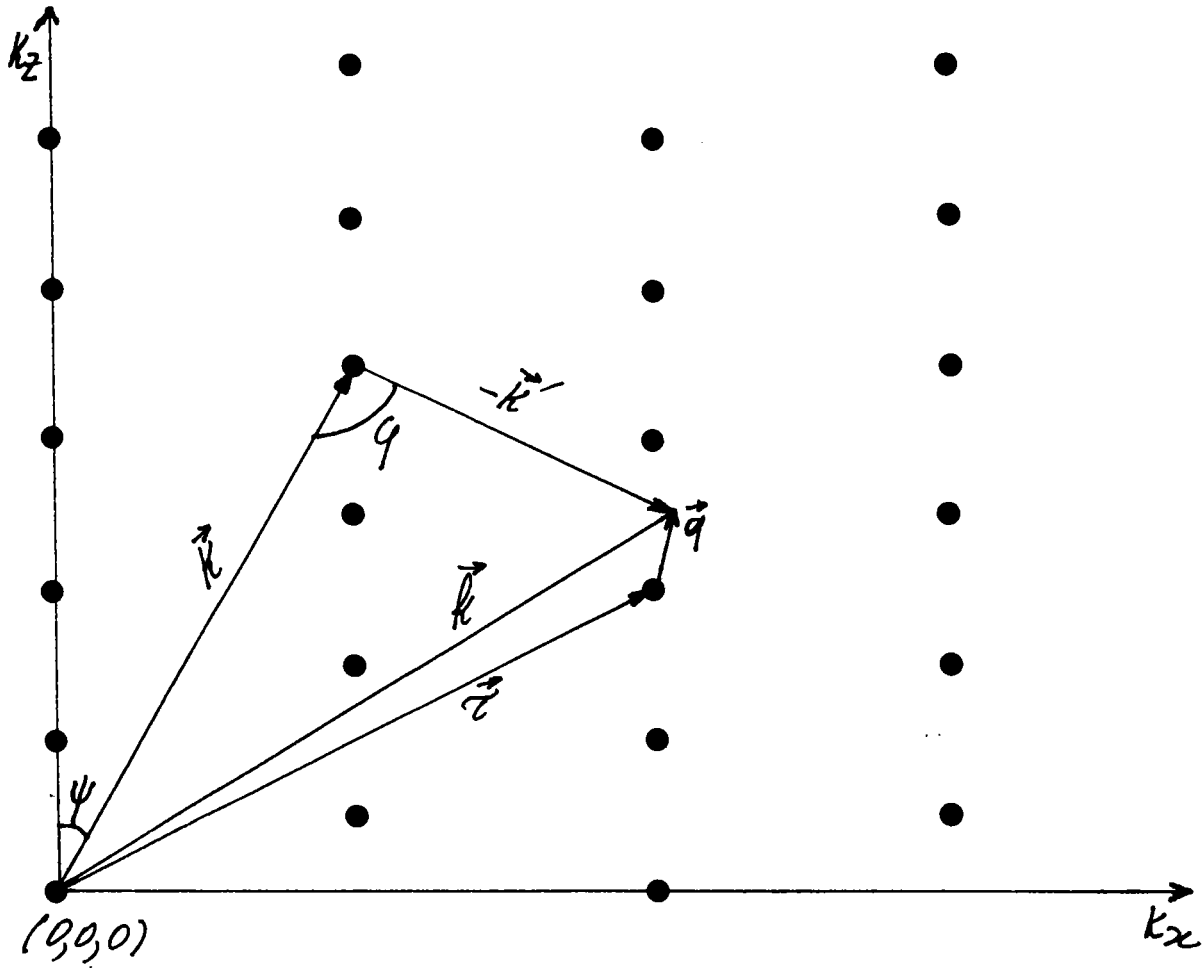


Figure 3-4 Représentation d'un schéma de diffusion inélastique dans un plan du réseau d'un cristal à symétrie quadratique centrée.

3.2. Le Spectromètre à trois axes.

3.2.1. Principe de l'appareil

Le Spectromètre à 3 axes est un appareil qui permet les mesures de fréquences de vibrations atomiques en fonction du vecteur d'onde. Il nous permet, grâce aux relations de conservation du moment et de l'énergie de l'ensemble neutron-échantillon, de déterminer la fréquence et le vecteur d'onde des phonons de l'échantillon, c'est-à-dire la relation $\omega = \omega(\vec{q})$ à partir des équations

$$\frac{\hbar^2}{2m_n}(\vec{K}^2 - \vec{K}'^2) = \hbar\omega(\vec{q}) \qquad 3.43$$

$$\hbar(\vec{K} - \vec{K}') = \hbar(\vec{\tau} + \vec{q}) \qquad 3.44$$

3.2.2. Description de l'appareil

La description schématique de l'appareil est donnée figure 3-5.

A) La source R (Réacteur)

Les neutrons proviennent d'un réacteur nucléaire par fission de l'uranium U^{235} . Une distribution énergétique typique des neutrons est donnée par la figure 3-2.

B) Le monochromateur.

Afin de pouvoir sélectionner à la sortie du réacteur des neutrons ayant un vecteur d'onde $\vec{K}$ on interpose un monocristal orienté appelé monochromateur qui permet cette sélection d'après la loi de BRAGG.

$$n\lambda = 2d\sin\theta_M \qquad 3.45$$

où d est la distance des plans reticulaires, n est un nombre entier, θ_M est l'angle d'incidence et λ étant la longueur d'onde du faisceau incident.
De cette façon on peut changer de vecteur d'onde en tournant le monocristal sur lui-même : ceci constitue le premier axe. Les neutrons diffusés font un angle $2\theta_M$ avec la direction incidente. On utilise aussi, afin d'éviter la divergence spatiale de neutrons, des collimateurs à lames parallèles verticales.

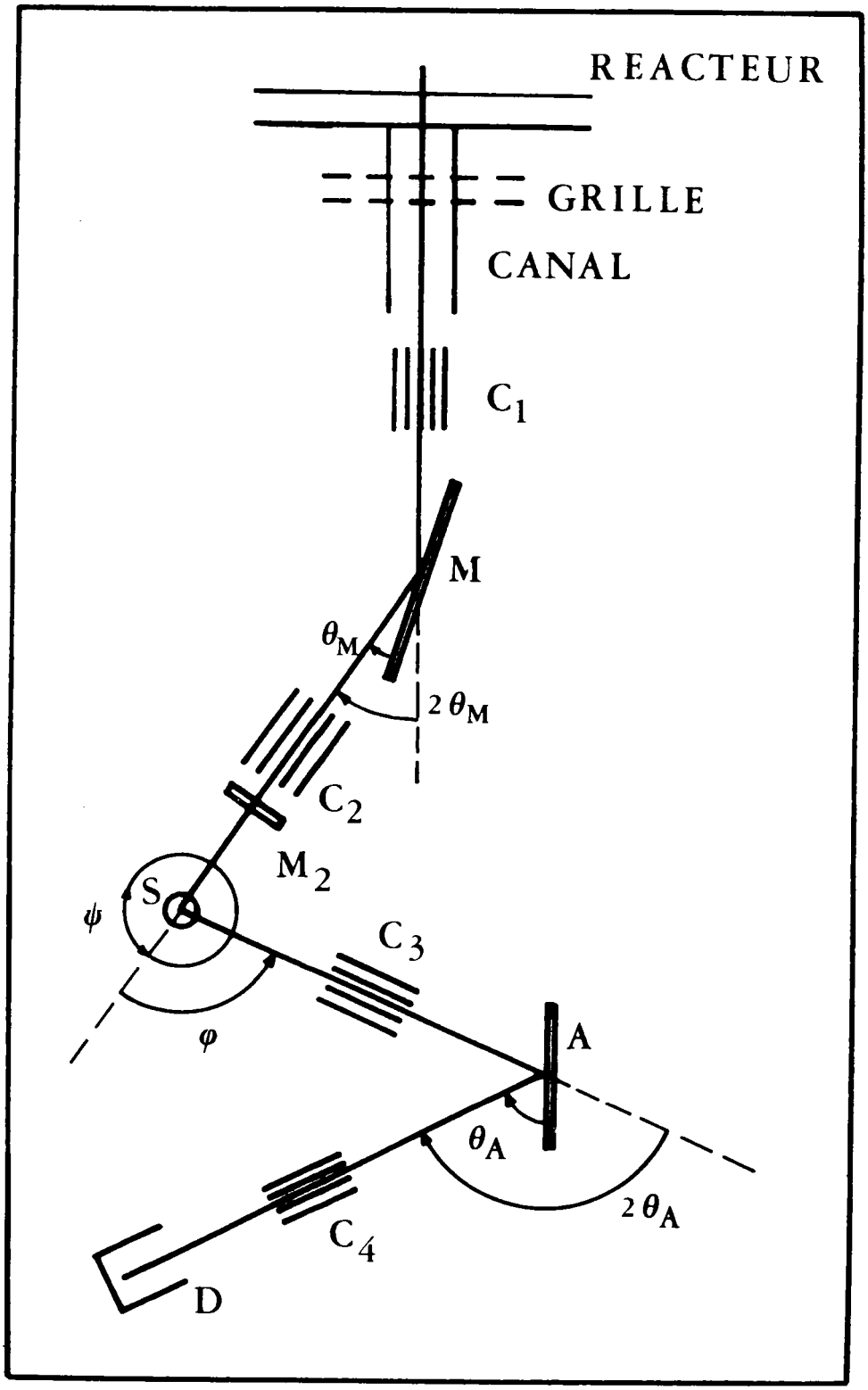


Figure 3-5 Schéma de principe d'un spectromètre à trois axes.

C) L'échantillon S

Les neutrons, après avoir traversé le collimateur sont diffusés par le cristal dans la direction φ, angle formé par $\vec{K}$ et $\vec{K}'$ c'est le deuxième axe. Nous avons vu que deux processus de diffusion sont possibles : création et annihilation d'un phonon. L'orientation du cristal par rapport au faisceau incident est reprérée par l'angle ψ. De cette façon les relations de conservation d'énergie et de moment permettent d'obtenir de façon unique un point $(\vec{q}, \omega)$

D) L'analyseur A

Les neutrons après être diffusés par l'échantillon possèdent un vecteur d'onde $\vec{K}'$ qu'on doit connaître afin de préciser le transfert de moment et d'énergie. Pour ceci on se sert de nouveau d'un monocristal appelé analyseur qui permet la sélection du vecteur $\vec{K}'$ selon la relation de Bragg.

$$n\lambda' = 2d \sin\theta_A \qquad 3.46$$

Les neutrons diffusés forment un angle de $2\theta'$ avec la direction incidente. La rotation de l'analyseur sur lui même (troisième axe) permet de choisir le vecteur d'onde.

E) Détecteurs

1) Le moniteur M_2 sert à mesurer le flux de neutrons incidents et il est de faible sensibilité.

2) Le Détecteur D mesure le flux de neutrons diffusés par l'analyseur. Il est généralement à base de BF_3 enrichi en B^{10} ou à la base de He^3. Le détecteur tourne autour du troisième axe, d'un angle $2\theta_A$

F) Les configurations

Ils existent en général plusieurs configurations de diffusion et dont le choix est déterminé par l'étude de résolution de l'appareil. (Figure 3-6).

3) Méthodes de mesures

Nous avons vu que la détermination d'un phonon consiste en de comptages de neutrons dans l'espace $(\vec{q}, \omega)$. Etant donné que $\vec{k}, \vec{k}', q$ et ψ sont des grandeurs indépendantes, on peut choisir entre plusieurs méthodes de mesure.
Parmi celles-ci, les deux les plus couramment utilisées sont les suivantes :

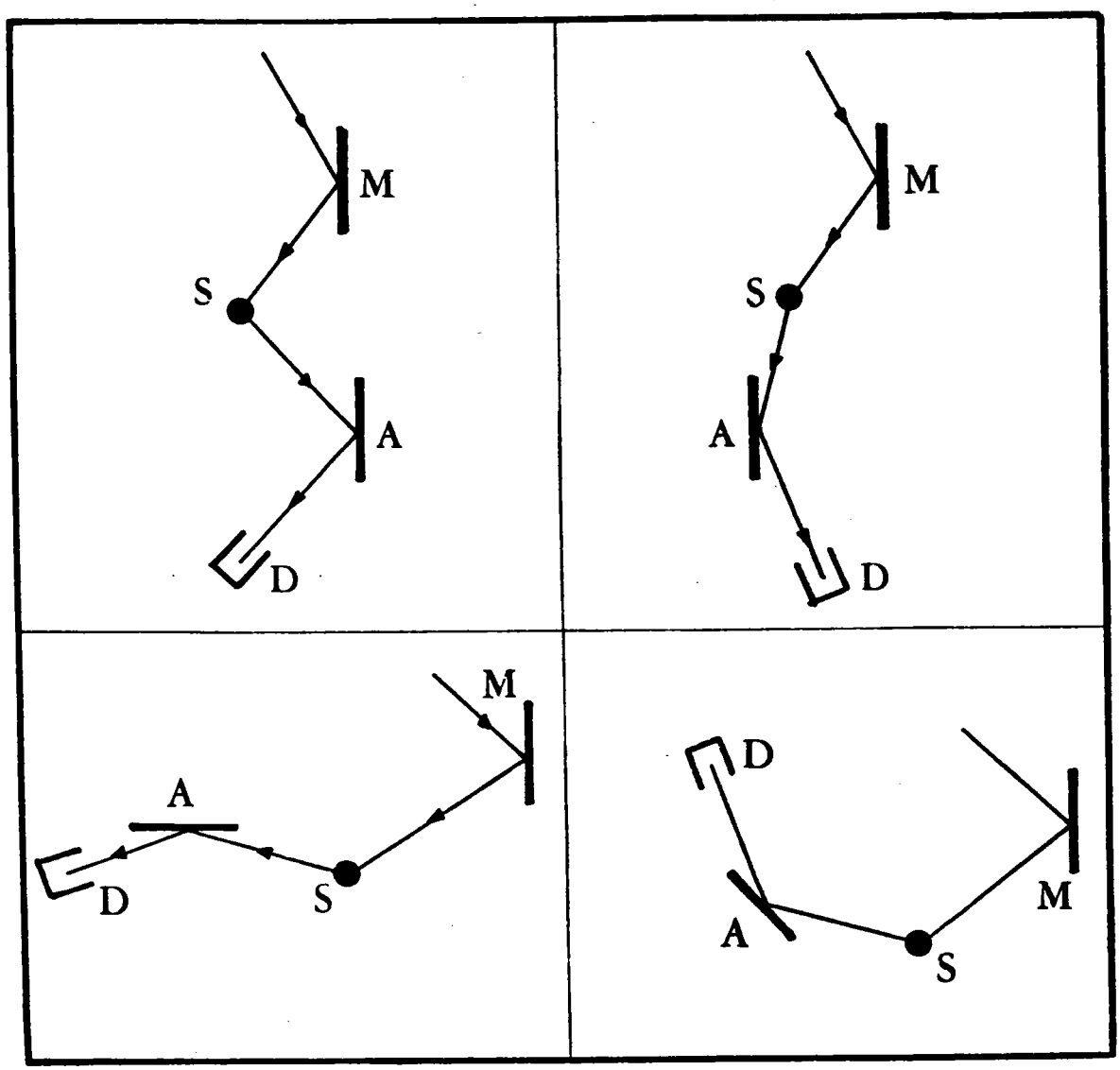


Figure 3-6 4 exemples de configurations possibles

A) $\vec{q}$ constant

Cette méthode consiste à fixer $\vec{K}$ ou $\vec{K}'$ et à balayer l'espace ($\vec{q}$, ω) en fonction d'ω (Figure 3-7).
Pour faire varier soit on garde l'énergie de neutrons incidents incidents constante et l'énergie finale varie, soit on garde l'énergie de neutrons diffusésfixes et on fait varier l'énergie de neutrons incidents.

B) ω constant

Dans ce cas on fixe le transfert d'énergie ω donc $|\vec{K}|$ et $|\vec{K}'|$ et on fait varier $\vec{k}$ moyennant les angles φ et ψ du spectromètre. (Figure 3-7).
Le choix entre les deux méthodes dépend de l'allure présumée de la courbe, c'est-à-dire de sa pente. Si la pente est importante on utilise la deuxième méthode et si la courbe est plate on utilise la première.

4) Résolution du spectromètre trois axes

Dans la pratique on définit non pas un point $(\vec{q},\omega)$ de l'espace réciproque mais un volume ellipsoidal centré sur ($\vec{q}$, ω). Ceci est dû surtout à la mosaicité des monocristaux, et à la divergence angulaire des faisceaux de neutrons. La réflexion de Bragg est obtenue pour différents angles et par conséquent il y a une dispersion en $\vec{K}$ et en ω qui apparaît et une extension en vecteur d'onde $\vec{k}$ apparaît après diffusion. La probabilité pour qu'un transfert ($\vec{k}$, ω) ait lieu est exprimé par la fonction de résolution R ($\vec{k}$, ω). Le produit de convolution de la fonction de résolution par la section efficace de diffusion inélastique cohérente exprime l'intensité diffusée. Pour avoir une bonne focalisation, il faut que l'ellipsonde se présente parallèlement à la surface de dispersion. (Figure 3-8).

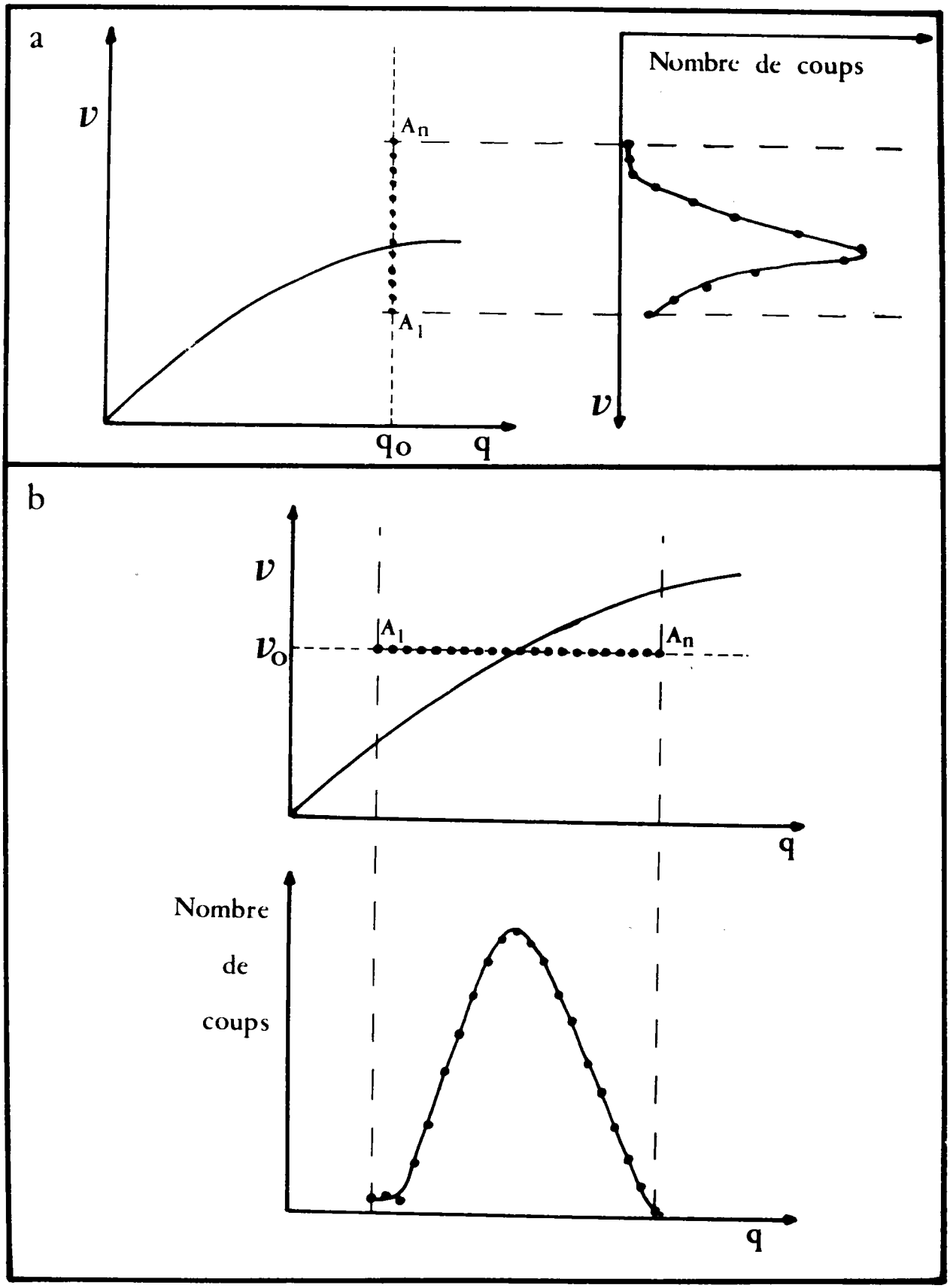


Figure 3-7 Méthodes de mesures : a) mesure à vecteur d'onde constant

b) mesure à énergie constante

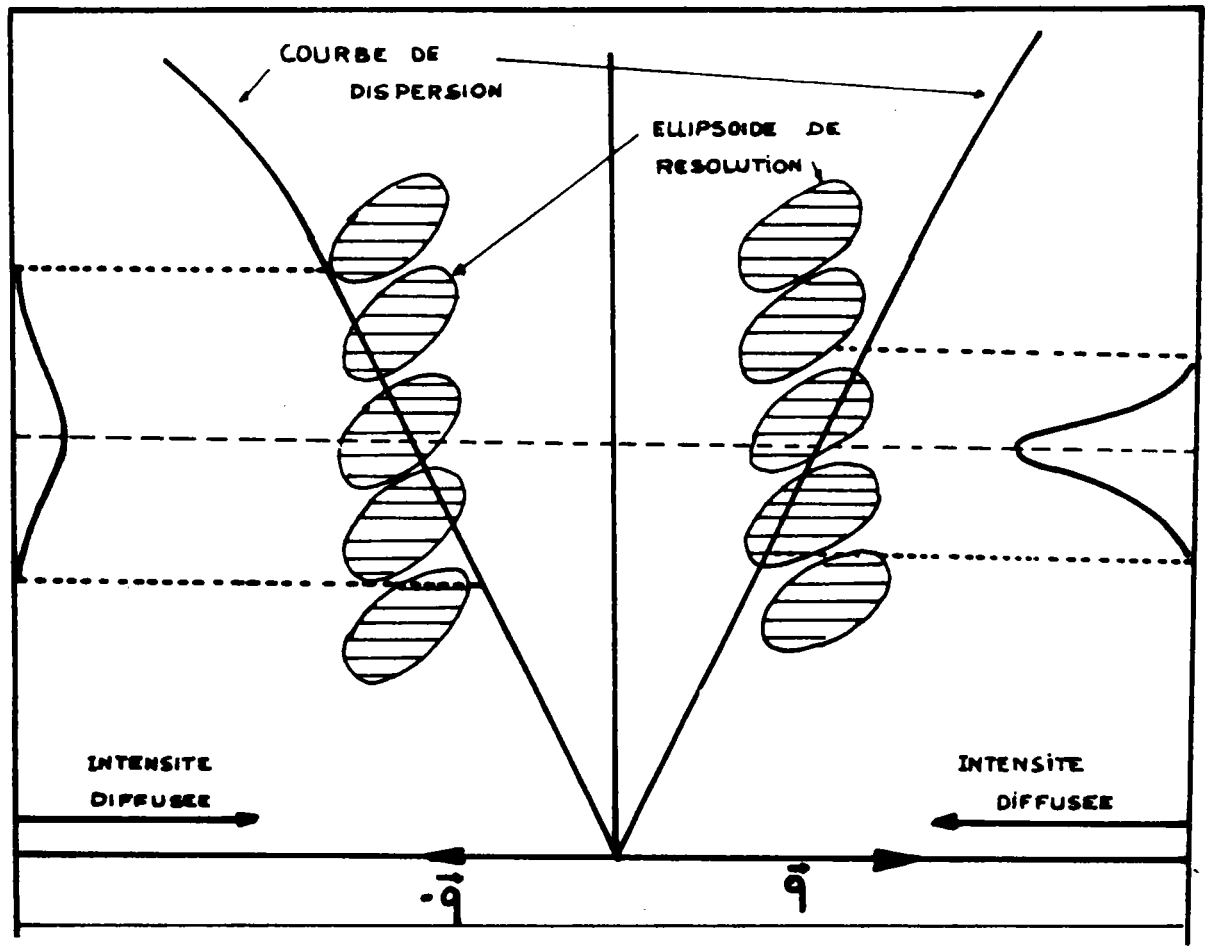


Figure 3-8 Illustration simple des effets de la focalisation.

CHAPITRE 4

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE SYMÉTRIE DES COMPOSÉS TERNAIRES

Introduction

Dans ce chapitre nous expliquerons la structure cristalline des composés ternaires et plus précisément la manière dont ils sont formés à partir des composés binaires de base. Nous y analysons les distortions dues à cette génération.

Les propriétés de symétrie sont utilisées par l'intermédiaire d'éléments de théorie de groupe dans la symétrisation de la matrice dynamique et de sa bloc-diagonalisation.

4.1 Généralités

Les composés ternaires du type I_B - III - VI_2 et II_B - IV - V_2, s'avèrent avoir des propriétés intéressantes étant en partie issues des combinaisons des propriétés respectives des composés binaires "parents" II_B - VI et III - V. Les composés ternaires sont ainsi formés à partir de leurs parents binaires en remplaçant les cations du groupe II_B ou III par un nombre égal d'ions du groupe I_B et III ou II_B et IV. Cette substitution mène à la génération de ternaires comme cela est illustré ci-dessous (23) .

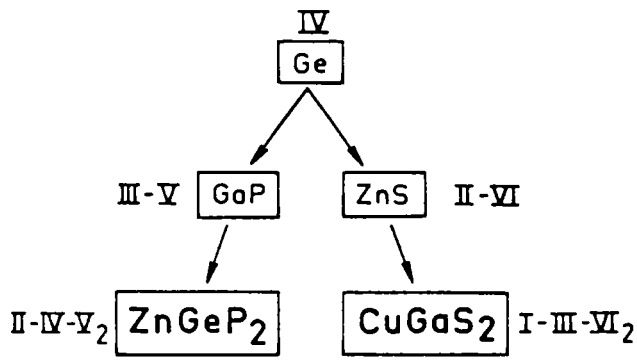


Figure 4-1 Formation des composés ternaires I_B - III - VI_2 et II_B - IV - V_2 à partir de leurs analogues binaires.

La substitution d'un type d'atomes par deux autres types fournissant globalement le même nombre d'électrons de valence, a été décrite par Goodmann (24) dans son schéma de substitution "transverse". Goryunova (25) a obtenu à partir des résultats expérimentaux des relations permettant de calculer le nombre de types de composés ternaires à phases multiples (voir table 4.1) (26).

système	formule
1. 1-3-6	$A^{I}B^{III}C_2^{VI}$
2. 1-4-5	$A^{I}B_2^{IV}C_3^{V}$
3. 1-4-6	$A_2^{I}B^{IV}C_2^{VI}$
4. 1-5-6	$A_3^{I}B^{V}C_4^{VI}$
5. 2-4-5	$A^{II}B^{IV}C_2^{V}$

Tableau 4.1 Composés ternaires à double phase cationique.

On s'aperçoit immédiatement que la famille de semiconducteurs ternaires est beaucoup plus grande que celle des binaires. De cette façon 18 ternaires du type I_B - III - VI_2 sont connus chimiquement, et 12 du type II_B - IV - V_2 (27) . La forte ressemblance de la structure

chalcopyrite à celle de la blende nous permet de pouvoir prédire qualitativement les propriétés physiques des composés du type chalcopyrite. Ce fait est assez intéressant dans la mesure où il permet de mieux comprendre la nature des liaisons chimiques des cristaux possédant cette structure.

4.2. Structure cristalline

Les composés du type chalcopyrite cristallisent dans le système quadratique D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$).

Leur nom provient du composé minéral isomorphe chalcopyrite ($CuFeS_2$). La maille primitive de la structure chalcopyrite est rhombohédrique (Fig. 4.2) et contient 8 atomes, c'est-à-dire 2 molécules.

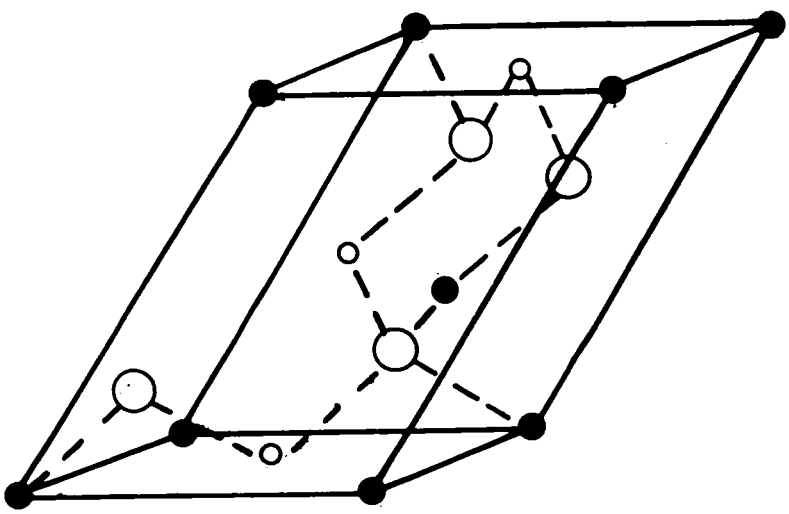


Figure 4.2. Maille élémentaire du chalcopyrite

● cation 1
○ cation 2
◯ anion

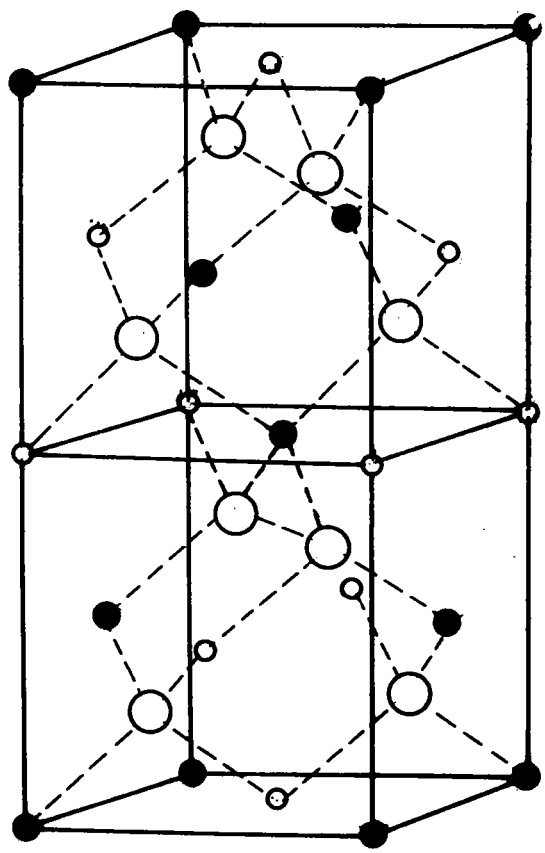


Figure 4.3. Cellule cristallographique

● cation 1
○ cation 2
◯ anion

La cellule cristallographique est une cellule quadratique centrée dont le volume est double de celui de la cellule de Bravais (Fig. 4-3). Morphologiquement elle est créée par superposition de deux cellules de sphallerite (Fig. 4-4) et par remplacement des cations par un nombre égal d'atomes du groupe I_B et III ou II_B et IV. C'est ce que montre la figure 4-5 avec l'axe C dans le sens de superposition.

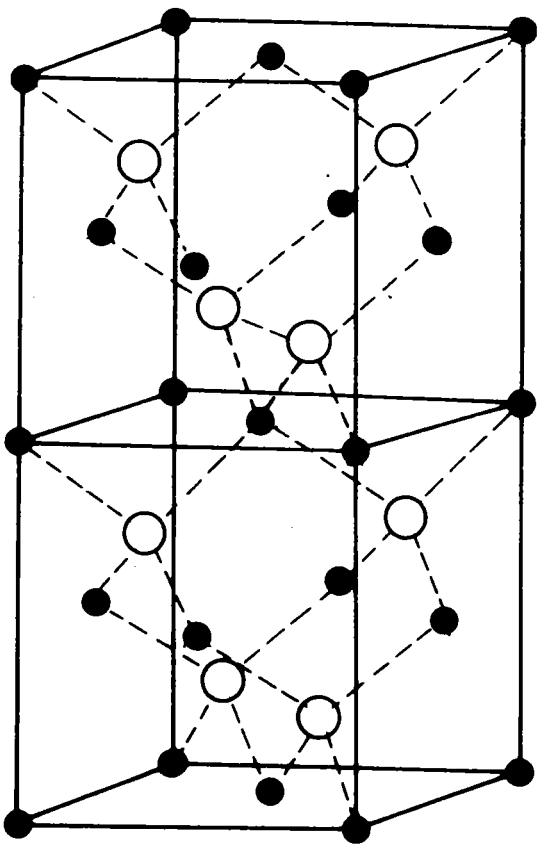


Figure 4-4 Cellule de la sphalerite

● cation
○ anion

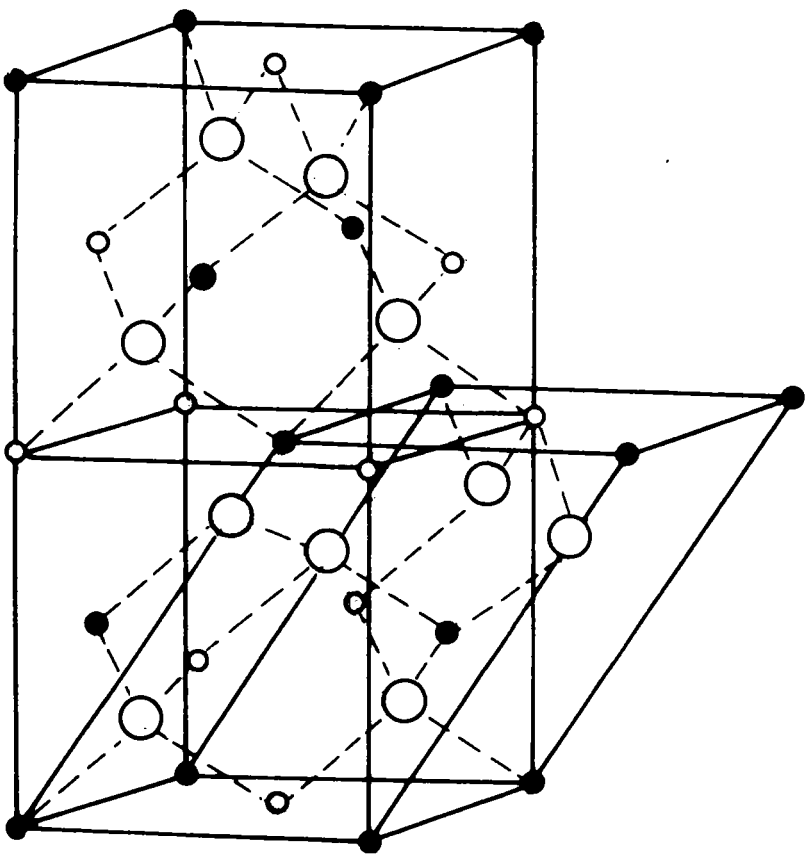


Figure 4-5 Déduction de la cellule cristallographique à partir de la maille élémentaire.

● cation 1
o cation 2
○ anion

Les anions (atomes C dans le tableau 4-1 sont placés aux centres des tétrahèdres légèrement distordus et les cations (atomes A et B de la table 4-1) occupent les 4 sommets des tétrahèdres. La symétrie ponctuelle

des cations est par conséquent S_4 et celle des anions moindre, C_2.

La figure 4-6 montre les tétrahèdres de la cellule cristallographique et la figure 4-7 donne les positions des éléments de symétrie dans la cellule cristallographique (28) ainsi que les positions atomiques non équivalentes.

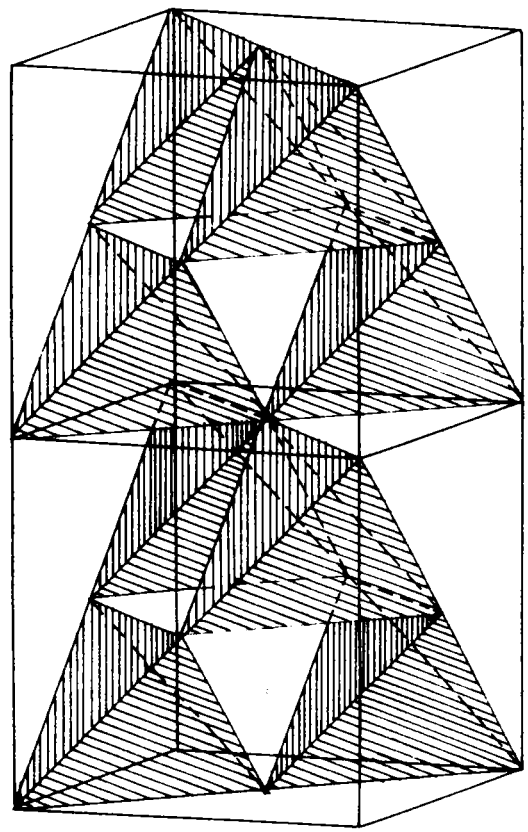


Figure 4-6 Tétrahèdres formés dans le cas de la structure chalcopyrite non distordue (C = 2 a).

Les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire sont donnés par

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ .5 & .5 & .5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \qquad (4.1)$$

où a, b, c sont les vecteurs de base de la maille cristallographique avec

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = a \quad \text{et} \quad |\vec{c}| = 2\,a \qquad (4.2)$$

Les positions atomiques de la cellule cristallographique sont données dans le tableau 4-1 et celles de la cellule élémentaire dans le tableau 4-2.

La quantité x, dans les deux tableaux précédents, qui définit la position de l'atome VI (V) est un paramètre libre de la structure chalcopyrite, qui varie d'un composé à l'autre.

Dans le cas de la blende, où A = B, on a x = .25 et C = 2a. Dans le cas de la chalcopyrite ce paramètre varie, et pour cette raison les tétrahèdres ne sont plus parfaits.

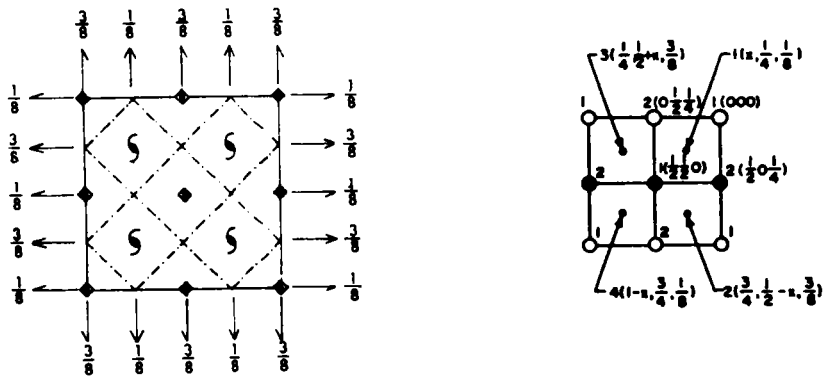


Figure 4-7 Positions des éléments de symétrie dans la cellule cristallographique et positions atomiques.

Cite	symétrie du cite	multi-plicité	Atome	Coordonnées
a	$S_4(\bar{4})$	4	cation 1	$(0,0,0)$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})$
b	$S_4(\bar{4})$	4	cation 2	$(0,0,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},\frac{3}{4})$
d	$S_2(2)$	8	anion	$(x,\frac{1}{4},\frac{1}{8})$, $(\bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{8})$, $(\frac{3}{4},x,\frac{7}{8})$, $(\frac{1}{4},\bar{x},\frac{7}{8})$

Tableau 4-2 Coordonnées atomiques dans la cellule cristallographique

atome (k)	coordonnées x_k	y_k	z_k	atome (k)	coordonnées x_k	y_k	z_k
1	0	0	0	5	$x - \frac{9}{8}$	$-\frac{7}{8}$	$-\frac{3}{4}$
2	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{3}{4}$	$-\frac{1}{2}$	6	$\bar{x} - \frac{1}{8}$	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{3}{4}$
3	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	7	$-\frac{5}{8}$	$\bar{x} + \frac{1}{8}$	$-\frac{1}{4}$
4	$-\frac{3}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	8	$-\frac{1}{8}$	$x - \frac{7}{8}$	$-\frac{1}{4}$

Tableau 4-3 Coordonnées atomiques dans la cellule élémentaire.

Par conséquent les deux longueurs de liaison A-C et B-C ne sont plus égales. Les tétrahèdres formés subissent une rotation de τ_A et τ_B (figure 4-8) 23 où

$$\text{tg } \tau_A = \frac{1 - 4x}{1 + 4x} \quad \text{et} \quad \text{tg } \tau_B = \frac{4x - 1}{3 - 4x} \tag{4.3}$$

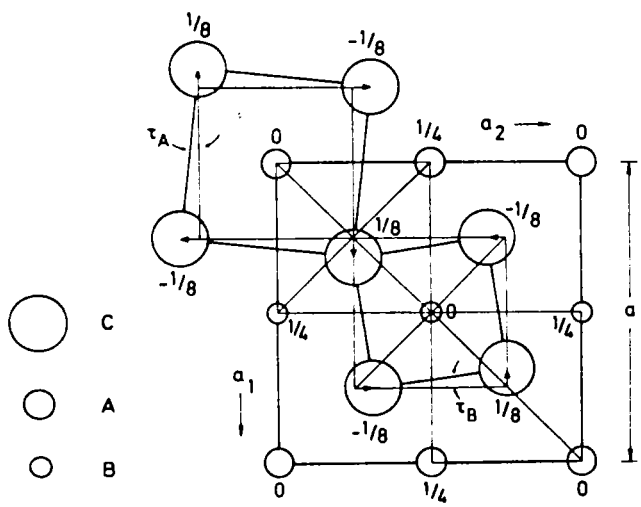


Figure 4-8 Arrangement atomique de la structure chalcopyrite dans le cas où C<2a (x > .25). A noter les rotations des tétrahèdres d'anions autour des sites de cations.

Plusieurs auteurs ont essayé d'expliquer et de calculer la distortion tétrahédrique en faisant des calculs sur les rayons tétrahédriques de covalents de liaison (32 - 34) soit en introduisant une polarisation des liaisons A - C et B - C (35 , 36) .

En considérant qu'un atome B est entouré par un tétrahèdre d'atomes C, la coordonnée X devient une fonction des constantes du réseau (31,26)

$$x = .5 - \left(\frac{c^2}{32a^2} - \frac{1}{16} \right)^{1/2} \qquad (4.4)$$

En général les tétrahèdres sont compressés le long de l'axe C, c'est-à-dire que $C < 2a$ ou bien que $.25 < x$ qui montre une déplacement de l'anion vers le cation le plus chargé.
Les seules conceptions jusqu'à présent, sont les composés $CuInS_2$ et $CuInSe_2$ où $c/a > 2$ et $X < .25$ (29). La détermination du paramètre x est assez délicate étant donné qu'elle nécessite l'évaluation d'intensités de rayons X diffusés (30,31).

Les distances interatomiques A-C et B-C sont données par : (31)

$$A - C = \left(a^2 x^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64} \right)^{1/2}$$

$$B - C = \left(a^2 \left(\frac{1}{2} - x^2 \right)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64} \right)^{1/2} \qquad (4.5)$$

Une comparaison des calcules effectués concernant les distortions et les distances interatomiques des chalcopyrites figure aux tableaux 4.3 et 4.4.

$A^{I}B^{III}C_2^{VI}$	a (Å)[a]	c (Å)	x(calc)[b]	A–C (Å)[c]	B–C (Å)
$AgAlS_2$	5.707	10.28	0.3028	2.542	2.258
$AgAlSe_2$	5.968	10.77	0.3018	2.663	2.360
$AgAlTe_2$	6.309	11.85	0.2815	2.794	2.570
$AgGaS_2$	5.757 22	10.3036	0.3061	2.568	2.267
$AgGaSe_2$	5.9920	10.8863	0.2984	2.660	2.389
$AgGaTe_2$	6.301	11.96	0.2762	2.772	2.599
$AgInS_2$	5.829	11.19	0.2705	2.507	2.474
$AgInSe_2$	6.0913	11.7122	0.2697	2.625	2.583
$AgInTe_2$	6.446	12.634	0.2601	2.787	2.758
$CuAlS_2$	5.3336	10.444	0.2606	2.294	2.292
$CuAlSe_2$	5.6035	10.977	0.2604	2.416	2.403
$CuAlTe_2$	5.976	11.80	0.2564	2.596	2.558
$CuGaS_2$	5.347 41	10.474 29	0.2604	2.296	2.303
$CuGaSe_2$	5.6159	11.0182	0.2596	2.416	2.416
$CuGaTe_2$	6.025	11.948	0.2543	2.609	2.594
$CuInS_2$	5.522 79	11.132 95	0.2461	2.339	2.460
$CuInSe_2$	5.78	11.62	0.2474	2.456	2.561
$CuInTe_2$	6.179	12.36	0.2499	2.655	2.697
$CuTlS_2$	5.58	11.16	0.2500	2.365	2.470
$CuTlSe_2$	5.83	11.60	0.2526	2.481	2.561

Compound[a]	a	c	x(meas)	x(calc)[b]	Δx Å[c]	Ref.
$ZnSiP_2$	5.399	10.435	0.2691 ± 4	0.2671	0.011 ± 2(2)	d
$CdSiP_2$	5.680	10.431	0.2967 ± 2	0.2929	0.021 ± 1(3)	e
$ZnGeP_2$	5.46	10.71	0.2582 ± 4	0.2597	−0.008 ± 2(3)	f
$ZnSiAs_2$	5.60	10.88	0.2658 ± 1	0.2645	0.007 ± 1(1)	f
$AgGaS_2$	5.75722	10.3036	0.2908 ± 4	0.3061	−0.088 ± 2(3)	g

Tableau 4-3 (37)

Calcul des distances interatomiques A-C, B-C et des distortions des réseaux de la famille $A^{I} - B^{III}_{-} C_2^{VI}$ des calcopyrites, et comparaison de x(mes) avec X (cal), (Δx) pour quelques composés

a) Données à partir de (27)
b) A partir de l'équation 4.4
c) Réf. (30)
d) Réf. (31)
e) Réf. (38)
g) Réf. (39)

	A		B			C	
$A^{II}B^{IV}C_2^{V}$	a(Å)	c(Å)	x	A-C(Å)	B-C(Å)	A-C(Å)	B-C(Å)
$ZnSiP_2$	5.399	10.435	0.2671	2.367	2.259	2.353	2.301
$CdSiP_2$	5.680	10.431	0.2929	2.546	2.258	2.533	2.301
$ZnSiAs_2$	5.606	10.890	0.2646	2.453	2.358	2.450	2.398
$CdSiAs_2$	5.884	10.882	0.2893	2.629	2.356	2.630	2.398
$ZnGeP_2$	5.465	10.771	0.2573	2.378	2.332	2.353	2.353
$CdGeP_2$	5.741	10.775	0.2819	2.548	2.333	2.533	2.353
$ZnGeAs_2$	5.672	11.153	0.2585	2.471	2.415	2.450	2.450
$CdGeAs_2$	5.9427	11.2172	0.2790	2.631	2.429	2.630	2.450
$CdSnP_2$	5.900	11.518	0.2621	2.577	2.494	2.533	2.533
$CdSnAs_2$	6.0937	11.9184	0.2612	2.659	2.580	2.630	2.630

Tableau 4-4 31 Calculs des distances interatomiques A-C et B-C et du paramètre de distortion de la famille $A^{II}\ B^{IV}\ C_2^{V}$

a) Données à partir de (26)
b) A partir de l'éq. 4.4
c) Réf. (33)

4.3 Eléments de symétrie et réseau réciproque.

Le groupe spatial de la structure étant le D_{2d}^{12} (non symmorphique), qui est un sous groupe du groupe spatial de la structure blende T_d^2, dont les éléments sont données au tableau A 1.1 dans l'Annexe 1

Le tableau 4-6 nous donne l'équivalence des atomes moyennant les éléments de symétrie. (conformément à la numérotation de figure 4-9).

La maille élémentaire du réseau réciproque est définie par les 3 vecteurs :

$$\vec{b}_1 = (0, \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{c}) \quad \vec{b}_2 = (\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c}) \quad \vec{b}_3 = (\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0) \qquad (4.6)$$

où les 3 vecteurs qui définissent la translation primitive dans le système tétragonale centré sont donnés par

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(-a, a, c) \quad , \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}(a, -a, c) \quad , \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}(a, a, -c) \qquad (4.7)$$

Les tables de caractères du centre de la zone de Brillouin, de deux directions principales (100) et (001) de deux points au bord de la zone ainsi que les relations de comptabilité entre les groupes D_{2d}^{12} et T_d^2 sont donnés en Annexe 1.

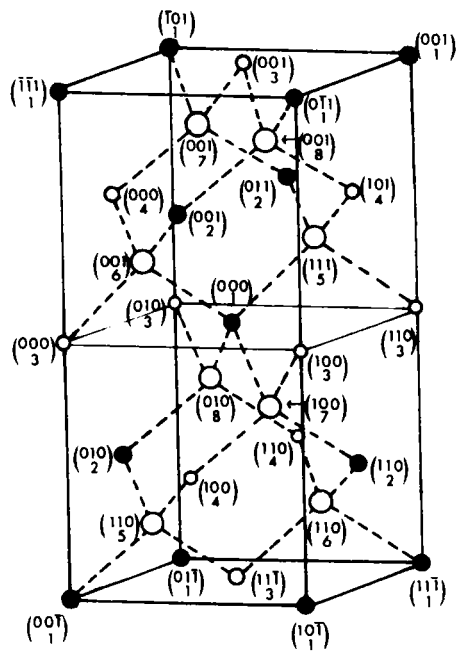


Figure 4 - 9 Numérotation des atomes dans la cellule cristallographique.

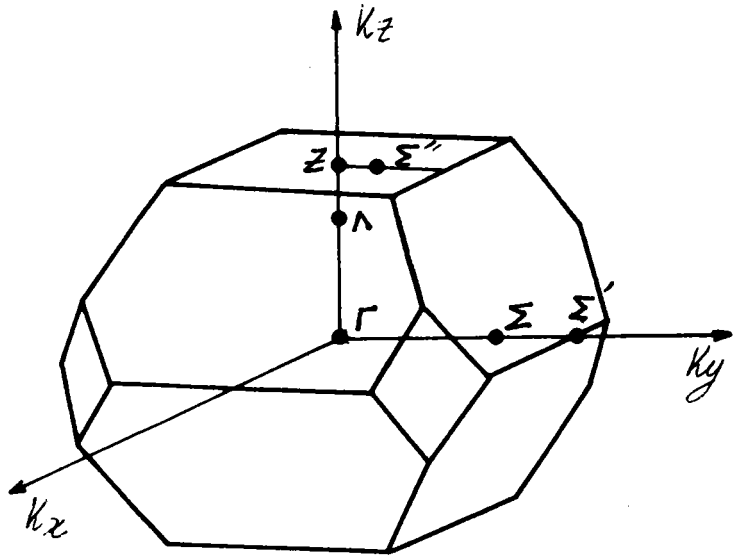


Figure 4-10 La première zone de Brillouin de la structure chalcopyrite.

	R_k^{-1}							
k	h_1	h_4	h_{38}	h_{39}	h_2	h_3	h_{37}	h_{40}
1	1	1	1	1	2	2	2	2
2	2	2	2	2	1	1	1	1
3	3	3	3	3	4	4	4	4
4	4	4	4	4	3	3	3	3
5	5	6	8	7	5	6	8	7
6	6	5	7	8	6	5	7	8
7	7	8	5	6	8	7	6	5
8	8	7	6	5	7	8	5	6

Tableau 4-6 Changement des atomes sous l'effet des éléments de symétrie.

4.4 Application de la théorie des groupes aux liaisons atomiques

La nombre d'éléments indépendants de la matrice dynamique est tout au plus 48 éléments (d'après la relation 2.31). La réduction du nombre d'éléments de toute interaction atomique se fait à l'aide des relations

$$\mathcal{D}^{kk'} = R^{-1}\mathcal{D}^{kk'}R \tag{4.7}$$

$$\mathcal{D}^{kk} = J\,\mathcal{D}^{kk'}J \tag{4.8}$$

$$\mathcal{D}^{kk'} = R^{-1}J\mathcal{D}^{kk'}JR \tag{4.9}$$

$$\mathcal{D}^{k_1k_1'} = R^{-1}\mathcal{D}^{kk'}R \tag{4.10}$$

où R est un élément de symétrie du groupe D_{2d}^{12} et J étant l'opérateur de transposition.

Ces relations s'appliquent pour $k > k'$ (étant donné que la matrice est symétrique) et pour $kk' = 1,8$ (voir numérotation d'atomes, figure 4-9). On en déduit la matrice dynamique symétrisée en Γ (tableau 4-7).
Les vecteurs symétrisés au même point ont été calculés par G. Kanellis (39) (tableau 4-9) et nous donnent une description qualitative des mouvements des ions (Figure 4-11) (39,40) .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	AA	••	••	AH	AC	••	AD	AE	••	AF	AG	••	AH	AI	AJ	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AK	AL	AM
2	••	AA	••	AC	AH	••	AE	AD	••	AG	AF	••	AL	AK	AM	AL	AK	AM	AI	AH	AJ	AI	AH	AJ
3	••	••	AN	••	••	AO	••	••	AP	••	••	AQ	AR	AS	AT	AR	AS	AT	AS	AR	AT	AS	AR	AT
4	AH	AC	••	AA	••	••	AF	AG	••	AG	AE	••	AH	AI	AJ	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AK	AL	AM
5	AC	AH	••	••	AA	••	AG	AF	••	AE	AD	••	AL	AK	AM	AL	AK	AM	AI	AH	AJ	AI	AH	AJ
6	••	••	AO	••	••	AN	••	••	AQ	••	••	AP	AR	AS	AT	AR	AS	AT	AS	AR	AT	AS	AR	AT
7	AF	AE	••	AF	AG	••	AC	••	••	AV	AW	••	AA	AY	AZ	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BA	BB	BC
8	AE	AD	••	AG	AF	••	••	AC	••	AW	AV	••	BB	BA	BC	BB	BA	BC	AY	AX	AZ	AY	AX	AZ
9	••	••	AP	••	••	AQ	••	••	BJ	••	••	BE	BF	BG	BH	BF	BG	BH	BG	BF	BH	BG	BF	BH
10	AF	AG	••	AE	AF	••	AV	AW	••	AC	••	••	AA	AY	AZ	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BA	BB	BC
11	AG	AF	••	AF	AE	••	AW	AV	••	••	AC	••	BB	BA	BC	BB	BA	BC	AY	AX	AZ	AY	AX	AZ
12	••	••	AQ	••	••	AP	••	••	BE	••	••	BD	BF	BG	BH	BF	BG	BH	BG	BF	BH	BG	BF	BH
13	AH	AL	AR	AH	AL	AR	AX	BB	BF	AA	BB	BF	BI	••	••	BJ	••	••	BK	BL	BM	BK	BL	BM
14	AI	AK	AS	AI	AK	AS	AY	BA	BJ	AY	BA	BG	••	BN	BO	••	BP	BQ	BR	BK	BS	BR	BK	BS
15	AJ	AM	AT	AJ	AM	AT	AZ	BC	BM	AZ	BC	BH	••	BO	BT	••	BQ	BU	BS	BM	BV	BS	BM	BV
16	AH	AL	AR	AH	AL	AR	AX	BB	BF	AX	BB	BF	BJ	••	••	BI	••	••	BK	BL	BM	BK	BL	BM
17	AI	AK	AS	AI	AK	AS	AY	BA	BJ	AY	BA	BG	••	BP	BQ	••	BN	BO	BR	BK	BS	BR	BK	BS
18	AJ	AM	AT	AJ	AM	AT	AZ	BC	BM	AZ	BC	BH	••	BQ	BU	••	BO	BT	BS	BM	BV	BS	BM	BV
19	AK	AI	AS	AK	AI	AS	BA	AY	BJ	BA	AY	BG	BK	BR	BS	BK	BR	BS	BN	••	BO	BP	••	BQ
20	AL	AH	AR	AL	AH	AR	BB	AX	BF	BB	AX	BF	BL	BK	BM	BL	BK	BM	••	BI	••	••	BJ	••
21	AM	AJ	AT	AM	AJ	AT	BC	AZ	BH	BC	AZ	BH	BM	BS	BV	BM	BS	BV	BO	••	BT	BQ	••	BU
22	AK	AI	AS	AK	AI	AS	BA	AY	BG	BA	AY	BG	BK	BR	BS	BK	BR	BS	BP	••	BQ	BN	••	BO
23	AL	AH	AR	AL	AH	AR	BB	AX	BF	BB	AX	BF	BL	BK	BM	BL	BK	BM	••	BJ	••	••	BI	••
24	AM	AJ	AT	AM	AJ	AT	BC	AZ	BH	BC	AZ	BH	BM	BS	BV	BM	BS	BV	BQ	••	BU	BO	••	BT

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	180	0	180	180	180	180	180	0	0	180	0	0	180	180
2	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	180	180	0	180	0
3	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	0	180	180	180	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0
4	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	180	0	180	0	0	0	0	0	180
5	0	0	0	0	0	0	180	0	0	180	0	0	180	0	180	180	0	0	180	180	0	180	180	180
6	0	0	0	0	0	180	0	0	180	0	0	180	0	180	0	180	0	0	0	0	0	180	180	0
7	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	0	180	180	0	180	0	0	0	180	0	0	0
8	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	180	0	180	0	0	180	0	0	0
9	0	0	180	0	0	180	0	0	180	0	0	0	180	0	0	0	180	0	180	180	0	0	0	0
10	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	180	180	0	180	0
11	180	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	180	0	0	180	0	180
12	0	0	180	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	0	0	180	180	0	180	0	0	0	180	0
13	180	0	180	180	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	180	0	0	180	180	180	180	0	0
14	180	0	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	180	180	0	180	180	180	180	180	0	180	180
15	180	180	0	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	180	180	0	0	180	0	0	180	180	0	180
16	180	0	0	180	180	180	0	180	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180	0	180	180	180	0
17	180	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0	180	0	180	0	0	180	0	0	180	0	180	180	0
18	0	0	0	180	0	0	0	180	0	180	180	0	0	180	180	0	0	180	0	180	180	180	180	180
19	0	0	0	0	180	0	0	0	180	0	180	180	180	180	0	180	0	0	180	0	0	180	0	0
20	180	180	180	0	180	0	0	0	180	180	0	0	180	180	0	0	180	180	0	0	0	0	180	0
21	0	180	0	0	0	0	180	180	0	180	0	0	180	180	180	180	0	180	0	0	180	180	0	180
22	0	0	180	0	180	180	0	0	0	0	180	0	180	0	180	180	180	180	180	0	180	180	0	180
23	180	180	0	0	180	180	0	0	0	180	0	180	0	180	0	180	180	180	0	180	0	0	0	0
24	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180	0	0	180	180	0	0	180	0	0	180	180	0	180

Tableau 4-7 Matrice dynamique symétrisée en Γ. La matrice est exprimée sous forme exponentille complexe.

```
D( 1, 1)=  ( 1.0000,  .0000)BI + ( 1.0000,  .0000)BJ + ( 2.0000,  .0000)BL   ← Γ1
D( 2, 2)=  (-1.0000, -.0000)BJ + ( 1.0000,  .0000)BP + (-2.0000, -.0000)BR
D( 2, 3)=  (-1.0000, -.0000)BO + (-1.0000, -.0000)BQ + ( 2.0000,  .0000)BS   ← Γ2
D( 3, 3)=  (-1.0000, -.0000)BT + (-1.0000, -.0000)BU + ( 2.0000,  .0000)BV
D( 4, 4)=  ( 1.0000,  .0000)AA
D( 4, 5)=  ( 1.0000,  .0000)AB + ( -.0000, 1.0000)AC
D( 5, 5)=  ( 1.0000,  .0000)AA
D( 4, 6)=  ( 1.0000,  .0000)AD + (  .0000,-1.0000)AE
D( 5, 6)=  ( 1.0000,  .0000)AF + ( -.0000, 1.0000)AG
D( 6, 6)=  ( 1.0000,  .0000)AU
D( 4, 7)=  ( 1.0000,  .0000)AF + (  .0000,-1.0000)AG
D( 5, 7)=  ( 1.0000,  .0000)AD + ( -.0000, 1.0000)AE
D( 6, 7)=  ( 1.0000,  .0000)AV + (  .0000,-1.0000)AW
D( 7, 7)=  ( 1.0000,  .0000)AU
D( 4, 8)=  (-1.4142, -.0000)AH + (  .0000,-1.4142)AL
D( 5, 8)=  (-1.4142, -.0000)AH + ( -.0000, 1.4142)AL
D( 6, 8)=  ( 1.4142,  .0000)AX + ( -.0000, 1.4142)BB
D( 7, 8)=  ( 1.4142,  .0000)AX + (  .0000,-1.4142)BB   ← Γ5
D( 8, 8)=  ( 1.0000,  .0000)BI + (-1.0000, -.0000)BJ
D( 4, 9)=  (-1.4142, -.0000)AI + (  .0000,-1.4142)AK
D( 5, 9)=  ( 1.4142,  .0000)AI + (  .0000,-1.4142)AK
D( 6, 9)=  (-1.4142, -.0000)AY + (  .0000,-1.4142)BA
D( 7, 9)=  ( 1.4142,  .0000)AY + (  .0000,-1.4142)BA
D( 8, 9)=  ( -.0000, 2.0000)BK
D( 9, 9)=  (-1.0000, -.0000)BN + (-1.0000, -.0000)BP
D( 4,10)=  (-1.4142, -.0000)AJ + ( -.0000, 1.4142)AM
D( 5,10)=  ( 1.4142,  .0000)AJ + ( -.0000, 1.4142)AM
D( 6,10)=  (-1.4142, -.0000)AZ + (  .0000,-1.4142)BC
D( 7,10)=  ( 1.4142,  .0000)AZ + (  .0000,-1.4142)BC
D( 8,10)=  (  .0000,-2.0000)BM
D( 9,10)=  (-1.0000, -.0000)BO + ( 1.0000,  .0000)BQ
D(10,10)=  (-1.0000, -.0000)BT + ( 1.0000,  .0000)BU

D(18,18)=  (-1.0000, -.0000)AN + (-1.0000, -.0000)AO
D(18,19)=  (-1.0000, -.0000)AP + ( 1.0000,  .0000)AQ
D(19,19)=  (-1.0000, -.0000)BJ + (-1.0000, -.0000)BE   ← Γ3
D(18,20)=  (-2.8284, -.0000)AR
D(19,20)=  (-2.8284, -.0000)BF

D(20,20)=  ( 1.0000,  .0000)BI + ( 1.0000,  .0000)BJ + (-2.0000, -.0000)BL
D(21,21)=  (-1.0000, -.0000)AJ + ( 1.0000,  .0000)AO
D(21,22)=  (-1.0000, -.0000)AP + (-1.0000, -.0000)AQ
D(22,22)=  (-1.0000, -.0000)BO + ( 1.0000,  .0000)BE
D(21,23)=  (-2.8284, -.0000)AS                                              ← Γ4
D(22,23)=  ( 2.8284,  .0000)BG
D(23,23)=  (-1.0000, -.0000)BN + ( 1.0000,  .0000)BP + ( 2.0000,  .0000)BR
D(21,24)=  ( 2.8284,  .0000)AT
D(22,24)=  ( 2.8284,  .0000)BH
D(23,24)=  (-1.0000, -.0000)BO + (-1.0000, -.0000)BQ + (-2.0000, -.0000)BS
D(24,24)=  (-1.0000, -.0000)BT + (-1.0000, -.0000)BU + (-2.0000, -.0000)BV
```

Tableau 4-8 Expressions des éléments de la matrice bloc diagonalisée en Γ en fonction des éléments de la matrice symétrisée.

Γ_{vib} / k	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_5
Ag	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 1 0 0 0 0 0	1 0 0 0 0 0 0
	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	-1 0 0 0 0 0 0	0 1 0 0 0 0 0
	0	0 0	$1/\sqrt{2}$ 0 0	$1/\sqrt{2}$ 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0
Ag	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 1 0 0 0 0 0	-1 0 0 0 0 0 0
	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	1 0 0 0 0 0 0	0 1 0 0 0 0 0
	0	0 0	$-1/\sqrt{2}$ 0 0	$1/\sqrt{2}$ 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0
Ga	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 1 0 0 0	0 0 1 0 0 0 0
	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 -1 0 0 0 0	0 0 0 1 0 0 0
	0	0 0	0 $1/\sqrt{2}$ 0	0 $1/\sqrt{2}$ 0 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0
Ga	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 1 0 0 0	0 0 -1 0 0 0 0
	0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 1 0 0 0 0	0 0 0 1 0 0 0
	0	0 0	0 $-1/\sqrt{2}$ 0	0 $1/\sqrt{2}$ 0 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0
Te	$\frac{1}{2}$	0 0	0 0 $-\frac{1}{2}$	0 0 0 0	0 0 0 0 0 1 0	0 0 0 0 0 0 0
	0	$-\frac{1}{2}$ 0	0 0 0	0 0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 1 0 0
	0	0 $\frac{1}{2}$	0 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$ 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 1
Te	$-\frac{1}{2}$	0 0	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 0 0	0 0 0 0 0 1 0	0 0 0 0 0 0 0
	0	$\frac{1}{2}$ 0	0 0 0	0 0 0 $-\frac{1}{2}$	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 1 0 0
	0	0 $\frac{1}{2}$	0 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$ 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 -1
Te	0	$-\frac{1}{2}$ 0	0 0 0	0 0 0 $-\frac{1}{2}$	0 0 0 0 1 0 0	0 0 0 0 0 0 0
	$-\frac{1}{2}$	0 0	0 0 $-\frac{1}{2}$	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 1 0
	0	0 $-\frac{1}{2}$	0 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$ 0	0 0 0 0 0 0 -1	0 0 0 0 0 0 0
Te	0	$\frac{1}{2}$ 0	0 0 0	0 0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 0 0 1 0 0	0 0 0 0 0 0 0
	$\frac{1}{2}$	0 0	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 1 0
	0	0 $-\frac{1}{2}$	0 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$ 0	0 0 0 0 0 0 1	0 0 0 0 0 0 0

Tableau 4-9 Coordonnées symétrisées en Γ

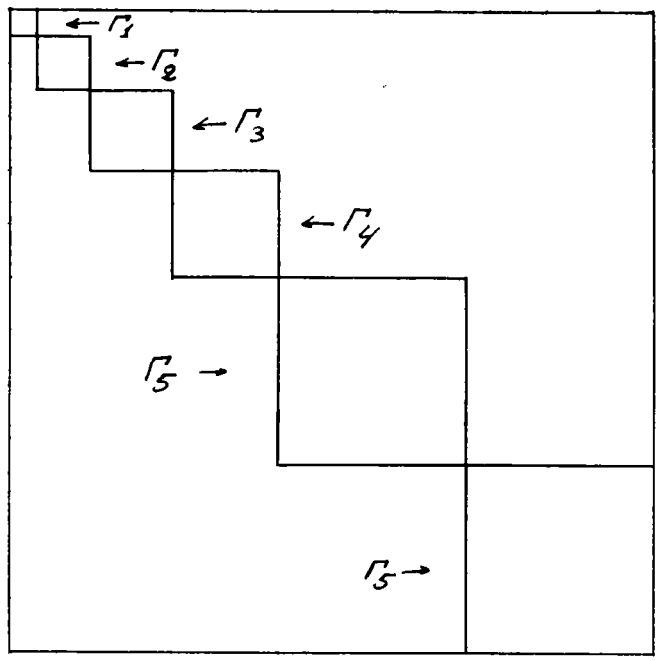


Tableau 4-10 Matrice bloc-diagonalisée en Γ

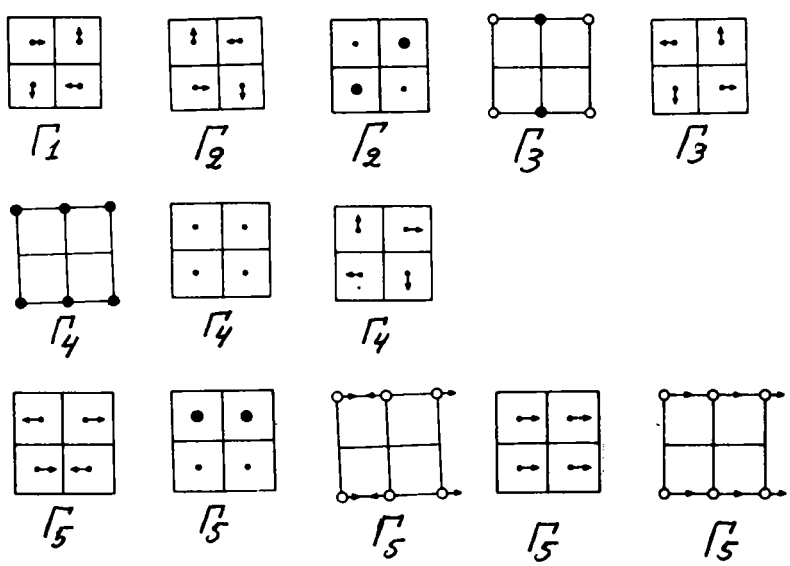


Figure 4.11. Mouvements des ions pour les différentes représentations irréductibles en Γ. Les déplacements sur le plan xy sont représentés par des vecteurs, dans la direction Z par des cercles.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Introduction

Dans ce chapitre nous donnerons un bref rappel sur l'élaboration du monocristal de Ag Ga Te_2 ainsi que les mesures de réflectivité infrarouge. Nous donnons finalement les résultats expérimentaux obtenus par diffusion inélastique de neutrons thermiques.

5.1 Elaboration du monocristal de $AgGaTe_2$

La difficulté de préparation de cristaux du type chalcopyrite (I-III-VI) est principalement due à la différence des coefficients de dilatation thermique (D E T) entre les deux directions cristallographiques a et c .

Cette difficulté de fabrication de cristaux de bonnes qualités optiques et de dimensions importantes est la raison de l'utilisation assez rare de ces cristaux aux applications d'optique non linéaire 41 - 44 .

Le monocristal de tellurogalable d'argent utilisé dans les mesures neutroniques et infra-rouge a été préparé au Laboratoire A de Physique de l'Université de Salonique par G. Kanellis (45) ,(figure 5-1).

Le caractère monocristallin du cristal obtenu a été contrôlé aux rayons X ainsi que par diffusion élastique de neutrons (Figures 5-3,4).

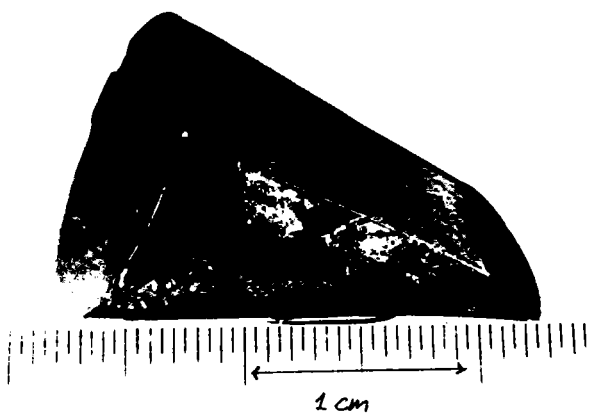


Figure 5-1 Le monocristal de $AgGaTe_2$ sur lequel les mesures IR et neutroniques ont été effectuées.

Pour sa fabrication une méthode de Bridgman a été mise au point à la différence près que la descente en température ne se fait plus de façon continue mais par étapes (Figure 5-2). Une descente en température même très lente ($\sim$. 2 $^{c}/_{h}$) provoque des domaines polycristallins et de nombreuses factures.

Une transition de phase a été détectée à l'aide d'une analyse thermique différentielle (ATD) à la température de 300°C; la température de fusion a été mesurée par la même méthode, elle est de 682°C au lieu de 720°C (46,47) et de 714°C (48).

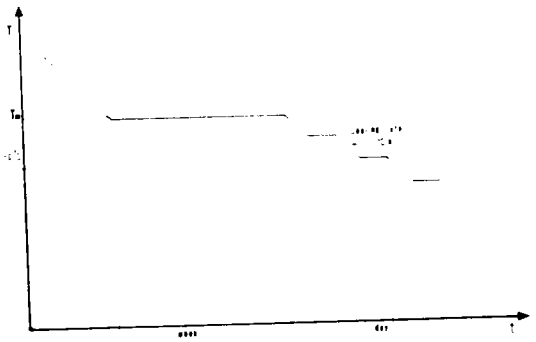


Figure 5-2 Procédure de refroidissement.

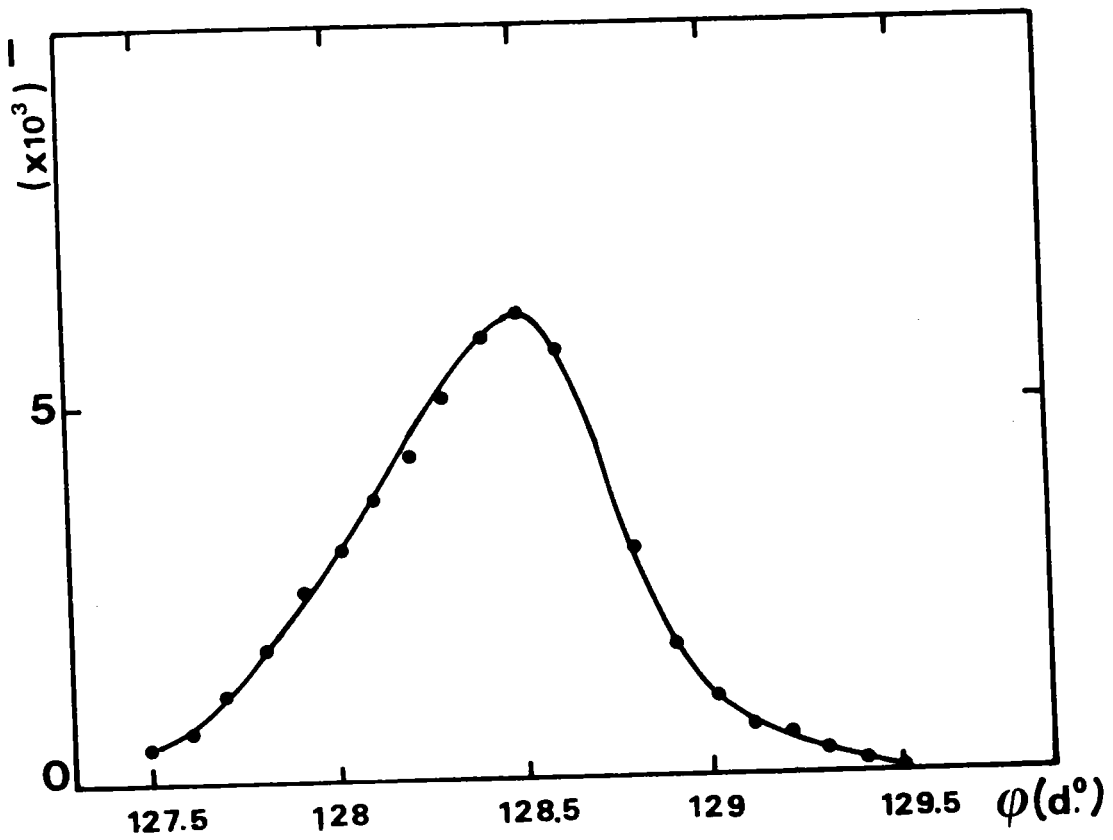


Figure 5-3 Diffusion élastique de neutrons au point Γ(400). (Figure 3-5)

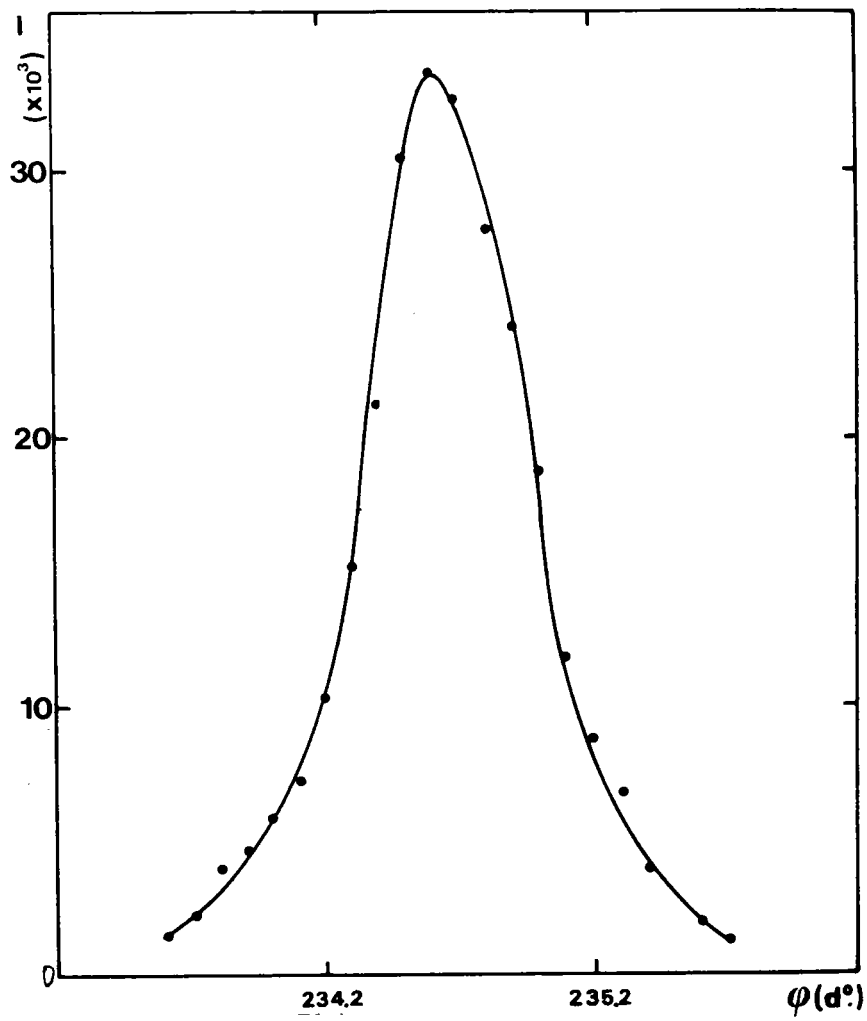


Figure 5-4 Diffusion élastique de neutrons au point Γ(004). (Figure 3-5)

5.2 Résultats Infra Rouge

Des mesures de réflectivité infra rouge ont été faites par G. Kanellis(49).

Le pouvoir réflecteur d'une surface parallèle à l'axe C, coupée sur un échantillon massif, a été mesuré dans la région de 10cm^{-1} à 400 cm^{-1} à la température de 20°C avec un interféromètre de Michelson qui porte une cellule Golay comme détecteur.

Les mesures ont été effectuées pour les deux polarisations $\vec{E} // \vec{c}$ et $\vec{E} \perp \vec{c}$ du champ électrique. Les spectres sont représentés sur la figure 5-4. Le pouvoir réflecteur est analysé par la méthode d'inversion de Kramers-Krönig.

D'autre part les valeurs des paramètres du modèle des oscillateurs indépendants amortis ont été déterminés. La figure 5-5 donne les variations des indices optiques n, k, ε_1 et ε_2 et le tableau 5-1 donne l'analyse du pouvoir réflecteur du $AgGaTe_2$.

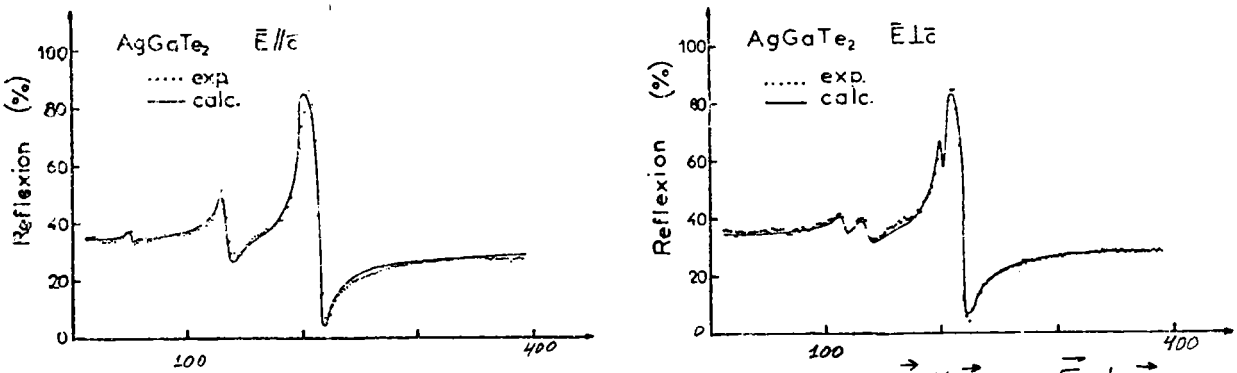


Figure 5-4 Courbes de réflexion du $AgGaTe_2$ avec $\vec{E} // \vec{c}$ et $\vec{E} \perp \vec{c}$
La ligne continue présente la réflexion calculée à partir de la théorie classique de dispersion.

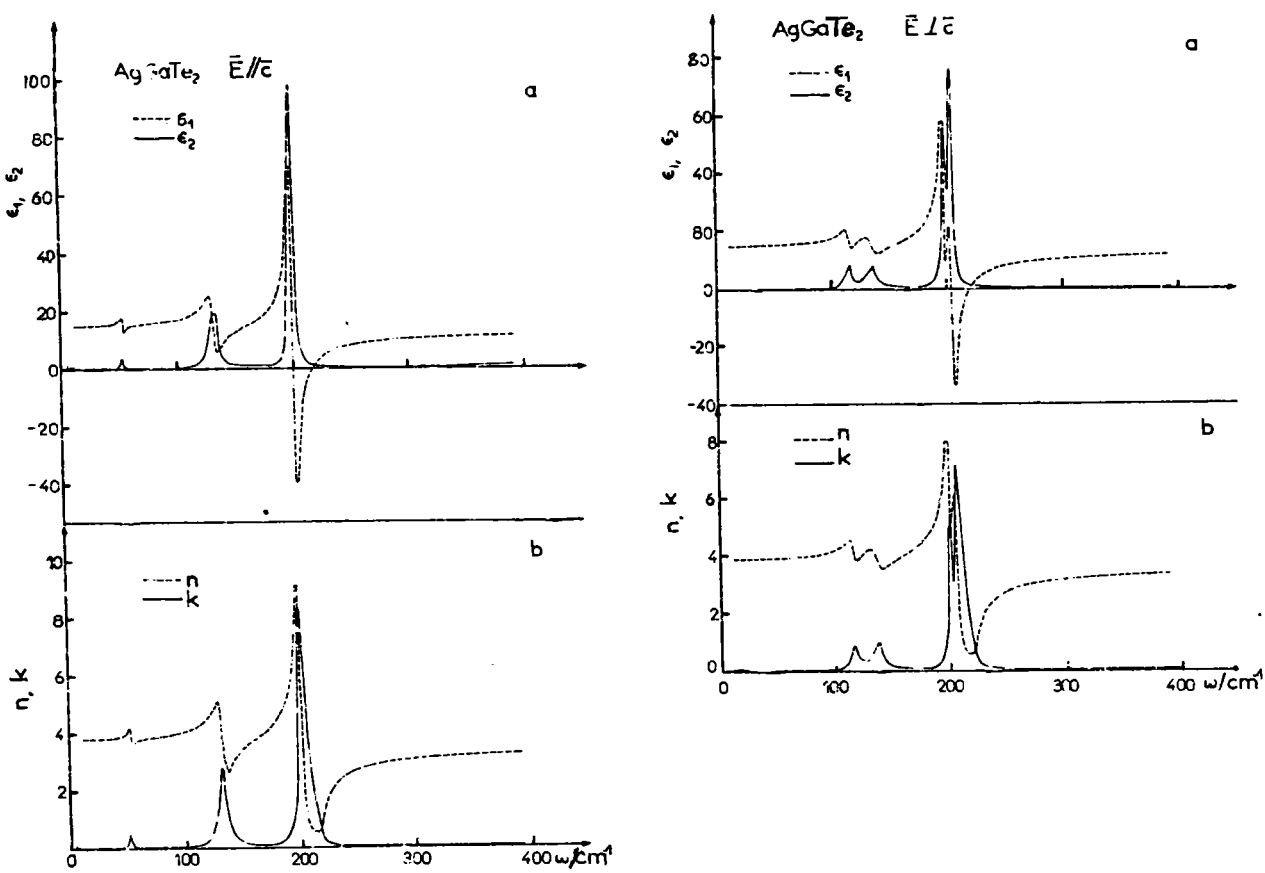


Figure 5-5 Variations des indices optiques n, k, ε_1 et ε_2 à 20° K

Kramers-Krönig — Lorentz

modes	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	ω_{0j} (cm^{-1})	q_j (cm^{-1})	p_j	ε_0	ε_∞
1	198,3	217,2	199,4	3,30	6 185,0		
2	129,8	136,9	131,6	8,10	1 640,0	14,5	11,0
3	51,5	52,6	51,8	1,75	40,0		

Γ_4

$$\sum_{j=1}^{3} (\omega_{LO_j}^2 - \omega_{TO_j}^2) = 9{,}9 \times 10^3 \qquad (4\pi/\varepsilon_\infty) \sum_{j=1}^{3} p_j = 6.8 \times 10^3$$

$$\prod_{j=1}^{3} (\omega_{LO_j}^2/\omega_{TO_j}^2) = 1{,}39 \qquad \varepsilon_0/\varepsilon_\infty = 1.30$$

modes	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	ω_{0j} (cm^{-1})	g_j (cm^{-1})	p_j	ε_0	ε_∞
1	204,0	220,7	205,1	3,33	3 932.0		
2	199,9	202,8	199,4	3,20	3 093,0	15,00	11,86
3	134,4	137,2	134,9	12.26	860,0		
4	114,6	116,9	115,0	6.60	411.0		

Γ_5

$$\sum_{j=1}^{4} (\omega_{LO_j}^2 - \omega_{TO_j}^2) = 9{,}4 \times 10^3 \qquad (4\pi/\varepsilon_\infty) \sum_{j=1}^{4} p_j = 8{,}8 \times 10^3$$

$$\prod_{j=1}^{4} (\omega_{LO_j}^2/\omega_{TO_j}^2) = 1{,}30 \qquad \varepsilon_0/\varepsilon_\infty = 1{,}26$$

Tableau 5-1 Analyse du pouvoir réflecteur du $AgGaTe_2$ (d'après G. Kanellis (49)).

5.3 Résultats obtenus par diffusion inélastique de neutrons

Les mesures des courbes de dispersion des phonons à température ambiante par diffusion inélastique de neutrons thermiques ont été faites sur le spectromètre à 3 axes H4 monté sur le réacteur EL3 au CEA de Saclay.

A partir d'une analyse des propriétés de symétrie des modes de vibration (annexe 1) on a choisi pour l'observation de certains modes le plan (010) comme plan de diffusion. Cette orientation a permis l'étude des directions [100] et [001] (Figure 5-6) tant en phonons acoustiques qu'en phonons optiques. Les conditions de mesures sont illustrées au tableau 5-2. Nous donnons ensuite certains groupes de neutrons mesurés dans $AgGaTe_2$ et nous illustrons ensuite dans la figure 5-10 la totalité des résultats obtenus.

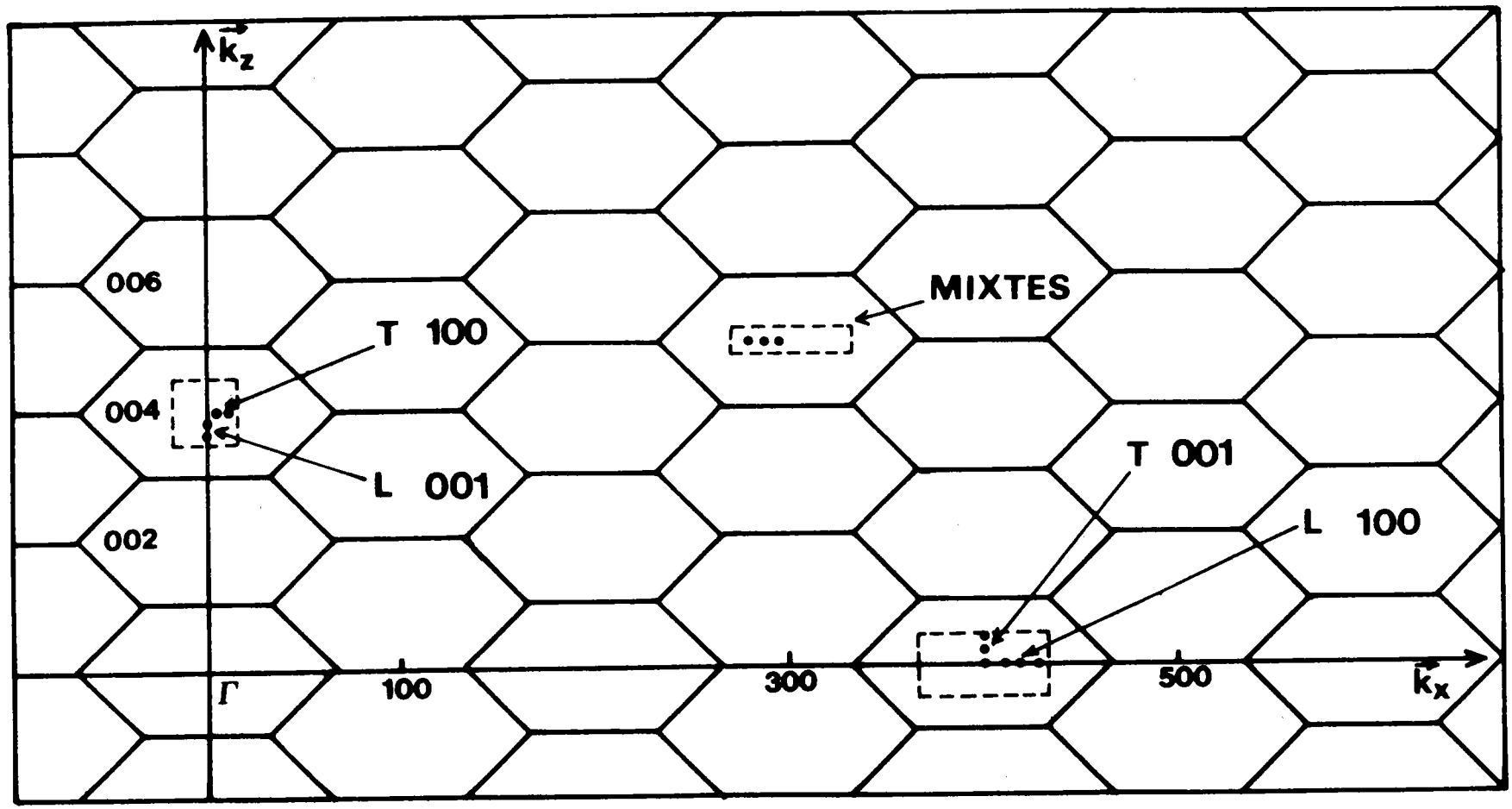


Figure 5-6 Schéma de diffusion dans un plan (010) correspondant à la mesure de certains phonons acoustiques et optiques et exemples de zones de Brillouin où les mesures ont été effectuées.

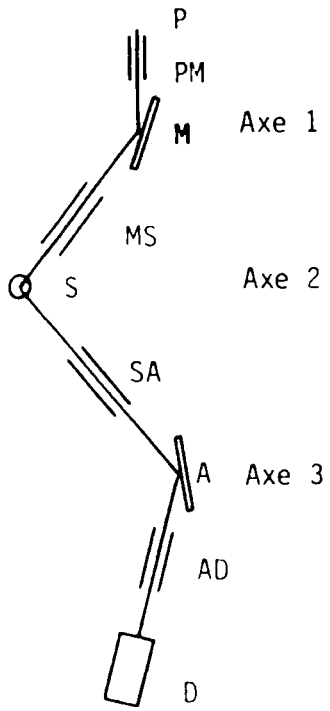
Spectromètre H4	Caractéristiques
	Pile - réacteur EL 3 - collimation en pile H : 0.0140 - V : 0.020 - Monochromateur Ge(111) d = 3.2664 mosaïcité : 0.005 rad - collimation : H : 0.0140 v : 0.03 - échantillon : mosaïcité inconnue - collimation : horizontale déterminée par les conditions expérimentales (distance et taille du cristal). - graphite pyrolitique (002) d = 3.354 Å mosaïcité : 0.0125 rad - collimation : H : 0.02 V : 0.5 - détecteur BF_3

Tableau 5-2 Représentation schématique de spectromètre à 3 axes et description des conditions expérimentales de mesures pho-

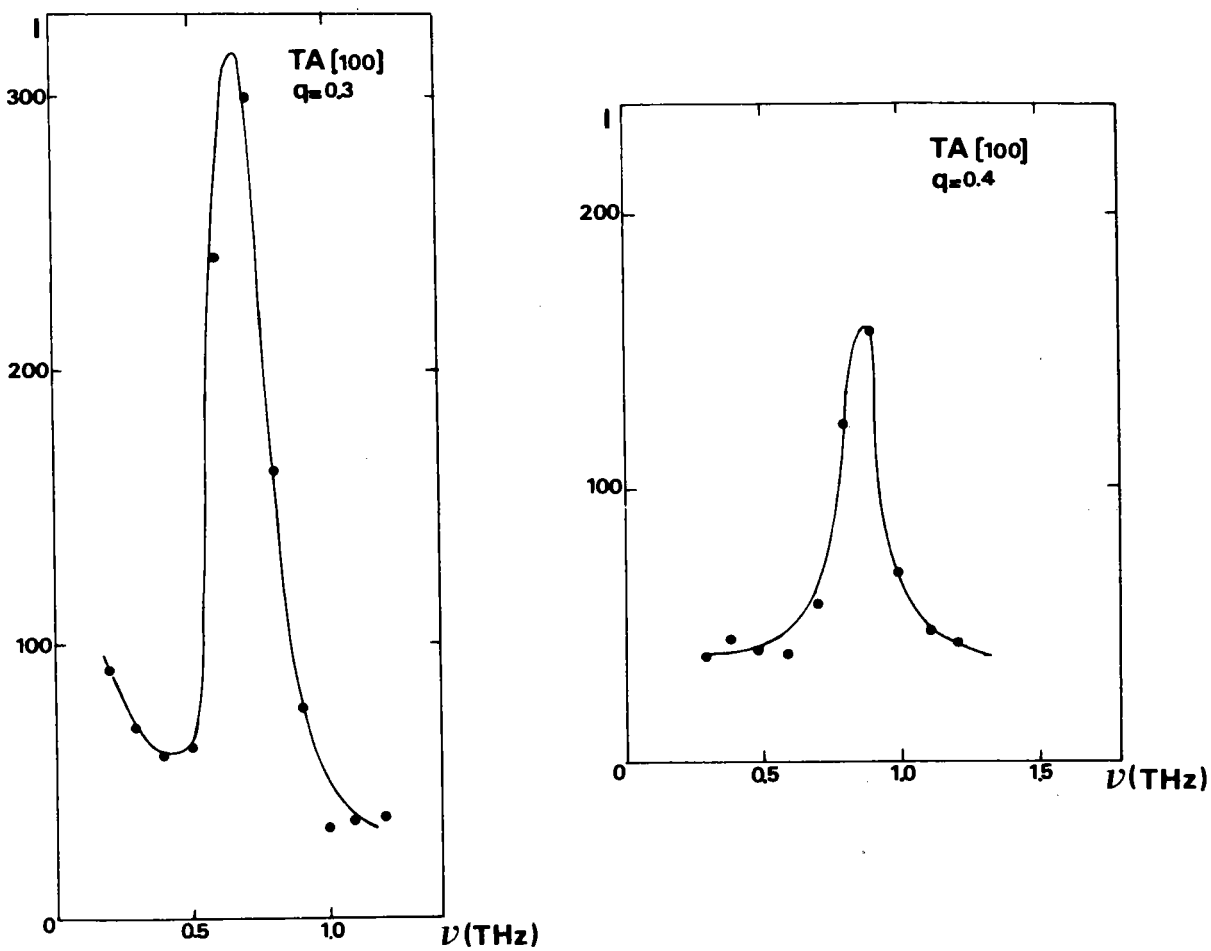


Figure 5-7 Groupes de neutrons dans la direction [100]

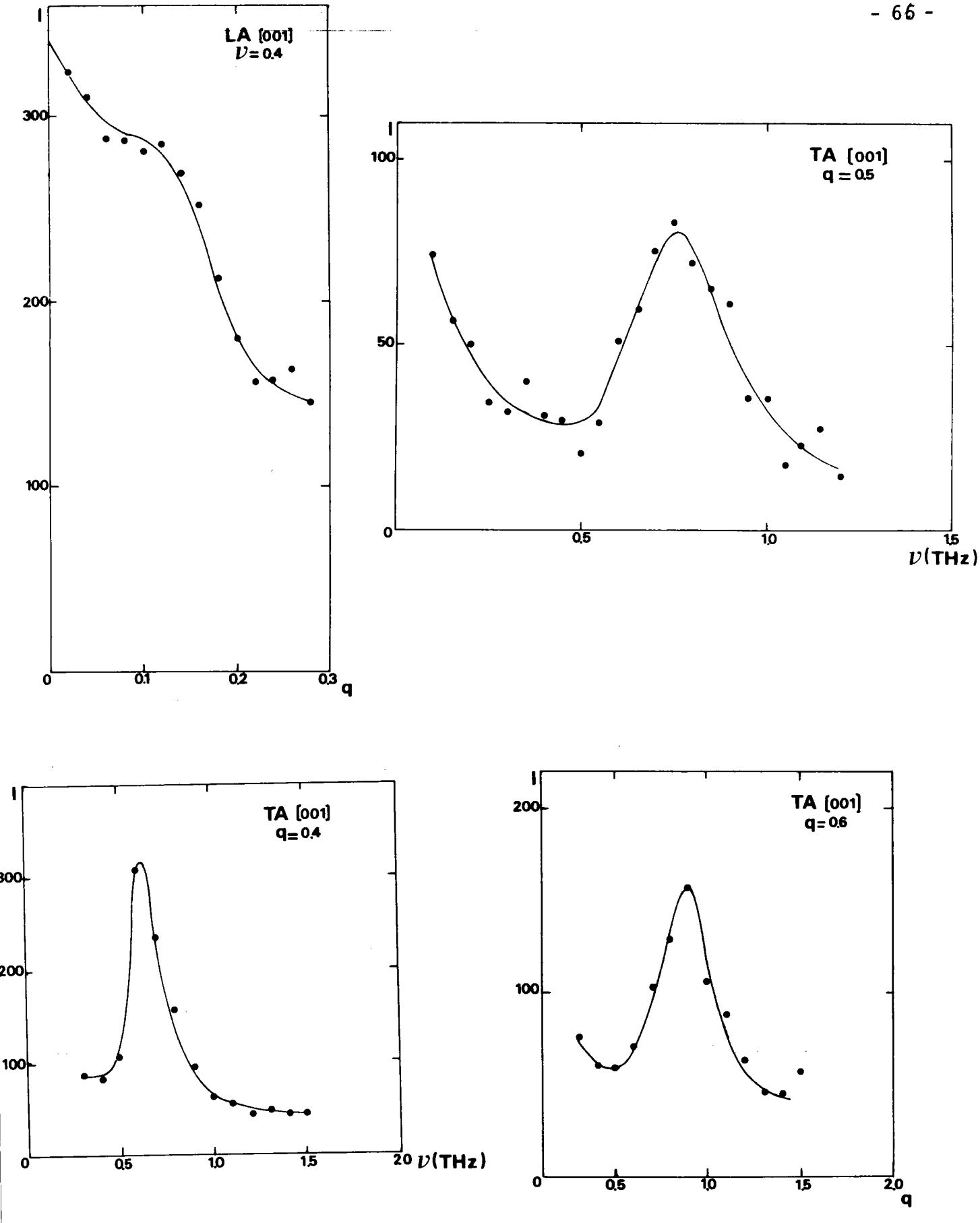


Figure 5-8 Groupes de neutrons dans la direction [001]

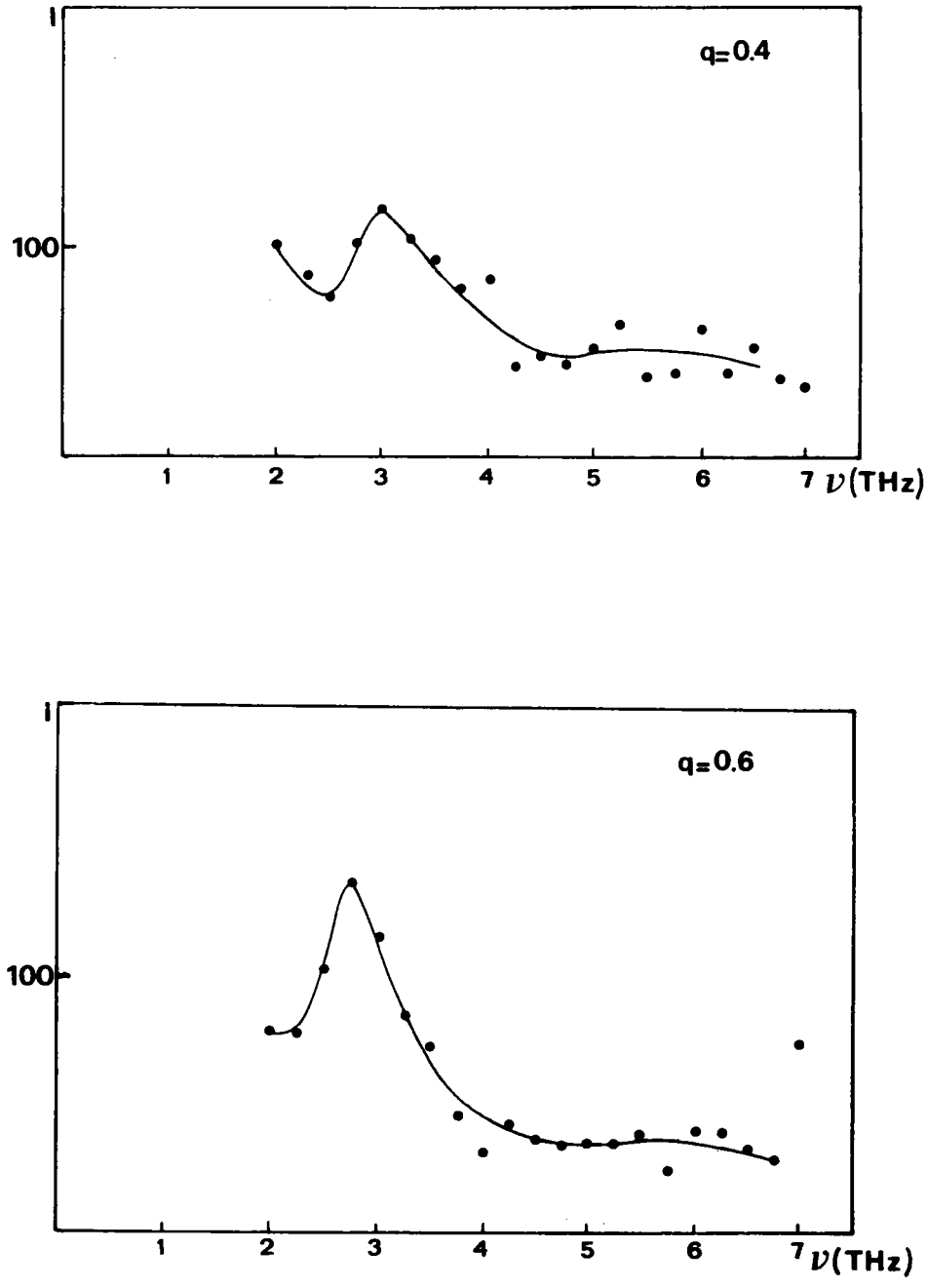


Figure 5-9 Groupes de neutrons optiques de polarisation mixte dans la direction [100]

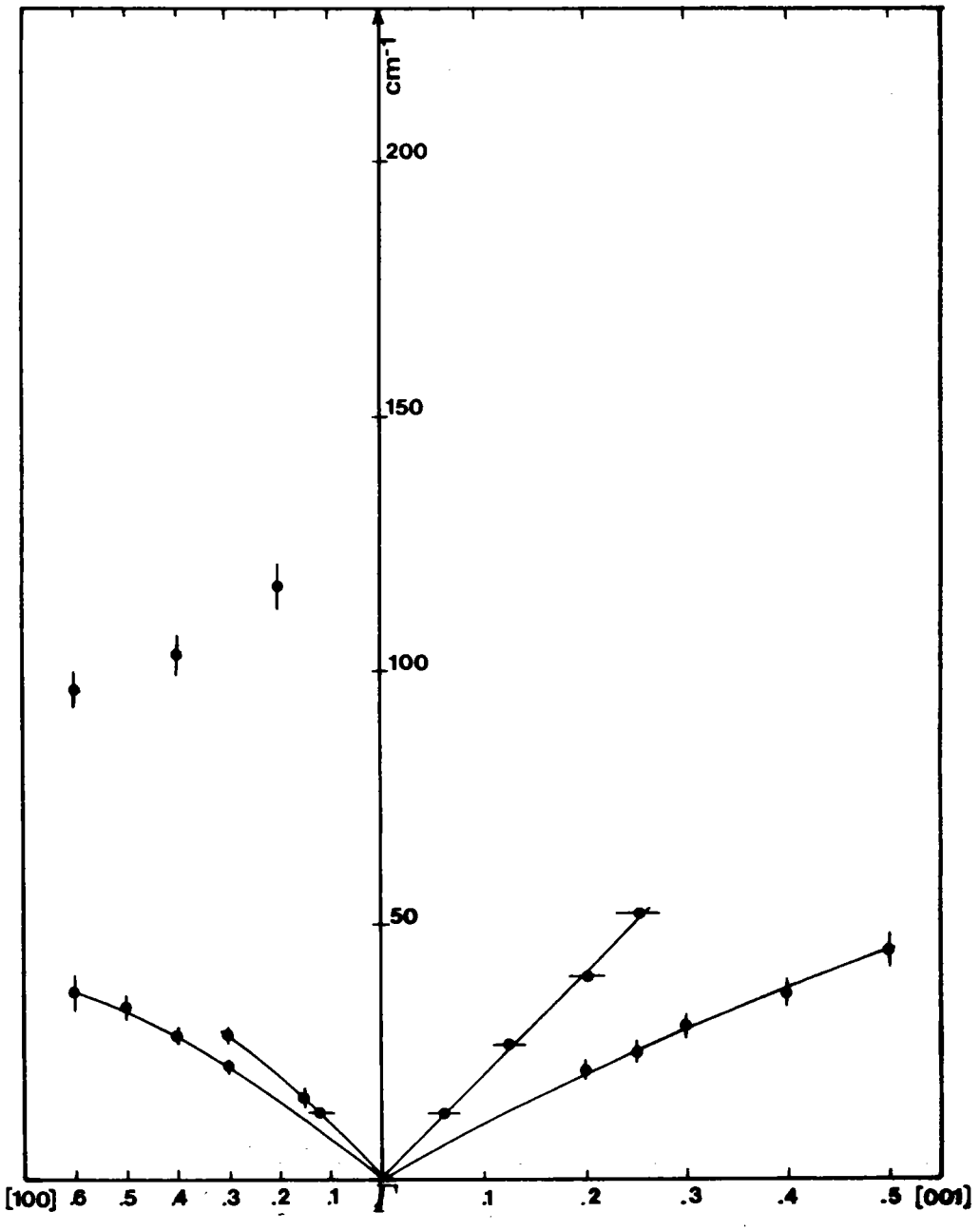


Figure 5-10 Courbes de dispersion de phonons dans $AgGaTe_2$.
Les traits continus sont des guides pour l'oeil,
le vecteur d'onde $\vec{q}$ est le vecteur d'onde réduit.

CHAPITRE 6

MODÈLE THÉORIQUE ET INTERPRÉTATION DE RÉSULTATS OBTENUS

Introduction

Dans ce chapitre nous abordons le problème de construction d'un modèle qui permet le calcul théorique des courbes de dispersions des phonons dans la structure chalcopyrite en nous plaçant dans l'approximation d'un modèle de forces de valence et dans le cas de la structure parfaite (non distordue).

Dans une deuxième partie nous déterminerons les valeurs des constantes d'interactions ainsi que de charges par la méthode de moindre carrés.

Dans la troisième partie nous essayerons de donner une interprétation physique aux résultats obtenus.

6-1 Modèle dynamique à forces de valence

Afin de reproduire les courbes de dispersions de Ag Ga Te_2 nous avons mis au point un modèle à ions rigides où nous avons exprimé l'énergie potentielle du cristal en fonction d'un certain nombre de paramètres. Ces paramètres doivent être ajustées aux données expérimentales afin qu'ils reproduisent d'une part les fréquences mesurées et d'autre part qu'ils prédisent d'autres propriétés du cristal.

L'accord entre les valeurx expérimentales et les valeurs calculées dépend en premier lieu du modèle choisi et beaucoup moins du nombre des paramètres. Pour cette raison le choix du modèle est très important.

De tels paramètres pourraient être les termes $\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right)$ (rel (1.10)) du développement de Taylor appelés paramètres Born-von Karman et qui peuvent décrire les interactions entre un couple d'atomes.

Dans notre cas nous n'avons pas utilisé un modèle de forces généralisées (Born-von Karman) mais un modèle qui fait entrer en jeu des forces à deux et trois corps (modèle des forces de valence) qui est utilisé principalement pour son économie de paramètres, au lieu de 48 (rel 2.31) et à cause de leur plus simple interprétation physique. Le modèle des forces de valence (V F F) est principalement utilisé pour l'étude des vibrations des molécules dans des cristaux covalents ou partiellement covalents (50) et sa première application était l'étude des vibrations du diamant (51) .Depuis on trouve plusieurs versions et applications du V F F (52-55) .

Nous supposons dans la suite que le potentiel d'interaction ne dépend que des forces à deux corps (centrales) entre paires d'atomes et des forces à trois corps (angulaires).

A) Forces centrales

Nous supposons que le potentiel d'interaction entre deux atomes ne dépend que de la distance entre ces deux atomes c'est-à-dire :

$$\Phi(\ldots \vec{r}(k) \ldots) = \sum \varphi_{kk'}\left(|\vec{r}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) - \vec{r}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right)|\right) \qquad 6.1$$

Les interactions sont centrales parce que la force

$$F\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) = -\vec{\nabla}\Phi(\ldots \vec{r}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \ldots) = \frac{\vec{r}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right) - \vec{r}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)}{|\vec{r}(k') - \vec{r}(k)|} \varphi' \qquad 6.2$$

est dirigée suivant la droite qui joint les atomes $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)$ et $\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right)$

Si on développe l'énergie potentielle en série de Taylor, on obtient :

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum{}' G_{kk'} \cdot x\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\sum G_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$$

$$+ \frac{1}{4}\sum G_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_\beta\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \qquad 6.3$$

où les coefficients $G_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ et $G_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ sont

donnés par :

$$G_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \frac{x_\alpha}{\tau} G'_{kk'}(\tau)\Big|_{\tau=\tau_0} \qquad 6.4$$

$$G_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \frac{x_\alpha x_\beta}{\tau^2}\left(G''_{kk'}(\tau) - \frac{1}{\tau}G'_{kk'}(\tau)\right) + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\tau} G'_{kk'}(\tau) \qquad 6.5$$

Une comparaison des relations 6.3, 6.4 et 6.5 avec1.9 et 1.10 nous donne :(56)

$$\Phi_\alpha(l k) = G_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \qquad 6.6$$

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = -G_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}, (l=l', k=k') \qquad 6.7$$

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \sum G_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}, (l\neq l', k\neq k') \qquad 6.8$$

B) Forces non centrales

Etant donné que bien souvent les forces centrales ne suffisent pas pour décrire les interactions atomiques on met en jeu de forces à trois corps. En général ces forces proviennent de la résistance à la déformation de certains angles formés à partir de 3 points (57).

Le potentiel du cristal, peut s'crire dans une première approximation sous la forme :

$$\Phi(\vec{\tau}_1, \ldots \vec{\tau}_N) = \Phi^0(\vec{\tau}_1^0, \ldots \vec{\tau}_N^0) + \frac{1}{2}\sum G_{ij}(\vec{\tau}_i, \vec{\tau}_j) + \qquad 6.9$$

$$+ \frac{1}{6}\sum G_{ijk}(\vec{\tau}_i, \vec{\tau}_j, \vec{\tau}_k)$$

C'est le troisième terme de ce développement qui représente les interactions angulaires.

Dans notre approximation, l'énergie totale par maille sera donnée par :

$$E(\vec{\tau}_0) = -\frac{\alpha_M e^2}{\tau_0} + 3G(\vec{\tau}_0)_{I\text{-}III} + 3G(\vec{\tau}_0)_{III\text{-}VI} \qquad 6.10$$

où $\tau_0 = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ la distance entre deux atomes premiers voisins, $G_{I\text{-}III}$ et $G_{III\text{-}VI}$ les potentiels centraux entre les atomes des groupes I, III et VI et α_M la constante de Madelung pour la structure chalcopyrite.

Dans cette approximation et pour les constantes liées aux dérivées premières, nous avons négligé la contribution d'interactions I-I, III-III, et VI-VI, c'est-à-dire seconds voisins et plus.

A l'équilibre $$E(\vec{\tau}_0)=0 \qquad 6.11$$

soit : $$\varphi'_{I\text{-}III}(\vec{\tau}_0)+\varphi'_{III\text{-}VI}(\vec{\tau}_0)=-\frac{1}{3}\frac{\alpha_M e^2}{\tau_0^2} \qquad 6.12$$

Nous supposons que $\varphi'_{I\text{-}VI}=\tau_0\xi_\beta$ et $\varphi'_{III\text{-}VI}=\tau_0\xi_\mu$

c'est-à-dire que : $$\xi_\mu+\xi_\beta=-\frac{64}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{V_{ch}}\alpha_M \qquad 6.13$$

où V_{ch} le volume de la maille élémentaire de la structure chalcopyrite.

6-2 Potentiel d'interaction à courte portée.

Le nombre d'atomes par maille élémentaire étant important nous avons considéré de forces d'interactions : (figures 6-1, 2).

1) centrales entre deux atomes premiers et seconds voisins

2) angulaires entre des atomes premiers voisins.

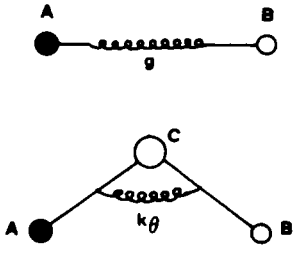


Fig. 6-1 Ressorts "d'interactions centrales et angulaires.

Nous supposons que les forces centrales et angulaires sont de la même nature que les forces qui proviennent d'un ressort linéaire et isotrope (figure 6-1) .

Les constantes de ces ressorts représentent les constantes d'interaction atomiques et constituent les paramètres de la matrice dynamique.

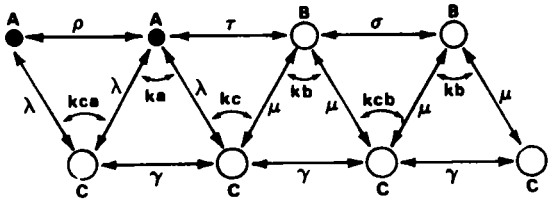


Figure 6-2 Schématisation des interactions considérées dans la structure chalcopyrite

Le potentiel d'interaction aura donc la figure suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{2}\sum \gamma (dr_{ij})^2 + \frac{1}{2}\sum \mu (dr_{il})^2 + \frac{1}{2}\sum \gamma (dr_{ii'})^2$$
$$+ \frac{1}{2}\sum \rho (dr_{jj'})^2 + \frac{1}{2}\sum \sigma (dr_{ll'})^2 + \frac{1}{2}\sum \tau (dr_{jl})^2$$
$$+ \frac{1}{2}\sum k_a r_0^2 (d\theta_{iji'})^2 + \frac{1}{2}\sum k_b r_0^2 (d\theta_{ili'})^2 + \frac{1}{2}\sum k_c r_0^2 (d\theta_{jil})^2$$
$$+ \frac{1}{2}\sum k_{ca} r_0^2 (d\theta_{jjj'})^2 + \frac{1}{2}\sum k_{cb} r_0^2 (d\theta_{lil'})^2 \qquad 6.14$$

Les six premiers termes représentent les interactions centrales premiers et seconds voisins et les six derniers représentent les interactions angulaires premiers voisins. Les $\Delta\vec{r}_{ij}$, $\Delta\vec{r}_{jl}$ etc. représentent les variations des distances interatomiques (figure 6-3) et $\Delta\theta_{ijl}$ la variation d'un angle défini par les atomes i, j et l, figure 6-3.

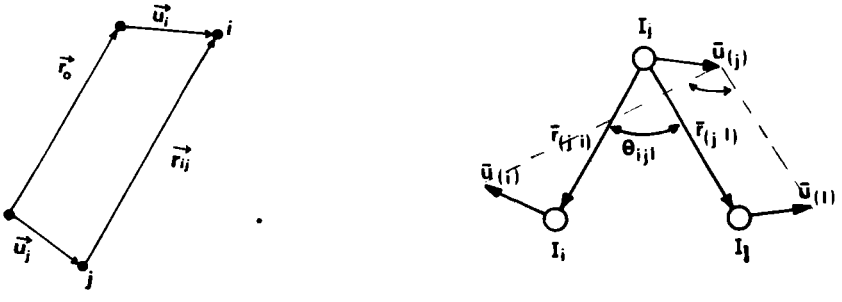


Figure 6-3 Variation de distances interatomiques et d'angles formés par 3 atomes.

Afin de calculer les éléments de la matrice dynamique, il faut calculer les dérivés secondes de la fonction $\phi(\vec{r})$ par rapport aux déplacements atomiques $\vec{u}_i$ (rel. 1.8) c'est-à-dire qu'il faut trouver une relation entre les variables $d\vec{r}$ et les déplacements $\vec{u}_q(i)$

Considérons pour cela trois atomes I_i, I_j et I_l où $\vec{u}$ (i); $\vec{u}$ (j) et $\vec{u}$ (l) représentent les déplacements atomiques par rapport à leur position d'équilibre, $_{ijl}$ l'angle formé par les liaisons I_i - I_j et I_j - I_l.

A la position d'équilibre on aura :

$$r(ij) = r(jl) = |\vec{r}(ij)| = r_0 \qquad 6.15$$

Etant donné que $$\Delta r_{ij} = |\vec{r}_o + \vec{u}_j - \vec{u}_i| - |\vec{r}_o| \qquad 6.16$$

on en déduit : $$\delta\vec{r}_\alpha(ji) = \vec{u}_\alpha(i) - \vec{u}_\alpha(j) \qquad 6.17$$

En ce qui concerne l'angle θ_{ijl} nous pouvons toujours écrire que

$$\cos\theta_{ijl} = \frac{\vec{r}(ji)\cdot\vec{r}(jl)}{r_o^2} \qquad 6.18$$

d'où

$$\delta\theta_{ijl} = -\frac{1}{\sin\theta_{ijl}}\left(\frac{\delta\vec{r}(ji)\cdot\vec{r}(jl) + \vec{r}(ji)\cdot\delta\vec{r}(jl)}{r_o^2}\right) + \frac{\cos\theta_{ijl}}{\sin\theta_{ijl}}\left(\frac{\vec{r}(ji)\cdot\delta\vec{r}(ji) + \vec{r}(jl)\delta\vec{r}(jl)}{r_o^2}\right) \qquad 6.19$$

Dans le cas de la structure non distordue le problème d'évaluation de l'angle θ_{ijl} se simplifie étant donné qu'il sera formé par trois atomes, 1 au centre d'un tétrahèdre parfait et les deux autres aux sommets (figure 6-4) donc on aura :

$$\theta_{ijl} : 109,471° \qquad 6.20$$

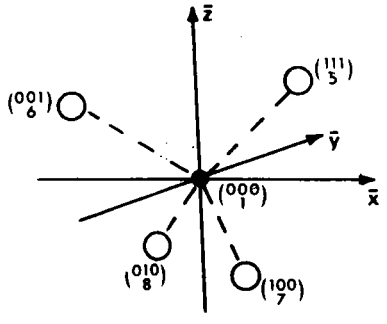


Figure 6-4 Tétrahèdre formé d'un atome à son centre et ses 4 premiers voisins.

A partir de relations 6.15-20 on peut calculer les dérivées partielles :

$$\frac{\partial(\delta\vec{r}_\alpha(ji))}{\partial u_\alpha(j)} = -1 \qquad 6.21$$

$$\frac{\partial(\delta\vec{r}_\alpha(ji))}{\partial u_\alpha(i)} = 1 \qquad 6.22$$

$$\frac{\partial(\delta\theta_{ijl})}{\partial u_\alpha(j)} = \sqrt{2}\,\frac{r_\alpha(jl) + r_\alpha(ji)}{r_n^2} \qquad 6.23$$

$$\frac{\partial(\delta\theta_{ijl})}{\partial u_\alpha(i)} = -\frac{\sqrt{2}}{4}\,\frac{3r_\alpha(jl) + r_\alpha(ji)}{r_o^2} \qquad 6.24$$

Ces relations nous permettront le calcul de dérivées du potentiel d'interaction (6.14) qui contient de termes de ce type

A) $$\phi^{(1)}(r) = \frac{1}{2}\sum g(\delta r(ji))^2 \qquad 6.25$$

où $g = \lambda, \mu, \delta, \rho, \sigma, \tau$

B) $$\Phi^{(2)}(\tau) = \frac{1}{2} K_\theta \tau_0^2 (\delta\theta_{ijl})^2 \qquad 6.26$$

où $K_\theta = k, K_b, K_c, K_{ca}, K_{cb}$

Les paramètres $\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ qui s'expriment en fonction des constantes de forces g et K_θ peuvent être calculés et on obtient :

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = g \frac{\tau_\alpha\begin{pmatrix} l & l \\ k & k' \end{pmatrix} \tau_\beta\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}}{\tau_0^2} \qquad 6.27$$

où les indices i et j sont remplacés par $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$ respectivement.

A partir de la relation 6.26 on tire pour les atomes premiers voisins :

$$\Phi^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\frac{K_\theta}{\tau_0^2}\sum{}''\left(\tau_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + 3\tau_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}\right)\left(\tau_\beta\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + \tau_\beta\begin{pmatrix} l & l'' \\ k & k'' \end{pmatrix}\right) \qquad 6.28$$

où l'indice l de la sommation sur 6.26 a été remplacé par $\begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix}$ et l'annotation signifie la sommation par rapport à $\begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix}$

Et pour les atomes seconds voisins

$$\Phi^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \frac{1}{8}\frac{K_\theta}{\tau_0^2}\left(\tau_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + 3\tau_\alpha\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}\right)\left(3\tau_\beta\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + \tau_\beta\begin{pmatrix} l & l'' \\ k & k'' \end{pmatrix}\right) \qquad 6.29$$

A l'aide de ces relations nous sommes en mesure de calculer, dans cette approximation, les éléments des matrices d'interactions interatomiques. En raison des calculs longs nous analyserons le calcul d'un élément de la matrice dynamique et nous donnerons les expressions analytiques de tous les éléments dans l'Annexe 2.

6-3 Calcul d'un élément $\mathcal{D}\begin{pmatrix} k & k' \\ \vec{q} & \end{pmatrix}$ de la matrice dynamique.

Nous vous proposons de calculer la matrice d'interaction entre les atomes 1 et 3 et en déduire ensuite l'élément correspondant de la matrice dynamique
Les positions relatives d'atomes $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$ par rapport à l'atome $\begin{pmatrix} 000 \\ 1 \end{pmatrix}$ dont données à la figure 6.5.
Parmi tous les éléments de la matrice dynamique symétrisée nous avons comme éléments indépendants, les éléments $\mathcal{D}^{12}, \mathcal{D}^{13}, \mathcal{D}^{14}, \mathcal{D}^{34}, \mathcal{D}^{56}$ et $\mathcal{D}^{57}$. D'après la figure 6-5, au voisinage de l'atome $\begin{matrix} 000 \\ 1 \end{matrix}$ il y a 4 atomes $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 3 & & \end{pmatrix}$

D'après le paragraphe 4-4 l'élément $\mathcal{D}^{13}$ de la matrice dynamique vérifie la relation 4.7 pour R = h_4 et h_{38} donc elle aura la forme générale :

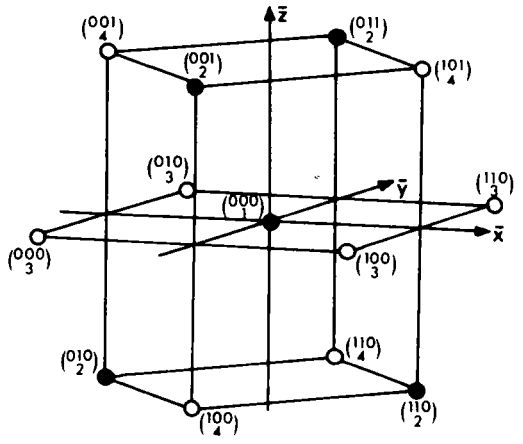


Figure 6-5 Premiers et seconds voisins de l'atome de Ag

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}^{13} = \begin{pmatrix} \mathcal{D}^{13}_{xx} & \mathcal{D}^{13}_{xy} & 0 \\ -\mathcal{D}^{13}_{xy} & \mathcal{D}^{13}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{D}^{13}_{zz} \end{pmatrix} \qquad 6.30$$

c'est-à-dire qu'elle possède 3 éléments indépendants. Les matrices d'interactions $\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 100\\ 1 & 3\end{pmatrix}$, $\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 000\\ 1 & 3\end{pmatrix}$ et $\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 010\\ 1 & 3\end{pmatrix}$ peuvent être calculées à partir de la matrice $\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix}$ rel. 4.10)

Pour R = h_{38}, h_4 et h_{39} respectivement. la matrice d'interaction $\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix}$ ne vérifie la relation 4.7 que pour R = h_1, elle a donc 9 éléments indépendants.

L'élément $\underset{\sim}{\mathcal{D}}^{13}$ pour q = 0 sera donné par :

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}^{13} = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_3}} \sum \underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & \ell'\\ 1 & 3\end{pmatrix} = \frac{2}{\sqrt{m_1 m_3}} \begin{pmatrix} \phi^{13}_{xx}+\phi^{13}_{yy} & \phi^{13}_{xy}-\phi^{13}_{yx} & 0 \\ -\phi^{13}_{xy}+\phi^{13}_{yx} & \phi^{13}_{xx}+\phi^{13}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 2\phi^{13}_{zz} \end{pmatrix} \qquad 6.31$$

Nous calculerons donc, à partir de notre modèle les éléments de la matrice $\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix}$ pour déduire finalement l'élément $\underset{\sim}{\mathcal{D}}\begin{pmatrix}13\\ \vec{q}\end{pmatrix}$

A partir des relations 1.10 et 6.14 on tire (fig. 6-5)

$$\phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = \frac{\partial^2}{\partial u_\alpha(1)\partial u_\beta(3)} \cdot \frac{1}{2}\left(\sum_{A\text{-}B} \tau (d\tau_{13})^2 + \sum_{A\text{-}C\text{-}B} K_c \tau_0^2 d\theta^2_{153}\right) \qquad 6.32$$

A l'aide des relations 6-15, 20 on tire pour le terme qui correspond à l'interaction centrale

$$\phi^{(1)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = \tau/2, \quad \text{pour} \quad \alpha = x,y \quad \text{et} \quad \beta = x,y \qquad 6.33$$

$$\phi^{(1)}_{zz}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = 0 \qquad 6.34$$

Le terme correspondant à l'interaction angulaire donne

$$\phi^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = -\frac{K_c}{6} \quad \text{pour} \quad \alpha = x,y \quad \text{et} \quad \beta = x,y \qquad 6.35$$

$$\phi^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = \frac{2K_c}{3} \quad \text{pour} \quad \alpha,\beta = z \qquad 6.36$$

$$\phi^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = -\frac{K_c}{3} \quad \text{pour} \quad \alpha = x,y \quad \text{et} \quad \beta = z \qquad 6.37$$

$$\phi^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = \frac{K_c}{3} \quad \text{pour} \quad \alpha = z \quad \text{et} \quad \beta = x,y \qquad 6.38$$

D'où on tire pour $\vec{q} = 0$:

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}\begin{pmatrix}13\\0\end{pmatrix} = -\frac{2}{3\sqrt{m_1 m_3}}\begin{pmatrix}3\tau-K_c & 0 & 0\\ 0 & 3\tau-K_c & 0\\ 0 & 0 & 2K_c\end{pmatrix} \qquad 6.39$$

L'élément $\mathcal{D}\begin{pmatrix}13\\\vec{q}\end{pmatrix}$ sera donné par :

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}kk'\\\vec{q}\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\sum \phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}\exp\left[-2\pi i\vec{q}\left(\vec{\tau}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}-\vec{\tau}\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix}\right)\right] \qquad 6.40$$

On obtient finalement :

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}\begin{pmatrix}13\\\vec{q}\end{pmatrix} = \frac{\exp(-\pi a i(q_x+q_y))}{\sqrt{m_1 m_3}}\Big[\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix}\exp(-2\pi i\vec{q}\cdot\vec{\tau}(\bar{1}\bar{1}0)) + \underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 100\\ 1 & 3\end{pmatrix}\exp(-2\pi i\vec{q}\cdot\vec{\tau}(\bar{1}00)) + \underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 000\\ 1 & 3\end{pmatrix}\exp(-2\pi i\vec{q}\cdot\vec{\tau}(000)) + \underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 010\\ 1 & 3\end{pmatrix}\exp(-2\pi i\vec{q}\cdot\vec{\tau}(0\bar{1}0))\Big] \qquad 6.41$$

Avec :

$$\underset{\sim}{\phi}\begin{pmatrix}000 & 110\\ 1 & 3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}3\tau-K_c & 3\tau-K_c & -2K_c\\ 3\tau-K_c & 3\tau-K_c & -2K_c\\ 2K_c & 2K_c & 4K_c\end{pmatrix} \qquad 6.42$$

$$\underset{\sim}{\Phi}\begin{pmatrix} 000 & 100 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3\tau - k_c & -3\tau + k_c & 2k_c \\ -3\tau + k_c & 3\tau - k_c & -2k_c \\ -2k_c & 2k_c & 4k_c \end{pmatrix} \qquad 6.43$$

$$\underset{\sim}{\Phi}\begin{pmatrix} 000 & 000 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3\tau - k_c & 3\tau - k_c & 2k_c \\ 3\tau - k_c & 3\tau - k_c & 2k_c \\ -2k_c & 2k_c & 4k_c \end{pmatrix} \qquad 6.44$$

$$\underset{\sim}{\Phi}\begin{pmatrix} 000 & 010 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3\tau - k_c & -3\tau + k_c & -2k_c \\ -3\tau + k_c & 3\tau - k_c & 2k_c \\ 2k_c & -2k_c & 4k_c \end{pmatrix} \qquad 6.45$$

6-4 Interactions longue portée

Nous avons vu au premier chapitre l'existence d'interactions d'origine électrostatique, (coulombiennes) à longue portée. Le potentiel d'interaction s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{\tau})^{(c)} = Z_k Z_{k'} \frac{e^2}{\tau\binom{\ell\ \ell'}{k\ k'}} \qquad 6.46$$

où Z_k, $Z_{k'}$ sont les charges des atomes k et k' respectivement.

La contribution coulombienne dans la matrice dynamique est de la forme

$$Z_k Z_{k'} C_{\alpha\beta}\binom{k\ k'}{\vec{q}} \qquad 6.47$$

où les coefficients $C_{\alpha\beta}(\vec{q})$ sont donnés par

$$C_{\alpha\beta}\binom{k\ k'}{\vec{q}} = \sum \frac{\partial^2 |\vec{\tau}|^{-1}}{\partial u_\alpha \partial u_\beta} e^{i\vec{q}\cdot\vec{\tau}} \Bigg|_{\vec{\tau}=\vec{\tau}\binom{\ell\ \ell'}{k\ k'}} \qquad 6.48$$

Le calcul de ces coefficients se fait à l'aide de la méthode d'Ewald (58,59) qui transforme la somme initiale à une somme de deux termes :

A) ϕ^{CD} qui représente une somme dans le réseau direct

B) ϕ^{CR} qui représente une somme dans le réseau réciproque

L'avantage de cette méthode c'est que les deux derniers termes convergent plus vite que la somme 6.47.

6.5 Résultats obtenus

L'ajustement des paramètres du modèle a été obtenu à l'aide d'un programme de moindres carrés. L'expérience de calcul nous a montré que la minimisation favorise trop les hautes fréquences (en Γ). Pour y remédier nous avons attribué une pondération proportionnelle à l'erreur relative et inversement proportionnelle à la valeur de la fréquence expérimentale :

$$W_i \sim \frac{\Delta w}{w_{exp}} \qquad 6.49$$

Nous avons essayé d'imposer des égalités arbitraires parmi un certain nombre des paramètres (par exemple forces angulaires) afin d'obtenir un nombre minimal des paramètres indépendants. Finalement nous avons été obligé d'enlever ces égalités en raison de diffocultés de convergence. Le nombre total des paramètres est de 14, dont 5 pour les forces centrales premiers et seconds voisins, 5 pour les forces angulaires, 2 pour les charges effectives et un pour la dérivée première $\mathcal{F}_{\beta}$ (l'autre étant calculée à partir de la relation d'équilibre 6.13).

Nous avons ensuite effectué un deuxième calcul dans lequel nous avons considéré le composé $Ag\ Ga\ Te_2$ comme non ionique.

Les valeurs des paramètres ajustés sont données au tableaf 6.1 où l'on reproduit les valeurs obtenues par G. Kanellis dans son modèle non ionique au centre de la zone de Brillouin.

Dans le tableau 6.2 nous donnons une comparaison des fréquences optiques calculées et mesurées au centre de la zone (LO - TO).

Les courbes de dispersions calculées à l'aide de notre modèle sont comparées à l'expérience sur la figure : 6-6 (a et b).

Paramètres	Présent travail	Présent travail (non ionique)	G. Kanellis
λ (Ag-Te)	- 5.91	13.8	20.96
μ (Ga-Te)	50.39	82.54	41.02
ρ (Ag-Ag)	22.27	15.6	1.34
σ (Ga-Ga)	5.29	.114	1.34
τ (Ag-Ga)	1.62	12.17	2.74
γ (Te-Te)	5.2	12.35	1.34
K_α (Te-Ag-Ga)	.147	.037	- .03
K_β (Te-Ga-Te)	.047	.067	- .03
K_c (Ag-Te-Ga)	.037	.05	- .03
$K_{c\alpha}$ (Ag-Te-Ag)	.157	.089	- .03
$K_{c\beta}$ (Ga-Te-Ga)	.037	.012	- .03
Ξ_1 (Ag-Te)	7.2	10.5	0
q_1 (Ag)	.26	0	0
q_2 (Ga)	.5	0	0

Tableau 6.1 Valeurs des paramètres (en Kα/yn/cm). Les charges q_1, q_2 sont exprimées en fraction de la charge nominale de l'électron.

Modèle ionique

Mode	Fréq. mesurées (49)		Fréq. Calculées	
	TO	LO	TO	LO
Γ_4	198,3	217,2	207.9	213,43
	129,8	136,9	119,59	120,9
	51,5	52,6	49,3	52,65
Γ_5	204,0	220,7	208,5	213,78
	199,9	202,8	195,1	195,3
	134,4	137,2	120,1	120,3
	114,6	116,9	113,39	119,27

Modèle non ionique

	fréq. mes.	notre travail	G. Kanellis
Γ_4	198,3	208.5	203.1
	129.8	121.8	129.5
	51.5	72.9	54.6
Γ_5	204.0	217.1	206.2
	199.9	191.2	191.3
	134.4	134.5	132.1
	114.6	129.3	120.3

Tableau 6-2 Fréquences optiques, calculées et mesurées en Γ

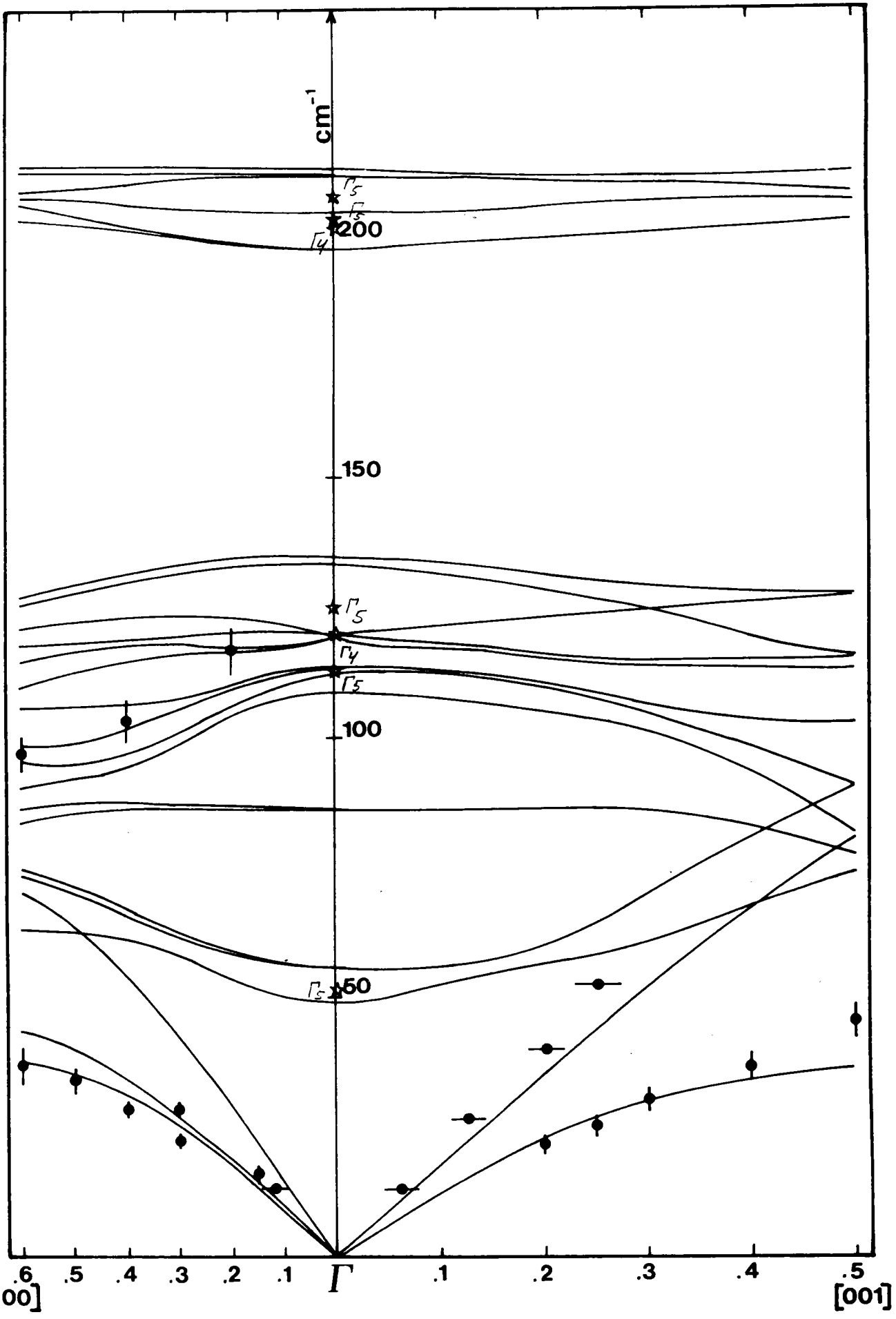


Figure 6-6 a Courbes de dispersions de phonons dans Ag Ga Te_2 dans l'approximation ionique (☆ .représente les mesures infra rouge)

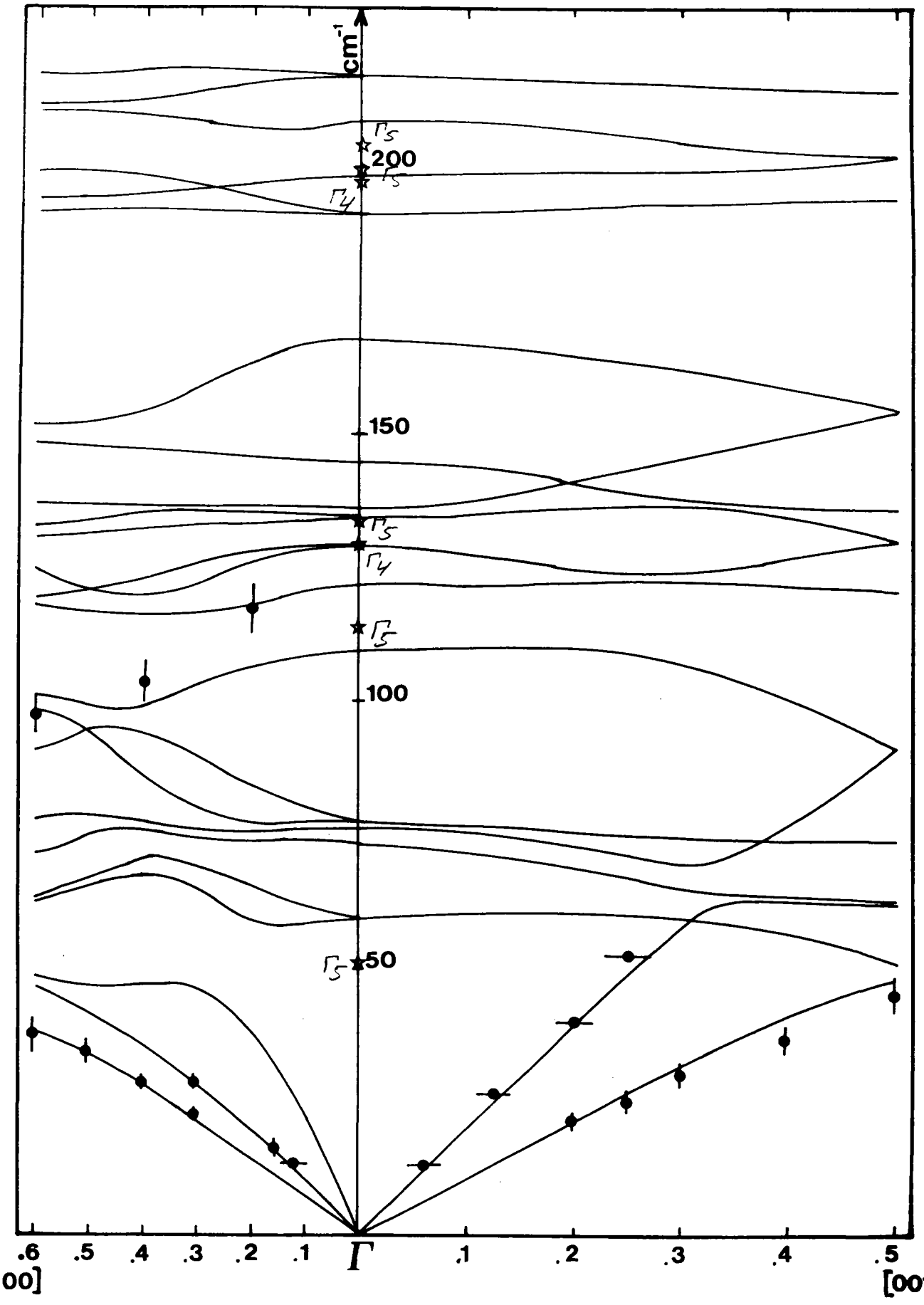


Figure 6-6 b Courbes de dispersions de phonons dans Ag Ga Te_2 dans l'approximation non ionique (☆ représente les mesures infra rouge)

CONCLUSION

Modèle ionique

Une comparaison entre les fréquences expérimentales et calculées nous montre d'abord un accord satisfaisant au centre de la zone de Brillouin tandis que parmi les branches accoustiques la LA (100) présente une pente plus importante que celle mesurée par les neutrons. On remarque aussi un désaccord au bord de la zone (en Z) de la TA (001) (35 au lieu de 45 au ^{1}). Ceci est probablement dû à la considération d'atomes non polarisables. (Les valeurs des polarisabilités d'ions Ag^{+} et Te^{-} d'après J.R. Tessamn et al (58) sont 2.4 et 10.2 respectivement).

En général la laison I-VI est plus ionique que la liaison III - VI. Ceci explique la différence entre les constantes de forces (Ag - Te et (Ga - Te), d'autant plus que la distance interatomique I-VI est supérieure de III - VI (37) (et moins covalente).

On retrouve cette différence de constantes d'interaction entre les liaisons I-VI et III - VI dans d'autres calcules de phonons au centre de la zone (modèle de Keating (59)) (60,61) afin d'expliquer des mesures Raman et Infra-rouge (62,66).

La différence en question diminue en même temps que l'ionicité de ces liaisons (39), (Ag Ga S_2, Ag Ga Se_2, Ag Ga Te_2), (40,30,20).
La valeur négative du paramètre peut être expliquée soit comme un anti-ressort dû à l'instabilité du cristal Ag_2 Te soit comme une insuffisance mathématique du modèle à décrire des interactions qui ne sont pas prises en considération soit comme une combinaison de deux.

En ce qui concerne les interactions seconds voisins, on constate la valeur importante de l'interaction Ag - Ag (22.27) qui peut être expliquée à cause de la présence des électrons d, de l'atome d'argent. L'importance de cette contribution a été montrée par Levine (67,68).

L'interaction γ influence les basses fréquences optiques en Γ et les fréquences accoustiques au bord de la zone ; l'interaction Ag - Ga (τ) engendre les mêmes effets sur ces fréquences.

Les interactions angulaires influencent légèrement les pentes acoustiques et les interactions entre deuxièmes voisins influencent les basses et moyennes fréquences en Γ et la forme des branches accoustiques ; plus précisément une augmentation de ces paramètres provoque une augmentation des courbures des branches acoustiques.

Les pentes acoustiques sont surtout influencées d'abord par les deux interactions Ag- Te (γ) et Ag - Ga (τ) et après par le paramètre ξ_γ(Ag-Te) et la charge de l'atome d'argent.

Modèle non ionique

Dans l'approximation non ionique on peut constater la différence entre les interactions I-VI et III - VI (γ et μ) et l'importance de l'interaction I-I (Ag - Ag) par rapport aux autres interactions seconds voisins. L'influence de paramètres aux courbes de dispersion acoustiques et au centre de la zone de Brillouin reste à peu près la même, sauf pour le paramètre ξ_γ qui a la même influence mais plus prononcée.

On peut aussi remarquer que la constante d'interaction I-VI est positive chose qui doit être attribuée à l'absence de charges effectives.

Une comparaison de ces valeurs des paramètres à celles calculées par Kanellis dans un modèle covalent ($q_1 = q_2 = 0$) (tableau 6.1) nous montre la différence entre les liaisons Ag - Te et Ga - Te ; dans son modèle Kanellis a imposé une égalité entre les paramètres ρ, σ et γ . On remarque la valeur plus importante de la liaison Ag - Ga. L'accord obtenu par son modèle au centre de la zone est illustré au tableau 6.2.

Constantes élastiques

A partir de courbes de dispersion expérimentales (figure 5.10) on peut calculer les constantes élastiques C_{ij} , ce qui nous donne en 10^{11} dyn/cm^2 :

$C_{33} = 10.2$

$C_{44\Sigma} = 2.55$

$C_{44\Lambda} = 2.35$

La différence entre les deux C_{44} peut s'expliquer par le fait que le calcul des pentes se fait loin du centre de zone de Brillouin étant donné qu'on ne possède pas de mesures plus proches à Γ, d'autant plus que les vecteurs symétrisés dans les deux directions n'ont un caractère ni purement transverse ni longitudinal.

Ces raisons expliquent la différence entre les constantes C_{11} et C_{33} (69) qui dans le cas de la blende sont égales. L'erreur de mesure de constantes élastiques est estimée à 38 % .

Constantes diélectriques et fréquences de vibrations

Le rapport ω_{LO}/ω_{TO} nous donne un moyen d'estimation de l'ionicité du cristal. Du tableau 5-1 on tire ω_{LO}/ω_{TO} = 1.059 et 1.080 pour les modes Γ_4 et Γ_5 respectivement qui comparés aux valeurs de Zn Te (69) 1,18 et CdTe (69) 1.20 nous montre que le composé Ag Ga Te_2 a un caractère un peu plus covalent que ses composés binaires "parents" ZnTe et CdTe. qui eux sont déjà très fortement covalents.

Nous pouvons faire la même remarque en ce qui concerne les rapports des constantes diélectriques, nous avons ainsi à comparer :

ZnTe	$\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty)$	=	1.35
CdTe	$\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty)$	=	1.42
Ag Ga Te_2	$\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty)$	=	1.26 ; 1.30 (pour les deux polarisations).

Une comparaison des splitting LO-TO pour les trois composés Ag Ga S_2 , Ag Ga Se_2 et Ag Ga Se_2 et leurs composés "parents" correspondants est donné à la figure 6-7 (39). Ces résultats expliquent le bon succès du modèle non ionique.

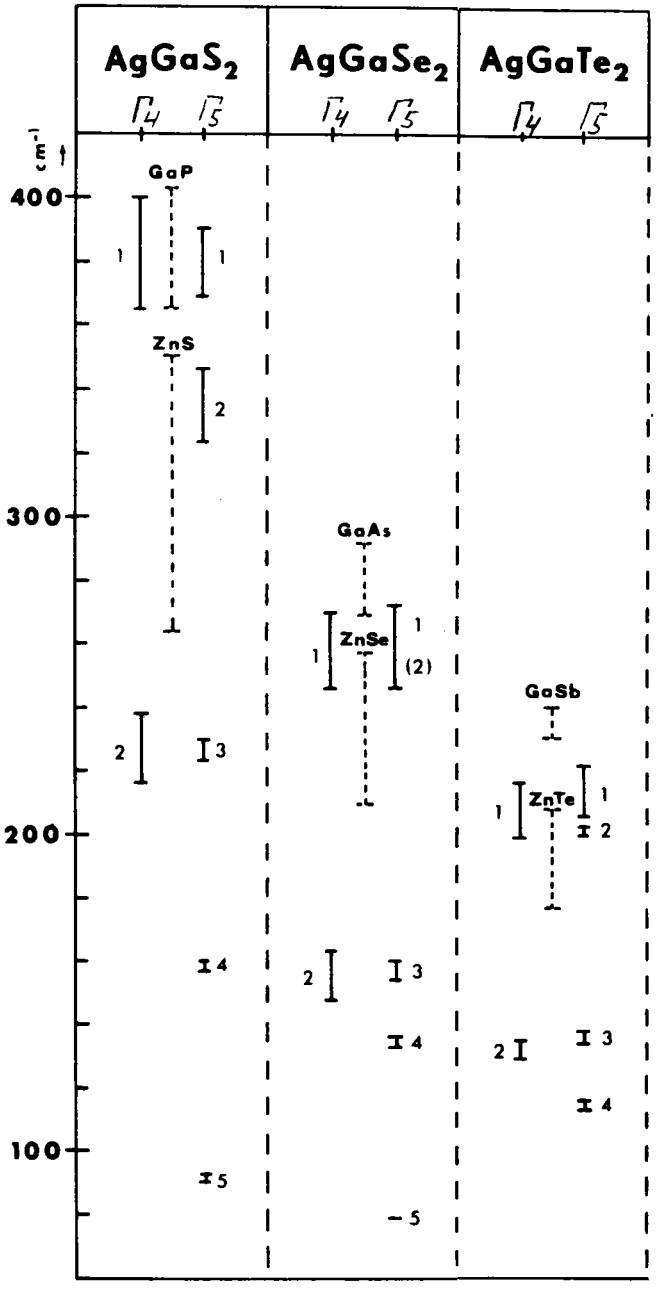


Figure 6-7 Comparaison des splitting LO-TO pour les trois composés Ag Ga S_2, Ag Ga Se_2 et Ag Ga Te_2 et leurs composés "parents" correspondant (39).

Les valeurs des charges calculées sont en accord avec les résultats obtenus par K. Wakamura et T. Arai (70) (figure 6-8).

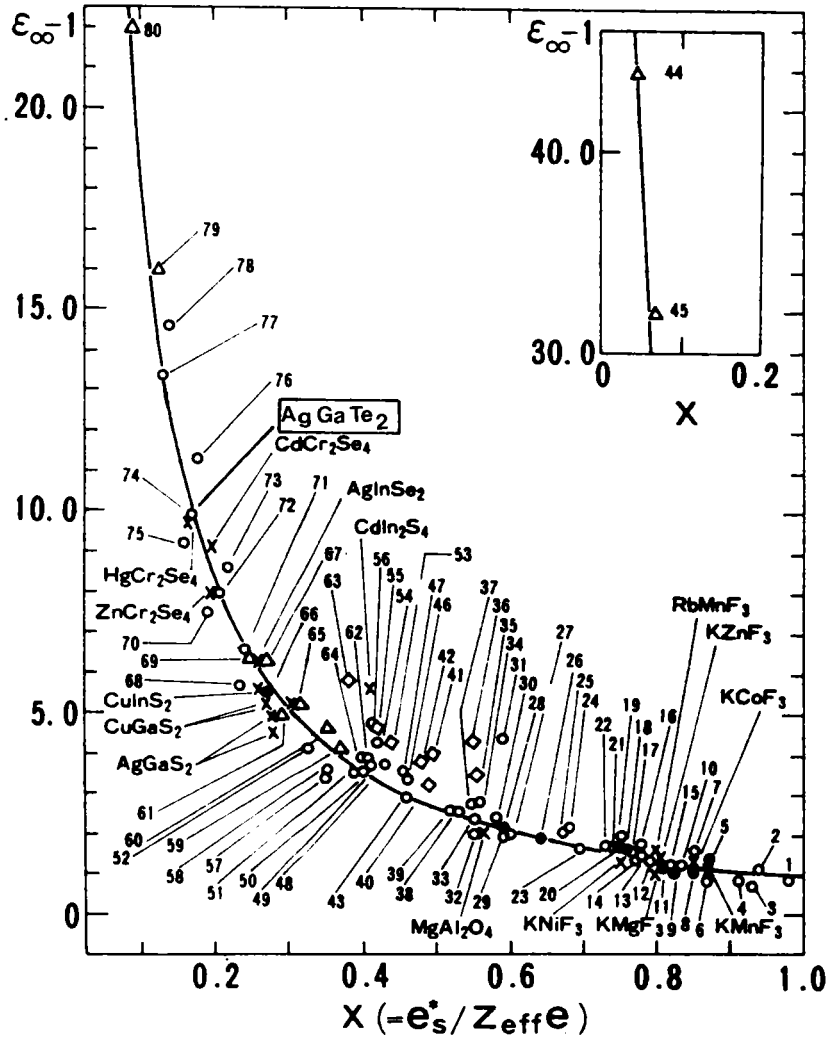


Figure 6-8 Relation empirique des charges effectives normalisées par charges nominales et $\varepsilon(\infty) - 1$.
Pour les composés ternaires (X) la charge effective normalisée représente celle de l'anion (o composants binaires).

De la figure (6-7) on peut voir que pour $\varepsilon(\infty) = 11.5$, q_3 (Te) = .35 qui est en accord avec la valeur calculée.

Nous pouvons constater la nécessité d'envisager un modèle de la coquille, chose qui demanderait un nombre plus important d'expériences en raison de l'augmentation du nombre des paramètres.

Dans notre calcul nous avons tenu compte indirectement du déplacement amionique, étant donné qu'il n'a pas été mesuré. Ce déplacement est inférieur aux déplacements correspondants des composés Ag Ga S_2 et Ag Ga Se_2.

Selon la formule 4.4 le paramètre x pour Ag Ga Te_2 est égal à . 277 soit un déplacement de l'anion de 11 % le long de l'axe C.

REFERENCES

1 M. BORN et VON KARMAN, Physik Z. 13, 297, (1912)

2 M. BORN, K. HUANG, Dynamical Theory of Crystals Lattices, Orford (1954)

3 DOBBS E.R. et Jones G. O. Rep. Progr. 20, 516, (1957)

4 A.A. MARADUDIN, E. W. MONTROLL, G. H. WEISS and I.P. IPATOVA : Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation "Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press New-York 1963

5 E.W. KELLERMANN Phil. Trans. Roy. Soc. A 238, 513, (1940)

6 P.P. EWALD, Ann. Phys. Lp.Z (4) 64, 253 (1921)

7 E. W. KELLERMANN, Phil. Trans. Roy. Soc. 238, 513, (1940)

8 B. D. Dick et A. W. OVERHAUSER Phys. Rev. 112, 990, (1958)

9 W. COCHRAN Proc. Roy. Soc. A 253, 260, (1959)

10 A. D. B. WOODS, W. COCHRAN, et B. N. BROCKHOUSE Phys. Rev. 119, 980, (1960)

11 H. POULET et J. P. MATHIEU Ed. GORDON and BREACH Paris

12 D. B. TOLPYGO J. Exp. Theoret. Phys. 20, 497, (1950)

13 R. A. COWLEY, W. COCHRAN, B.N. BROUCKHOUSE et A. D. B. WOODS Phys. Rev. 131, 1030, (1963)

14 A. A. MARADUDIN et S. H. VOSKO Rev. Mod. Phys. 40, 1, (1968)

15 J. L. WARREN Rev. Mod. Phys. 40, 1, (1968)

16 G. Va. LIUBARSKII : "The application of Group THeory in PHysics" Pergamon Press, New York (1960)

17 G. DOLLING in "Dynamical Properties of Solids" édité par HORTON G. K. et MARADUDIN A. A. North Holland Publ. Co. (1974)

18 B. N. BROCKHOUSE, in "Phonons" édité par Stevenson, Oliver and Boyd (1966)

19 G. L. SQUIRES "Thermal Neutron Scattering" Cambridge Univ. Press. (1978)

20 W. MARSHALL et S. W. LOVESEY "Theory of Thermal Neutron Scattering" Oxford - Clarendon Press (1971)

21 FERMI E. Ricerca. Scienc., 7 , 13, (1936)

22 I. I. GUREVICH et TARASOV L.V. "Low energy Neutron PHysics" North Holland Publ. Co. (1968)

23 U. KAUFMANN, J. SCHNEIDER 16 Festkörperprobleme XIV, 229, (1974)

24 C. H. L. Goodman J. PHys. Chem. Solids 6, 305 (1958)

25 N. A. GORIUNOVA Neorg. Mater. 2, 785 (1966)

26 A. S. BORSHEVSKII, N.A. GORYUNOVA, F. P. KESAMANLY, D. N. NASLEDOV Phys. Stat. Sol. 21, 9 (1967)

27 Ternary Chalcopyrite Semiconductors J.L. SHAY, J. H. WERNIK Pergamon Press 1975

28 International Tables for X-Ray Crystallography (Kynoch, Birmingham, England (1952) Vol. 1

29 H. W. SPIESS, U. HAEBERLEN, G. BRANDT, A. RAUBER, J. SCHNEIDER, Phys. Stat. Sol. (b) 62, 183 (1974)

30 S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN J. Chem. Phys. 52, 5607 (1970)

31 S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN J. Chem. Phys. 55, 796 (1971)

32 L. PAULING, M. H. HUGGINS Z. Krist. 87, 205 (1934)

33 J. A. VAN VECHTEN, J. C. PHILLIPS Phys. Rev. 2 B, 2160, (1970)

34 J. A. VAN VECHTEN, J. C. PHILLIPS Theory ofTetrahedral Covalent Radü in Crystals (non publiée)

35 O. G. FOLBERTH, H. PFISTER Acta Cryst. 13, 199 (1960)

36 O. G. FOLBERTH Z. Naturf. 14 a, 94 (1959)

37 S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN J. Chem. Phys. 59, N° 10, 5415 (1973)

38 S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN and E. T. KEVE J. Applic. Crystallogr. 4, 284 (1971)

39 G. KANELLIS Thèse Université de Salonique 1977 Grèce

40 I. P. KAMINOV, E. BUEHLER and J. H. WERNICK Physical Review B 2, N° 4, 960 (1970)

41 G. D. BOYD, T. J. BRIDGES, C. K. N. PATEL et E. BUEHLER Appl. Phys. Lett. 21 553 (1972)

42 R.L. BYER, H. KILDAL, et R.S. FEIGELSON Appl. Phys. Letters 19, 237 (1971)

43 G. D. BOYD, H. M. KASPER et Mc FEE J. H. IEEE J. QUANTUM Elect. 7, 563 (1971)

44 D. C. HANNA, V. V. RAMPAL, et R. C. SMITH Optics Comm. 8, 151 (1973)

45 G. KANELLIS, C. KAMPAS, J. SPYRIDELIS Mat. Res. Bull. 11, 429, (1976)

46 V. P. ZHUZE, V.M. SERGEEVA, E. L. SHTRUM Sov. Phys. Techn. Phys. 3, 1925 (1958)

47 WYCKOFF R. W. G. Crystal Structures Interscience Publishers

48 L. I. BERGER, V. D. PROCHUKHAN TERNARY diamond like Selicond. Consultants Bureau 1969

49 G. KANELLIS and K. KAMPAS J. Physique 38, 833 (1977)

50 F. B. WILSON, J. C. DECIUS, P. C. CROSS Molecular Vibrations, MC GRAW HILL New York 1955

51 M. J. P. MUSGRAVE, J. A. POPLE Proc. Rey Soc. A 268, 474 (1962)

52 H. L. MC MURRY, A. W. Jr. SOLLRIG, J. K. BOYTER, C. NOBLE J. Phys. Chem. Sol. 28 2359 1967

53 B. D. SINGH, B. DAYAL Phys. Stat. Sol. 38 141 1970

54 M. NUSOMOVICI, J. L. BIRMAN Phys. Rev. 156, 925 (1967)

55 J. R. KINC, M. BALKANSKI, M. NUSIMOVICI Phys. Stat. Sol. 41, 491 (1970)

56 A. A. MARADUDIN, E. W. MONTROLL, G. H. WEISS, J. P. IPATOVA Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic approximation Academic Press 1971

57 B. C. CLARK, D. C. GAZIS, R. F. WALLIS Phys. Rev. B 134, N° 6 A, A 1486 (1964)

58 J. R. TESSMAN, A. H. KAKN et W. SHOCKLEY Phys. Rev. 92 n° 4, 890 (1953)

59 R. M. Martin Phys. Rev B, 1, N° 10, 4005 (1970)

60 W. H. Koschel, M. Bettini Phys. Stat. Solidi (b) 72, 729 (1975)

61 M. Bettini Phys. Stat. Solidi (b) 69, 201, (1975)

62 M. Bettini, A. Miller Phys. Stat. Solidi (b) 66, 579 (1974)

63 J.P. von der Tiel, A.E. Meiner, H.M. Kasper et J. A. Ditzenberger Phys. Rev. B 9, N° 10, 4286 (1974)

64 G. Kanellis et K. Kampas Mat. Res. Bull. 13, 9 (1978)

65 G. D. Holah Opt. Com. 5, N° 1, 10 (1972)

66 E. E. Alekperova, M.A. Gezalov, N. A. Goryunova et B. N. Mamedov Phys. Stat. Sol.41, K57 (1970)

67 B. F. Levine J. Chem. Phys. 59, N° 3, 1463 (1973)

68 B. F. Levine Phys. Rev. B 7 N° 6, 2600 (1973)

69 M. H. Grimsolitch et G. D. Holah Phys. Rev. B 12, 4377 (1975)

70 K. Wakamura et T. Arai Phys. Rev. B 24, 7371 (1981)

ANNEXE I

Introduction

Dans cette partie ont définit les notations utilisées au 4è chapitre et nous donnons des détails des calculs qui concernent la symétrie et la dynamique cristalline de la structure chalcopyrite.

A1.1 Eléments de symétrie

Les éléments de symétrie de la structure chalcopyrite ainsi que leur représentation matricielle sont donnés aux tableaux A1.1 et A1.3.

Nous donnons ensuite les tableaux de caractères de représentations irréductibles aux points et directions de haute symétrie de la structure chalcopyrite ainsi que les relations de compatibilité, premièrement entre les directions de haute symétrie de la structure chalcopyrite, et deuxièmement entre la structure chalcopyrite et celle de la blende.

(a) Int	(b) SLATER	(c) WARREN	(d) KOVALEY	(e) HURLEY	(f) Mc WEENY
xyz	R_1	1	h_1	e	F
$x\bar{y}\bar{z}$	R_2	2 100	h_2	C_2^x	C_2^x
$\bar{x}y\bar{z}$	R_3	2 010	h_3	C_2^y	C_2^y
$\bar{x}\bar{y}z$	R_4	2 001	h_4	C_2^z	C_2^z
yxz	h_{23}	$\bar{2}$ 110	h_{37}	IC_2^e	$\bar{x}y$
$y\bar{x}\bar{z}$	R_{18}	$\bar{4}$ 001	h_{38}	IC_4^z	$\bar{S}_4^z$
$\bar{y}x\bar{z}$	R_{17}	4 001	h_{39}	IC_4^{-z}	S_4^z
$y\bar{x}\bar{z}$	R_{24}	2 110	h_{40}	IC_2^f	xy

Tableau A1.1 Opérations de symétrie du groupe D_{2d}^{12} suivant la notation des différents auteurs.
(a) Réf 28 , Réf A1, Cc) Réf A2 , (d) Réf A3
(e) Réf A4 et (f) Réf A5

	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{37}	h_{38}	h_{39}	h_{40}
h_1	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{37}	h_{38}	h_{39}	h_{40}
h_2	h_2	h_1	h_4	h_3	h_{38}	h_{37}	h_{40}	h_{39}
h_3	h_3	h_4	h_1	h_2	h_{39}	h_{40}	h_{37}	h_{38}
h_4	h_4	h_3	h_2	h_1	h_{40}	h_{39}	h_{38}	h_{37}
h_{37}	h_{37}	h_{39}	h_{38}	h_{40}	h_1	h_3	h_2	h_4
h_{38}	h_{38}	h_{40}	h_{37}	h_{39}	h_2	h_4	h_1	h_3
h_{39}	h_{39}	h_{37}	h_{40}	h_{38}	h_3	h_1	h_4	h_2
h_{40}	h_{40}	h_{38}	h_{39}	h_{37}	h_4	h_2	h_3	h_1

Tableau A1.2 Table de multiplication du groupe D_{2d}^{12}

$$h_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad h_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$h_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad h_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$h_{37} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad h_{38} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$h_{39} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad h_{40} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les opérations de symétrie h_2, h_3, h_{37} et h_{40} sont munies d'une translation non primitive $V = \left(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{4}\right)$

Tableau A1.3 Représentation matricielle d'éléments de symétrie du groupe D_{2d}^{12}

Tableau A1.3 Table de caractères du groupe D_{2d}^{12} et de certains de ses sous groupes. Notations de Kavalev (A3)

point Γ	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{37}	h_{38}	h_{39}	h_{40}
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
Γ_3	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Γ_5	2	0	0	-2	0	0	0	0

point Z	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{37}	h_{38}	h_{39}	h_{40}
Z_1	1	i	-i	-1	1	-i	i	-1
Z_2	1	-i	i	-1	-1	-i	i	1
Z_3	1	-i	i	-1	1	i	-i	-1
Z_4	1	i	-i	-1	-1	i	-i	1
Z_5	2	0	0	2	0	0	0	0

direction Λ	h_1	h_4	h_{37}	h_{40}
Λ_1	1	1	1	1
Λ_2	1	1	-1	-1
Λ_3	1	-1	1	-1
Λ_4	1	-1	-1	1

direction Σ	h_1	h_2
Σ_1	1	1
Σ_2	1	-1

direction Σ'	h_1	h_2
Σ'_1	1	i
Σ'_2	1	-i

Les tableaux de caractères dans les directions et ont été spécialement étudiés par Sandrok et Treusch A1.6 . Le changement de ± 1 à $\pm i$ ($\Sigma_q \rightarrow \Sigma'_q$) dans les directions Σ et Σ' est dû au facteur $\theta = \exp(i\vec{q}\cdot\vec{v})$ où $\vec{v}$ la translation non primitive $(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{4})$. On remarque que pour $q = (\mu, 0,0)$ $\theta = 1$ et que pour $q = (\mu, 0, \frac{2\pi}{c})$, $\theta = i$

point Γ	E	86_3	36_2	66_d	$6S_4$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	-1	2	0	0
Γ_{15}	3	0	-1	1	-1
Γ_{25}	3	0	-1	-1	1

Tableau A1.4
Table de caractères du groupe Td (blende)

A l'aide de la théorie de groupe (rel. 2.24) on calcule la décomposition de la représentation mécanique suivant les différentes représentations irréductibles aux différents points de la zone de Brillouin (tableau A1.5).

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_1^{(1)} + 2\Gamma_2^{(1)} + 3\Gamma_3^{(1)} + 4\Gamma_4^{(1)} + 7\Gamma_5^{(2)}$$

$$\Lambda_{vib} = 5\Lambda_1^{(1)} + 5\Lambda_2^{(1)} + 7\Lambda_3^{(1)} + 7\Lambda_4^{(1)}$$

$$Z_{vib} = 3Z_1^{(1)} + 4Z_2^{(1)} + 4Z_3^{(1)} + 3Z_4^{(1)} + 5Z_5^{(2)}$$

$$\Sigma_{vib} = 11\Sigma_1^{(1)} + 13\Sigma_2^{(1)}$$

$$\Sigma'_{vib} = 11\Sigma_1'^{(2)} + 13\Sigma_2'^{(1)}$$

Tableau A1.5 Décomposition des vibrations aux principaux points et directions de la structure chalcopyrite.

La connexion entre points et directions de symétrie différente de la zone de Brillouin se fait à l'aide de la relation 2.33. Les résultats figurent au tableau A1.6

Λ_1	Γ_1	Σ_1	Σ_1'	Z_1	Λ_3
Λ_2	Γ_2	Σ_2	Σ_2'	Z_2	Λ_4
Λ_2	Γ_3	Σ_2	Σ_2'	Z_3	Λ_3
Λ_1	Γ_4	Σ_1	Σ_1'	Z_4	Λ_4
$\Lambda_3+\Lambda_4$	Γ_5	$\Sigma_1+\Sigma_2$	$\Sigma_1'+\Sigma_2'$	Z_5	$\Lambda_1+\Lambda_2$

Tableau A1.6 Relations de compatibilité entre les directions de haute symétrie de la structure chalcopyrite.

Au point Z la symétrie par renversement du temps introduit une dégénérescence supplémentaire entre les représentations irréductibles $Z_1 \leftrightarrow Z_4$ et $Z_2 \leftrightarrow Z_3$,

de cette façon la décomposition de la représentation mécanique au point Z serait :

$$Z_{vib} = 3\,Z_1^{(2)} + 4\,Z_2^{(2)} + 5\,Z_5^{(2)}$$

D'après les relations de compatibilité, plusieurs points de haute symétrie de la structure blende figure dans la première zone de Brillouin de la structure chalcopyrite (A7, 9)

Les relations de compatibilité entre les deux structures sont données au tableau A1.7 (figure A1.1).

	T_d^2	D_{2d}^{12}		T_d^2	D_{2d}^{12}
	Γ_1[a] (Γ_1)[b]	Γ_1[b]	$k = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}\right)$	W_1[a] (Γ_1)[b]	Γ_1, Γ_2[b]
	Γ_2 (Γ_2)	Γ_3		W_2 (Γ_2)	Γ_3, Γ_4
k = (0, 0, 0)	Γ_{12} (Γ_3)	Γ_1, Γ_3	$k = \left(0, \frac{2\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$	W_3 (Γ_3)	Γ_5
	Γ_{25} (Γ_4)	Γ_2, Γ_5		W_4 (Γ_4)	Γ_5
	Γ_{15} (Γ_5)	Γ_4, Γ_5			
				X_1 (Γ_1)	Γ_5[c] (Z_5)[d]
			$k = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right)$	X_2 (Γ_3)	$\Gamma_5(Z_5)$
	X_1 (Γ_1)	Γ_2		X_3 (Γ_4)	$\Gamma_1 + \Gamma_2(Z_2 + Z_4)$
	X_2 (Γ_3)	Γ_4	$k = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$	X_4 (Γ_2)	$\Gamma_1 + \Gamma_2(Z_2 + Z_4)$
$k = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$	X_3 (Γ_4)	Γ_3		X_5 (Γ_5)	$\Gamma_3 + \Gamma_4, \Gamma_5(Z_1 + Z_3)$
	X_4 (Γ_2)	Γ_1			
	X_5 (Γ_5)	Γ_5	$k = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{-\pi}{a}, \frac{-\pi}{a}\right)$	L_1 (Γ_1)	$N_1(M_1)$
				L_2 (Γ_2)	$N_1(M_1)$
			$k = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{-\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$	L_3 (Γ_3)	$2N_1(2M_1)$

Tableau A1.7 Relations de compatibilité entre les groupes D_{2d}^{12} et T_d^2 (Figure A1.1)

a) Réf. A 10 b) Réf. A11 c) Réf. A7,8 d) Réf. A 6

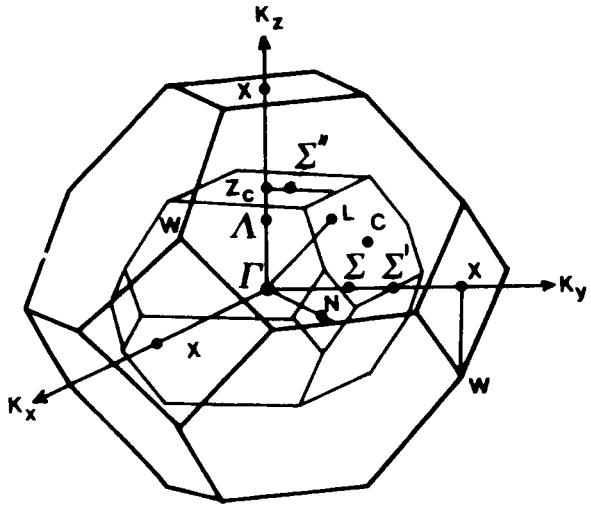


Figure A1.1 Zone de Brillouin de la structure chalcopyrite, entourée par celle de la structure blende 23 .

A1.2 Représentation mécanique et matrice dynamique symétrisée.

Nous donnons ici la représentation matricielle T (R) pour tous les éléments du groupe D_{2d}^{12} (rel 2.18) enfin de calculer ensuite les coordonnées symétrisées en Λ, Σ et Z. Nous présentons ensuite sous forme de tableaux la matrice dynamique symétrisée, la matrice dynamique bloc-diagonalisée et les coordonnées symétrisées des représentations irréductibles pour les mêmes valeurs de q.

$$\underset{\sim}{T}(h_1) = \begin{pmatrix} h_1 & & & & & & & \\ & h_1 & & & & & & \\ & & h_1 & & & & & \\ & & & h_1 & & & & \\ & & & & h_1 & & & \\ & & & & & h_1 & & \\ & & & & & & h_1 & \\ & & & & & & & h_1 \end{pmatrix} \qquad \underset{\sim}{T}(h_2) = \begin{pmatrix} 0 & h_2 & & & & & & \\ h_2 & 0 & & & & & & \\ & & 0 & h_2 & & & & \\ & & h_2 & 0 & & & & \\ & & & & h_2 & h_2 & & \\ & & & & & & 0 & h_2 \\ & & & & & & h_2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{T}(h_3) = \begin{pmatrix} 0 & h_3 & & & & & & \\ h_3 & 0 & & & & & & \\ & & 0 & h_3 & & & & \\ & & h_3 & 0 & & & & \\ & & & & 0 & h_3 & & \\ & & & & h_3 & 0 & & \\ & & & & & & h_3 & h_3 \end{pmatrix} \qquad \underset{\sim}{T}(h_4) = \begin{pmatrix} h_4 & & & & & & & \\ & h_4 & & & & & & \\ & & h_4 & & & & & \\ & & & h_4 & & & & \\ & & & & 0 & h_4 & & \\ & & & & h_4 & 0 & & \\ & & & & & & 0 & h_4 \\ & & & & & & h_4 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{T}(h_{37}) = \begin{pmatrix} 0 & h_{37} & & & & & & \\ h_{37} & 0 & & & & & & \\ & & 0 & h_{37} & & & & \\ & & h_{37} & 0 & & & & \\ & & & & 0 & 0 & 0 & h_{37} \\ & & & & 0 & 0 & h_{37} & 0 \\ & & & & 0 & h_{37} & 0 & 0 \\ & & & & h_{37} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \underset{\sim}{T}(h_{38}) = \begin{pmatrix} h_{38} & & & & & & & \\ & h_{38} & & & & & & \\ & & h_{38} & & & & & \\ & & & h_{38} & & & & \\ & & & & 0 & 0 & 0 & h_{38} \\ & & & & 0 & 0 & h_{38} & 0 \\ & & & & h_{38} & 0 & 0 & 0 \\ & & & & 0 & h_{38} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{T}(h_{39}) = \begin{pmatrix} h_{39} & & & & & & & \\ & h_{39} & & & & & & \\ & & h_{39} & & & & & \\ & & & h_{39} & & & & \\ & & & & 0 & 0 & h_{39} & 0 \\ & & & & 0 & 0 & 0 & h_{39} \\ & & & & 0 & h_{39} & 0 & 0 \\ & & & & h_{39} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \underset{\sim}{T}(h_{40}) = \begin{pmatrix} 0 & h_{40} & & & & & & \\ h_{40} & 0 & & & & & & \\ & & 0 & h_{40} & & & & \\ & & h_{40} & 0 & & & & \\ & & & & 0 & 0 & h_{40} & 0 \\ & & & & 0 & 0 & 0 & h_{40} \\ & & & & h_{40} & 0 & 0 & 0 \\ & & & & 0 & h_{40} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Tableau A1.8 Matrices $T(h_i)$ pour tous les éléments de symétrie h du groupe D_{2d}^{12}

h_2

12	21	34	43	55	66	78	87	
E^{*2}	E^2	1	1	1	1	E^*	E	Σ
i	i	i	i	i	i	$\bar{i}$	$\bar{i}$	Z

$E = \exp(i\,2\mu\pi)$

h_3

12	21	34	43	56	65	77	88	
i	i	i	i	i	i	$\bar{i}$	$\bar{i}$	Z

h_{37}

12	21	34	43	58	67	76	85	
E^*	E	E^*	E	E^*	E^*	E	E	Λ
$\bar{i}$	i	$\bar{i}$	i	$\bar{i}$	$\bar{i}$	i	i	Z

$E = \exp(i\mu\pi)$

h_{38}

11	22	33	44	58	67	75	86	
1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	Z

h_{40}

12	21	34	43	57	68	75	86	
E^*	E	E^*	E	E^*	E^*	E	E	Λ
$\bar{i}$	i	$\bar{i}$	i	$\bar{i}$	$\bar{i}$	i	i	Z

$E = \exp(i\mu\pi)$

h_{39}

11	22	33	44	57	68	76	85	
1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	Z

Tableau A1.9 Valeurs des exponentielles $\exp\left(2\pi i \vec{q}\left(\vec{\tau}_o(k) - R\,\vec{\tau}_o(k')\right)\right)$ pour différents vecteurs d'onde.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	AA	AH	AO	AG	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AP	AQ	AR
2	AB	AS	AT	AE	AU	AV	AW	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BD	BE	BC	BD	BE	BF	BG	BH	BF	BG	BH
3	AC	AT	AI	AF	AV	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS	AQ	AR	AS	AT	AU	AV	AT	AU	AV
4	AD	AE	AF	AA	AB	AC	AJ	AK	AL	AG	AH	AI	AM	AN	AO	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AP	AQ	AR
5	AE	AU	AV	AB	AS	AT	AZ	BA	BB	AW	AX	AY	BC	BD	BE	BC	BD	BE	BF	BG	BH	BF	BG	BH
6	AF	AV	AJ	AC	AT	AI	BN	BO	BP	AK	AL	AM	AJ	AK	AL	AG	AH	AI	AM	AN	AO	AM	AN	AO
7	AG	AW	AK	AJ	AZ	AM	BW	BA	BY	AZ	BA	BB	CC	CD	CE	CC	CD	CE	CF	CG	CH	CF	CG	CH
8	AH	AX	AL	AK	BA	AO	BX	CI	CJ	BA	BB	BC	CM	CN	CO	CM	CN	CO	CP	CQ	CR	CP	CQ	CR
9	AI	AY	AM	AL	BB	AP	BY	CJ	CS	BB	BC	BD	CO	CV	CW	CO	CV	CW	CX	CY	CZ	CX	CY	CZ
10	AJ	AZ	BN	AG	AW	AK	BZ	CA	CB	AW	AX	AY	CC	CD	CE	CC	CD	CE	CF	CG	CH	CF	CG	CH
11	AK	BA	BO	AH	AX	AL	CA	CK	CL	AX	CI	CJ	CM	CN	CO	CM	CN	CO	CP	CQ	CR	CP	CQ	CR
12	AL	BB	BP	AI	AY	AM	CB	CL	CT	AY	CJ	CS	CO	CV	CW	CO	CV	CW	CX	CY	CZ	CX	CY	CZ
13	AM	BC	BQ	AM	BC	BJ	CC	CM	CJ	CC	CM	CO	DA	••	••	DM	••	••	DC	DD	DE	DC	DD	DE
14	AN	BD	BR	AN	BD	BR	CD	CN	CV	CO	CN	CV	••	DF	DG	••	DM	DI	DJ	DK	DL	DJ	DK	DL
15	AO	BE	BS	AO	BE	BS	CE	CO	CW	CE	CO	CW	••	DG	DM	••	DI	DN	DO	DP	DQ	DO	DP	DQ
16	AM	BC	BJ	AM	BC	BO	CC	CM	CO	CC	CM	CO	DB	••	••	DA	••	••	DC	DD	DE	DC	DD	DE
17	AN	BD	BR	AN	BD	BR	CD	CN	CV	CO	CN	CV	••	DM	DI	••	DF	DG	DJ	DK	DL	DJ	DK	DL
18	AO	BE	BS	AO	BE	BS	CE	CO	CW	CE	CO	CW	••	DI	DN	••	DG	DM	DO	DP	DQ	DO	DP	DQ
19	AP	BF	BT	AP	BF	BT	CF	CP	CA	CF	CP	CA	DC	DJ	DO	DC	DJ	DO	DR	DS	DT	DO	DV	DW
20	AQ	BG	BU	AQ	BG	BU	CG	CQ	CY	CG	CQ	CY	DD	DK	DP	DD	DK	DP	DS	DA	DY	DV	DZ	EA
21	AR	BH	BV	AR	BH	BV	CH	CR	CZ	CH	CR	CZ	DE	DL	DQ	DE	DL	DQ	DT	DY	EB	DW	EA	EC
22	AP	BF	BT	AP	BF	BT	CF	CP	CA	CF	CP	CA	DC	DJ	DO	DC	DJ	DO	DO	DV	DW	DR	DS	DT
23	AQ	BG	BU	AQ	BG	BU	CG	CQ	CY	CG	CQ	CY	DD	DK	DP	DD	DK	DP	DV	DZ	EA	DS	DA	DY
24	AR	BH	BV	AR	BH	BV	CH	CR	CZ	CH	CR	CZ	DE	DL	DQ	DE	DL	DQ	DW	EA	EC	DT	DY	EB

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	180	-180	-90	-72	-72	18	-36	144	54	-36	144	54	176	48	-99	111	-120	-152	82	-113	-38	133	-30	74
2	180	0	90	108	-72	-162	-36	144	-126	-36	-36	54	-63	-73	-157	-8	1	-94	111	-164	122	104	20	-86
3	90	-90	180	18	18	108	-126	54	144	54	-126	144	-179	-5	72	-72	113	-144	-49	122	-94	85	-86	-49
4	72	-108	-18	180	0	90	36	36	-54	36	36	-54	-111	-59	152	-176	131	99	-118	-102	2	118	102	177
5	72	72	-18	0	0	90	-144	36	126	-144	-144	-54	-171	-1	-85	-116	73	-22	32	128	21	-32	-128	158
6	-18	162	-108	-90	-90	180	-54	-54	-144	126	126	-144	72	86	144	179	-174	-72	13	21	58	186	158	-58
7	36	36	126	-36	144	54	0	180	90	0	180	-90	42	112	137	-42	-112	42	-22	-93	-22	-49	23	130
8	-144	-144	-54	-36	-36	54	180	0	90	0	180	-90	-153	12	-13	153	-12	-166	-89	122	-153	17	165	-98
9	-54	126	-144	54	-126	144	-90	-90	180	-90	90	0	-94	-41	-172	-85	-138	172	-89	-166	2	-102	-85	-74
10	36	36	-54	-36	144	-126	0	0	90	0	0	-90	42	-67	-42	-42	67	-137	-13	-120	-13	-58	48	121
11	-144	36	126	-36	144	-126	180	180	-90	0	0	90	26	12	-13	-26	-12	-166	-126	-158	-62	34	86	170
12	-54	-54	-144	54	54	144	90	90	0	90	-90	180	85	-41	-172	94	-138	172	53	-49	-38	34	157	-33
13	-176	63	179	111	171	-72	-42	153	94	-42	-26	-85	0	0	0	146	0	0	-153	-93	-74	170	30	69
14	-48	73	3	59	1	-60	-112	-12	41	67	-12	41	0	166	143	0	-132	104	147	-59	133	-68	-95	97
15	99	157	-72	-152	85	-144	-137	13	172	42	13	172	0	-143	180	0	-75	142	86	-55	111	-129	-91	75
16	-111	8	72	176	116	-179	42	-153	85	42	26	-94	-146	0	0	0	0	0	117	-122	38	81	21	-177
17	120	-1	-113	-131	-73	174	114	12	138	-67	12	138	0	132	75	0	180	36	-3	23	10	140	-12	-23
18	152	94	144	-99	22	74	-42	166	-172	137	166	-172	0	-104	-142	0	-36	180	-122	-160	-147	21	165	170
19	-82	-111	49	118	-32	-13	22	89	49	13	126	-53	153	-147	-86	-117	3	122	0	-90	0	-36	54	-36
20	113	164	-122	102	-128	-21	95	-122	156	120	158	49	93	59	35	122	-23	160	90	180	90	54	144	54
21	38	-122	94	-2	-21	-58	22	153	-2	13	62	38	74	-133	-111	-38	-10	147	0	-90	0	144	-126	144
22	-133	-104	-85	-118	32	-156	49	-17	162	58	-54	-54	-170	98	169	-81	-140	-21	36	-54	-144	0	90	180
23	30	-20	86	-102	124	-158	-23	-165	85	-48	-86	-157	-50	93	91	-21	12	-163	-54	-144	126	-90	180	90
24	-74	86	49	-177	-158	58	-130	98	74	-121	-170	33	-69	-97	-75	177	25	-176	36	-54	-144	180	-90	0

Tableau A1.10 Matrice dynamique symétrisée en $\sum$

```
D( 1, 1)=  (-1.0000, -.0000)AA + (  .3090,  .0000)AD
D( 1, 2)=  (-1.0000,  .0000)AB + ( -.3090,  .0000)AE
D( 2, 2)=  ( 1.0000,  .0000)AS + ( -.3090,  .0000)AH
D( 1, 3)=  ( -.0000,-1.0000)AC + (  .0000, -.3090)AF
D( 2, 3)=  ( -.0000,  1.0000)AT + (  .0000,  .3090)AV
D( 3, 3)=  (-1.0000, -.0000)BI + (  .3090,  .0000)BJ
D( 1, 4)=  (  .7694, -.3590)AD
D( 2, 4)=  ( -.7694,  .3590)AE
D( 3, 4)=  (  .0000,  .0000)AC + (  .3590,  .7694)AF
D( 4, 4)=  (-1.0000, -.0000)AA + ( -.3090,  .0000)AD
D( 1, 5)=  (  .7694, -.3590)AE
D( 2, 5)=  (  .7694, -.3590)AH
D( 3, 5)=  (  .3590,  .7694)AV
D( 4, 5)=  ( 1.0000, -.0000)AB + ( -.3090,  .0000)AE
D( 5, 5)=  ( 1.0000,  .0000)AS + (  .3090,  .0000)AU
D( 1, 6)=  ( -.0000, -.0000)AC + (  .3590,  .7694)AF
D( 2, 6)=  ( -.3590, -.7694)AV
D( 3, 6)=  ( -.7694,  .3590)BJ
D( 4, 6)=  (  .0000,  1.0000)AC + ( -.0000, -.3090)AF
D( 5, 6)=  ( -.0000,  1.0000)AT + ( -.0000, -.3090)AV
D( 6, 6)=  (-1.0000, -.0000)BI + ( -.3090,  .0000)BJ
D( 1, 7)=  (  .8090, -.0000)AG + (  .8090, -.0000)AJ
D( 2, 7)=  (  .8090, -.0000)AW + (  .8090, -.0000)AZ
D( 3, 7)=  ( -.0000, -.8090)BK + (  .0000, -.8090)BN
D( 4, 7)=  (  .4755,  .3455)AG + (  .4755,  .3455)AJ
D( 5, 7)=  ( -.4755, -.3455)AW + ( -.4755, -.3455)AZ
D( 6, 7)=  ( -.3455,  .4755)BK + (  .3455, -.4755)BN
D( 7, 7)=  ( 1.0000,  .0000)BW + ( 1.0000,  .0000)BZ
D( 1, 8)=  ( -.8090, -.0000)AH + (  .8090,  .0000)AK
D( 2, 8)=  ( -.8090,  .0000)AX + ( -.8090,  .0000)BA
D( 3, 8)=  ( -.0000,  .8090)BL + (  .0000,  .8090)BO
D( 4, 8)=  ( -.4755, -.3455)AH + (  .4755,  .3455)AK
D( 5, 8)=  (  .4755,  .3455)AX + (  .4755,  .3455)BA
D( 6, 8)=  (  .3455, -.4755)BL + (  .3455, -.4755)BO
D( 7, 8)=  (-1.0000, -.0000)BX + ( 1.0000,  .0000)CA
D( 8, 8)=  ( 1.0000,  .0000)CI + ( 1.0000,  .0000)CK
D( 1, 9)=  (  .0000,  .8090)AI + ( -.0000, -.8090)AL
D( 2, 9)=  ( -.0000, -.8090)AY + (  .0000, -.8090)BB
D( 3, 9)=  ( -.8090,  .0000)BM + (  .8090, -.0000)BP
D( 4, 9)=  ( -.3455,  .4755)AI + (  .3455, -.4755)AL
D( 5, 9)=  ( -.3455,  .4755)AY + ( -.3455,  .4755)BB
D( 6, 9)=  (  .4755,  .3455)BM + ( -.4755, -.3455)BP
D( 7, 9)=  ( -.0000, 1.0000)BY + ( -.0000, 1.0000)CB
D( 8, 9)=  ( -.0000, 1.0000)CJ + (  .0000, 1.0000)CL
D( 9, 9)=  (-1.0000, -.0000)CS + (-1.0000, -.0000)CT
D( 1,10)=  ( -.9625, -.6186)AM
D( 2,10)=  ( 1.0135, -.5309)BC
D( 3,10)=  ( -.9169, -.6843)BQ
D( 4,10)=  ( -.3015, -.7745)AM
D( 5,10)=  ( -.8224, -.1208)BC
D( 6,10)=  (  .2467,  .7938)BQ
D( 7,10)=  ( 1.0446,  .9533)CC
D( 8,10)=  (-1.2632, -.6358)CM
D( 9,10)=  ( -.1106,-1.4099)CU
D(10,10)=  ( 1.0000,  .0000)DA
D( 1,11)=  ( -.9625,  .6186)AM
D( 2,11)=  ( 1.0135,  .5309)BC
D( 3,11)=  (  .9169, -.6843)BQ
D( 4,11)=  ( -.8299, -.0474)AM
D( 5,11)=  ( -.3690, -.7448)BC
D( 6,11)=  ( -.8312,  .0105)BQ
D( 7,11)=  ( 1.0446, -.9533)CC
D( 8,11)=  (-1.2632,  .6358)CM
D( 9,11)=  (  .1106,-1.4099)CU
D(10,11)=  ( -.8362,  .5404)DB
D(11,11)=  ( 1.0000,  .0000)DA
```

Tableau A1.11 Eléments de la matrice bloc-diagonalisée correspondant au bloc-Σ_1

```
D(12,12)=  (-1.0000, -.0000)AA + (  -.3090,  .0000)AD
D(12,13)=  (-1.0000,  .0000)AB + (   .3090, -.0000)AE
D(13,13)=  ( 1.0000,  .0000)AS + (   .3090,  .0000)AU
D(12,14)=  ( -.0000,-1.0000)AC + (   .0000,  .3090)AF
D(13,14)=  ( -.0000,  1.0000)AT + (  -.0000, -.3090)AV
D(14,14)=  (-1.0000, -.0000)BI + (  -.3090,  .0000)BJ
D(12,15)=  (   .7694, -.5590)AD
D(13,15)=  (  -.7694,  .5590)AE
D(14,15)=  (  -.0000, -.0000)AC + (   .5590,  .7694)AF
D(15,15)=  (-1.0000, -.0000)AA + (   .3090, -.0000)AD
D(12,16)=  (   .7694, -.5590)AE
D(13,16)=  (   .7694, -.5590)AT
D(14,16)=  (   .5590,  .7694)AV
D(15,16)=  ( 1.0000, -.0000)AS + (   .3090, -.0000)AE
D(16,16)=  ( 1.0000,  .0000)AS + (  -.3090,  .0000)AU
D(12,17)=  (   .0000,  .0000)AC + (   .5590,  .7694)AF
D(13,17)=  (  -.5590, -.7694)AV
D(14,17)=  (  -.7694,  .5590)BJ
D(15,17)=  (   .0000, 1.0000)AC + (   .0000,  .3090)AF
D(16,17)=  (  -.0000,  1.0000)AT + (   .0000,  .3090)AV
D(17,17)=  (-1.0000, -.0000)BI + (   .3090,  .0000)BJ
D(12,18)=  (   .8090, -.5000)AG + (  -.8090,  .0000)AJ
D(13,18)=  (   .8090, -.0000)AW + (  -.8090,  .0000)AZ
D(14,18)=  (  -.0000, -.8090)BK + (  -.0000, -.8090)BN
D(15,18)=  (  -.4755, -.3455)AG + (   .4755,  .3455)AJ
D(16,18)=  (   .4755,  .3455)AJ + (  -.4755, -.3455)AZ
D(17,18)=  (   .3455, -.4755)BK + (   .3455, -.4755)BN
D(18,18)=  ( 1.0000,  .0000)BJ + (-1.0000, -.0000)BZ
D(12,19)=  (  -.8090, -.0000)AH + (  -.8090, -.0000)AK
D(13,19)=  (  -.8090,  .0000)AA + (   .8090, -.0000)BA
D(14,19)=  (  -.0000,  .8090)BL + (  -.0000, -.8090)BO
D(15,19)=  (   .4755,  .3455)AH + (   .4755,  .3455)AK
D(16,19)=  (  -.4755, -.3455)AA + (   .4755,  .3455)BA
D(17,19)=  (  -.3455,  .4755)BL + (   .3455, -.4755)BO
D(18,19)=  (-1.0000, -.0000)BA + (-1.0000, -.0000)CA
D(19,19)=  ( 1.0000,  .0000)CI + (-1.0000, -.0000)CK
D(12,20)=  (   .0000,  .8090)AI + (   .0000,  .8090)AL
D(13,20)=  (  -.0000, -.8090)AY + (  -.0000,  .8090)BB
D(14,20)=  (  -.8090,  .0000)BJ + (  -.8090,  .0000)BP
D(15,20)=  (   .3455, -.4755)AI + (   .3455, -.4755)AL
D(16,20)=  (   .3455, -.4755)AY + (  -.3455,  .4755)BB
D(17,20)=  (  -.4755, -.3455)BJ + (  -.4755, -.3455)BP
D(18,20)=  (   .0000, 1.0000)BY + (   .0000,-1.0000)CH
D(19,20)=  (  -.0000, 1.0000)CJ + (  -.0000,-1.0000)CL
D(20,20)=  (-1.0000, -.0000)CS + ( 1.0000,  .0000)CT
D(12,21)=  (   .1064, 1.1392)AJ
D(13,21)=  (   .9039, -.7014)BJ
D(14,21)=  (   .4264,  .5795)BP
D(15,21)=  (   .4239, -.7150)AJ
D(16,21)=  (   .8308, -.0262)BJ
D(17,21)=  (   .3323,  .7620)BP
D(18,21)=  (  -.3443, 1.3053)CJ
D(21,23)=  (   .2478,  .1846)AE + (   .3003,  .0731)AF
D(22,23)=  (  -.0176, -.9998)AV
D(23,23)=  ( 1.0000,  .0000)AU + ( 1.0000,  .0000)AW
D(18,24)=  (-1.2326,  .5383)AH + ( 1.1700,  .6634)AL
D(19,24)=  ( 1.2326,  .5383)AH + ( 1.1700, -.6635)AL
D(20,24)=  (  -.3268, -.2901)AH + (  -.4282,  .0875)AL
D(21,24)=  (   .4349, -.0426)AH + (  -.2949, -.3225)AL
D(22,24)=  ( 1.1845,  .7726)AX + (-1.0616,  .9343)BB
D(23,24)=  (  -.5042, 1.3213)AX + (-1.4081, -.1318)BB
D(24,24)=  ( 1.0000,  .0000)BI + (-1.0000, -.0000)BL
```

Tableau A1.12 Eléments de la matrice bloc-diagonalisée correspondant au bloc-Σ_2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	AA	••	••	AF	••	••	AC	AD	••	AE	AF	••	AG	AH	AI	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AJ	AK	AL
2	••	AA	••	••	AR	••	AD	AC	••	AF	AE	••	AK	AJ	AL	AK	AJ	AL	AH	AG	AI	AH	AG	AI
3	••	••	AM	••	••	••	••	••	AN	••	••	••	AO	AP	AQ	AO	AP	AQ	AP	AO	AQ	AP	AO	AQ
4	AH	••	••	AA	••	••	AE	AF	••	AC	AD	••	AG	AH	AI	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AJ	AK	AL
5	••	AH	••	••	AA	••	AF	AE	••	AD	AC	••	AK	AJ	AL	AK	AJ	AL	AH	AG	AI	AH	AG	AI
6	••	••	••	••	••	AM	••	••	••	••	••	AN	AO	AP	AQ	AO	AP	AQ	AP	AO	AQ	AP	AO	AQ
7	AC	AD	••	AF	AE	••	AR	••	••	AS	••	••	AT	AU	AV	AT	AU	AV	AW	AX	AY	AW	AX	AY
8	AD	AC	••	AE	AF	••	••	AR	••	••	AS	••	AX	AW	AY	AX	AW	AY	AU	AT	AV	AU	AT	AV
9	••	••	AN	••	••	••	••	••	AZ	••	••	••	BA	BB	BC	BA	BB	BC	BB	BA	BC	BB	BA	BC
10	AF	AE	••	AC	AD	••	AS	••	••	AR	••	••	AT	AU	AV	AT	AU	AV	AW	AX	AY	AW	AX	AY
11	AE	AF	••	AD	AC	••	••	AS	••	••	AR	••	AX	AW	AY	AX	AW	AY	AU	AT	AV	AU	AT	AV
12	••	••	••	••	••	AN	••	••	••	••	••	AZ	BA	BB	BC	BA	BB	BC	BB	BA	BC	BB	BA	BC
13	AG	AH	AI	AG	AH	AI	AT	AX	BA	AT	AX	BA	BD	••	••	BE	••	••	BF	••	BG	BF	••	BG
14	AH	AJ	AK	AH	AJ	AK	AU	AW	BB	AU	AW	BB	••	BH	BI	••	BJ	BK	••	BF	BL	••	BF	BL
15	AI	AL	AQ	AI	AL	AQ	AV	AY	BC	AV	AY	BC	••	BI	BM	••	BK	BN	BL	BG	••	BL	BG	••
16	AG	AK	AO	AG	AK	AO	AT	AX	BA	AT	AX	BA	BE	••	••	BD	••	••	BF	••	BG	BF	••	BG
17	AH	AJ	AP	AH	AJ	AP	AU	AW	BB	AU	AW	BB	••	BJ	BK	••	BH	BI	••	BF	BL	••	BF	BL
18	AI	AL	AQ	AI	AL	AQ	AV	AY	BC	AV	AY	BC	••	BK	BN	••	BI	BM	BL	BG	••	BL	BG	••
19	AJ	AH	AP	AJ	AH	AP	AW	AU	BB	AW	AU	BB	BF	••	BL	BF	••	BL	BH	••	BI	BJ	••	BK
20	AK	AG	AO	AK	AG	AO	AX	AT	BA	AX	AT	BA	••	BF	BD	••	BF	BG	••	BD	••	••	BE	••
21	AL	AI	AQ	AL	AI	AQ	AY	AV	BC	AY	AV	BC	BG	BL	••	BG	BL	••	BI	••	BM	BK	••	BN
22	AJ	AH	AP	AJ	AH	AP	AW	AU	BB	AW	AU	BB	BF	••	BL	BF	••	BL	BJ	••	BK	BH	••	BI
23	AK	AG	AO	AK	AG	AO	AX	AT	BA	AX	AT	BA	••	BF	BG	••	BF	BG	••	BE	••	••	BD	••
24	AL	AI	AQ	AL	AI	AQ	AY	AV	BC	AY	AV	BC	BG	BL	••	BG	BL	••	BK	••	BN	BI	••	BM

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	0	0	0	0	0	0	0	180	0	180	180	0	180	0	0	180	0	180	0	0	180	0	0	0
2	0	0	0	0	180	0	0	0	0	180	0	0	0	180	180	0	180	0	0	0	180	0	0	0
3	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	180	180	180	0	180	180	180	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	180	180	180	180	0	180	0	0	180	0	180
5	0	180	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	180	180	180	180	180	0	0	180	180	0	180	0
6	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	180	180	180	0	0	180	0	180	180	180	0	180
7	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	180	180	0	180	180	180
8	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0	180	0	180	0	180	0	180	0	0
9	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	180	180	180	0	180	0	180	0	180
10	180	180	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	180	180	0	180	180	0	180	0
11	180	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180
12	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	180	0	180	0	180	180	180	180	180	0	0	180
13	180	0	0	180	180	180	0	180	0	0	0	0	180	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0
14	0	180	180	180	180	180	0	0	0	180	0	0	0	180	180	0	180	180	0	180	180	0	0	0
15	0	180	180	180	180	180	180	0	180	0	0	180	0	180	180	0	0	180	180	0	0	180	180	0
16	180	0	180	180	180	0	0	180	180	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0	180
17	0	180	0	180	180	0	0	0	180	180	0	180	0	180	0	0	180	0	0	0	180	0	180	0
18	180	0	180	0	0	180	0	180	180	180	180	180	0	180	180	0	0	180	0	0	0	0	180	0
19	0	0	180	180	0	0	180	0	0	0	0	180	0	0	180	180	0	0	180	0	0	180	0	0
20	0	0	180	0	180	180	180	180	180	180	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0
21	180	180	0	0	180	180	0	0	0	180	0	180	0	180	0	180	180	0	0	0	180	180	0	180
22	0	0	0	180	0	180	180	0	180	0	0	0	180	0	180	0	0	0	180	0	180	180	0	180
23	0	0	0	0	180	0	180	180	0	180	0	0	0	0	180	0	180	180	0	180	0	0	0	0
24	0	0	0	180	0	180	180	180	0	0	180	180	0	0	0	180	0	0	0	0	180	180	0	180

Tableau A1.13 Matrice dynamique symétrisée en Z

```
D( 1, 1)=  (-1.0000, -.0000)AM
D( 1, 2)=  (-1.0000, -.0000)AN
D( 2, 2)=  (-1.0000, -.0000)AZ
D( 1, 3)=  ( 2.0000,  .0000)AO
D( 2, 3)=  ( 2.0000,  .0000)AA
D( 3, 3)=  ( 1.0000,  .0000)AB) + ( 1.0000,  .0000)AE
D( 1, 4)=  (-2.0000, -.0000)AP
D( 2, 4)=  ( 2.0000,  .0000)AB
D( 3, 4)=  ( 2.0000,  .0000)AF
D( 4, 4)=  (-1.0000, -.0000)AH + ( 1.0000,  .0000)AJ
D( 1, 5)=  (-2.0000, -.0000)AQ
D( 2, 5)=  (-2.0000, -.0000)AC
D( 3, 5)=  (-2.0000, -.0000)AG
D( 4, 5)=  (-1.0000, -.0000)AI + (-1.0000, -.0000)AK
D( 5, 5)=  (-1.0000, -.0000)AM + (-1.0000, -.0000)AN

D(11,11)=  ( 1.0000,  .0000)AA
D(11,12)=  (  .7071,  .7071)AB
D(12,12)=  ( 1.0000,  .0000)AA
D(11,13)=  (  .5000,  .5000)AC + ( -.5000,  .5000)AD + ( -.5000, -.5000)AE + (  .5000, -.5000)AF
D(12,13)=  (  .7071,  .0000)AC + ( -.0000,  .7071)AD + ( -.7071, -.0000)AE + (  .0000, -.7071)AF
D(13,13)=  ( 1.0000,  .0000)AB + ( 1.0000,  .0000)AG

D(17,17)=  ( 1.0000,  .0000)AA
D(17,18)=  (  .7071,  .7071)AB
D(18,18)=  ( 1.0000,  .0000)AA
D(17,19)=  (  .5000,  .5000)AC + ( -.5000,  .5000)AD + (  .5000,  .5000)AE + ( -.5000,  .5000)AF
D(18,19)=  ( -.7071, -.0000)AC + (  .0000, -.7071)AD + ( -.7071, -.0000)AE + (  .0000, -.7071)AF
D(19,19)=  ( 1.0000,  .0000)AB + (-1.0000, -.0000)AG
D(17,20)=  ( 1.0000, 1.0000)AH + ( 1.0000,-1.0000)AJ
D(18,20)=  (-1.4142, -.0000)AB + ( -.0000, 1.4142)AJ
D(19,20)=  ( 2.0000,  .0000)AJ + ( -.0000, 2.0000)AK
D(20,20)=  (-1.0000, -.0000)AH + (-1.0000, -.0000)AJ
```

Tableau A1.14 Eléments de la matrice bloc-diagonalisée en Z

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	AA	••	••	AB	AC	••	AD	AE	••	AF	AG	••	AH	AI	AJ	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AK	AL	AM
2	••	AA	••	AC	AB	••	AE	AD	••	AG	AF	••	AL	AK	AM	AL	AK	AM	AI	AH	AJ	AI	AH	AJ
3	••	••	AN	••	••	AO	••	••	AP	••	••	AQ	AR	AS	AT	AR	AS	AT	AS	AR	AT	AS	AR	AT
4	AF	AC	••	AA	••	••	AF	AG	••	AL	AE	••	AH	AI	AJ	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AK	AL	AM
5	AC	AH	••	••	AA	••	AG	AF	••	AE	AD	••	AL	AK	AM	AL	AK	AM	AI	AH	AJ	AI	AH	AJ
6	••	••	AO	••	••	AN	••	••	AQ	••	••	AP	AR	AS	AT	AR	AS	AT	AS	AR	AT	AS	AR	AT
7	AD	AE	••	AF	AG	••	AU	••	••	AV	Aw	••	AX	AY	AZ	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BA	BB	BC
8	AE	AD	••	AG	AF	••	••	AU	••	Aw	AV	••	BB	BA	BC	BB	BA	BC	AY	AX	AZ	AY	AA	AZ
9	••	••	AP	••	••	AQ	••	••	BD	••	••	BE	BF	BG	BH	BF	BG	BH	BG	BF	BH	BG	BF	BH
10	AF	AG	••	AU	AE	••	AV	Aw	••	AU	••	••	AX	AY	AZ	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BA	BB	BC
11	AG	AF	••	AE	AU	••	Aw	AV	••	••	AU	••	BB	BA	BC	BB	BA	BC	AY	AX	AZ	AY	AA	AZ
12	••	••	AQ	••	••	AP	••	••	BE	••	••	BD	BF	BG	BH	BF	BG	BH	BG	BF	BH	BG	BF	BH
13	AH	AL	AR	AH	AL	AR	AX	BB	BF	AA	BB	BF	BI	BJ	BK	BL	BM	BN	BO	BP	BQ	BO	BP	BQ
14	AI	AK	AS	AI	AK	AS	AY	BA	BG	AY	BA	BG	BJ	BK	BS	BM	BT	BU	BV	BO	Bw	BV	BO	B#
15	AJ	AM	AT	AJ	AM	AT	AZ	BC	BH	AZ	BC	BH	BK	BS	BX	BN	BU	BY	Bw	BQ	BZ	Bw	BQ	BZ
16	AH	AL	AR	AH	AL	AR	AX	BB	BF	AX	BB	BF	BL	BM	BN	BI	BJ	BK	BO	BP	BQ	BO	BP	BQ
17	AI	AK	AS	AI	AK	AS	AY	BA	BG	AY	BA	BG	BM	BT	BU	BJ	BK	BS	BV	BO	B#	BV	BO	B#
18	AJ	AM	AT	AJ	AM	AT	AZ	BC	BH	AZ	BC	BH	BN	BU	BY	BK	BS	BX	B#	BQ	BZ	B#	BQ	BZ
19	AK	AI	AS	AK	AI	AS	BA	AY	BG	BA	AY	BG	BO	BV	B#	BO	BV	Bw	BK	BJ	BS	BT	BM	BU
20	AL	AH	AR	AL	AH	AR	BB	AX	BF	BB	AX	BF	BP	BO	BQ	BP	BO	BQ	BJ	BI	BK	BM	BL	BN
21	AM	AJ	AT	AM	AJ	AT	BC	AZ	BH	BC	AZ	BH	BQ	B#	BZ	BQ	Bw	BZ	BS	BK	BX	BU	BN	BY
22	AK	AI	AS	AK	AI	AS	BA	AY	BG	BA	AY	BG	BO	BV	B#	BO	BV	Bw	BT	BM	BU	BK	BJ	BS
23	AL	AH	AR	AL	AH	AR	BB	AX	BF	BB	AX	BF	BP	BO	BQ	BP	BO	BQ	BM	BL	BN	BJ	BI	BK
24	AM	AJ	AT	AM	AJ	AT	BC	AZ	BH	BC	AZ	BH	BQ	B#	BZ	BQ	Bw	BZ	BU	BN	BY	BS	BK	BA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	0	0	0	-42	-36	0	-76	-179	0	-56	123	0	138	-2	175	138	-2	-4	38	153	-75	38	153	104
2	0	0	0	144	-29	0	0	76	0	-15	-13	0	-47	-110	-176	-47	-110	3	110	149	112	110	149	-67
3	0	0	180	0	0	-36	0	0	-130	0	0	144	131	-140	-62	-48	39	-62	-111	150	-9	68	-23	-9
4	42	-144	0	0	0	0	58	56	0	76	0	0	-138	-177	4	-138	-177	-175	-110	-47	3	-110	-47	-176
5	36	29	0	0	0	0	-164	13	0	-179	-76	0	-132	110	176	-132	110	-3	-2	138	-4	-2	138	175
6	0	0	36	0	0	180	0	0	-144	0	0	180	48	140	62	-131	-39	62	39	-48	-62	-140	131	-62
7	76	0	0	-56	164	0	0	0	0	52	-36	0	33	-147	163	33	-147	-16	-91	-77	74	-91	-77	103
8	179	-76	0	-56	-13	0	0	0	0	144	-124	0	-174	19	33	-174	19	-140	-104	-105	124	-104	-105	-33
9	0	0	180	0	0	144	0	0	180	0	0	-36	99	69	-147	-80	-110	-147	38	-171	73	-141	0	73
10	56	15	0	-76	179	0	-52	-144	0	0	0	0	-33	-32	16	-33	-32	-163	19	-174	-146	19	-174	33
11	-123	13	0	0	76	0	36	124	0	0	0	0	-5	-19	-33	-5	-19	146	-147	33	-16	-147	33	163
12	0	0	-144	0	0	-180	0	0	36	0	0	180	80	-69	147	-99	110	147	-110	-80	-147	69	99	-147
13	-138	47	-131	138	132	-48	-33	174	-99	33	5	-80	0	-90	90	180	-90	90	-130	-36	-97	58	144	-154
14	2	110	140	177	-110	-140	147	-19	-69	32	19	69	90	180	130	90	180	180	144	58	-98	-36	-130	26
15	-175	176	62	-4	-176	-62	-133	-33	147	-16	33	-147	-90	130	180	90	0	180	-153	-154	144	-98	82	144
16	-138	47	48	138	132	131	-33	174	30	33	5	99	180	-90	-90	0	-90	-90	38	144	23	-130	-36	82
17	2	110	-39	177	-110	39	147	-19	110	32	19	-110	90	130	0	90	180	0	-36	-130	-153	144	58	81
18	4	-3	82	175	3	-82	16	140	147	163	-146	-147	-90	180	180	90	0	180	81	-97	144	26	23	144
19	-38	-110	111	110	2	-39	91	104	-35	-19	147	110	130	-144	153	-58	36	-81	180	90	0	180	90	0
20	-155	-149	-156	47	-138	48	77	105	171	174	-33	80	36	-36	154	-144	130	97	-90	0	-90	-90	180	-90
21	75	-112	9	-3	4	82	-74	-144	-75	140	16	147	97	99	-144	-23	153	-144	0	90	180	180	-90	180
22	-38	-110	-68	110	2	140	91	104	141	-19	147	-69	-58	36	98	130	-144	-26	180	90	180	180	90	180
23	-155	-149	23	47	-138	-131	77	105	-8	174	-33	-99	-144	130	-82	36	-58	-23	-90	180	90	-90	0	90
24	-104	67	9	176	-175	82	105	53	-75	-33	-163	147	154	-26	-144	-82	-81	-144	0	90	180	180	-90	180

Tableau A1.15 Matrice dynamique symétrisée en Λ

```
D( 1, 1)=  (-1.0000, -.0000)AN + (  .8090,  .0000)AO
D( 1, 2)=  (  .5590, -.1816)AG
D( 2, 2)=  (-1.0000, -.0000)AN + ( -.8090,  .0000)AO
D( 1, 3)=  ( -.9045, -.2939)AP + ( -.9045, -.2939)AQ
D( 2, 3)=  ( -.2500, -.1816)AP + ( -.2500, -.1816)AQ
D( 3, 3)=  (-1.0000, -.0000)BD + ( 1.0000,  .0000)BE
D( 1, 4)=  ( -.0000, 1.3815)AR
D( 2, 4)=  ( -.1387,  .4269)AR
D( 3, 4)=  (  .7744, 2.3833)BF
D( 4, 4)=  ( 1.0000,  .0000)BI + ( 1.0000,  .0000)BL + (-2.0000, -.0000)BP
D( 1, 5)=  (-1.4458, -.0000)AS
D( 2, 5)=  ( -.4468, -.1452)AS
D( 3, 5)=  (  .1343, -.0436)BG
D( 4, 5)=  ( -.0000,-1.0000)BJ + (  .0000, 1.0000)BM + ( -.0000, 1.9943)BO
D( 5, 5)=  (-1.0000, -.0000)BR + ( 1.0000,  .0000)BT + ( 2.0000,  .0000)BV

D( 6, 6)=  (-1.0000, -.0000)AN + ( -.8090,  .0000)AO
D( 6, 7)=  (  .5590, -.1816)AG
D( 7, 7)=  (-1.0000, -.0000)AN + (  .8090,  .0000)AO
D( 6, 8)=  ( -.9045, -.2939)AP + (  .9045,  .2939)AQ
D( 7, 8)=  (  .2500,  .1816)AP + ( -.2500, -.1816)AQ
D( 8, 8)=  (-1.0000, -.0000)BD + (-1.0000, -.0000)BE
D( 6, 9)=  (-2.3081,  .0000)AR
D( 7, 9)=  (  .7133,  .2318)AR
D( 8, 9)=  (-1.2473,  .4053)BF
D( 9, 9)=  ( 1.0000,  .0000)BI + ( 1.0000,  .0000)BL + (-2.0000,  .0000)BP
D( 6,10)=  (  .0000,-2.2684)AS
D( 7,10)=  ( -.2278,  .7010)AS
D( 8,10)=  (  .8729, 2.6866)BG
D( 9,10)=  ( -.0000,-1.0000)BJ + (  .0000, 1.0000)BM + (  .0000,-1.9943)BO
D(10,10)=  (-1.0000, -.0000)BR + ( 1.0000,  .0000)BT + (-2.0000, -.0000)BV

D(11,11)=  ( 1.0000,  .0000)AA + (  .8090,  .0000)AC
D(11,12)=  (  .8045, -.0852)AB
D(12,12)=  ( 1.0000,  .0000)AA + ( -.8090,  .0000)AC
D(11,13)=  (  .5368, -.2395)AH
D(12,13)=  ( -.5590,  .1816)AC
D(13,13)=  ( 1.0000,  .0000)AA + (  .8090,  .0000)AC
D(11,14)=  (  .5590, -.1816)AC
D(12,14)=  (  .5750, -.1218)AB
D(13,14)=  ( -.8045, -.0852)AB
D(14,14)=  ( 1.0000,  .0000)AA + ( -.8090, -.0000)AC
D(11,15)=  (  .4952, -.8120)AD + ( -.9499,  .0477)AG
D(12,15)=  (  .9080,  .2830)AE + (  .7251,  .0154)AF
D(13,15)=  (  .2522,  .1786)AE + (  .1623,  .2830)AF
D(14,15)=  (  .2346, -.2012)AD + ( -.2983, -.0806)AG
D(15,15)=  ( 1.0000,  .0000)AD + ( 1.0000,  .0000)AW
D(11,16)=  ( -.9009, -.3047)AE + (  .9483, -.0717)AF
D(12,16)=  ( -.0766,  .9480)AD + (  .7404,  .5969)AG
D(13,16)=  ( -.1189,  .2852)AD + (  .1589,  .2988)AG
D(14,16)=  ( -.2478, -.1846)AE + (  .3003,  .0731)AF
D(15,16)=  (  .0176,  .9998)AV
D(16,16)=  ( 1.0000,  .0000)AD + (-1.0000, -.0000)AW
D(11,17)=  (-1.2326,  .5383)AH + (-1.1700, -.0634)AL
D(12,17)=  (-1.2326, -.5383)AH + ( 1.1700, -.0635)AL
D(13,17)=  ( -.3268, -.2901)AH + (  .4282, -.0875)AL
D(14,17)=  ( -.4349,  .0426)AH + ( -.2949, -.3225)AL
D(15,17)=  ( 1.1845,  .7726)AX + ( 1.0616, -.9343)BB
D(16,17)=  (  .5042,-1.3213)AX + (-1.4081, -.1318)BH
D(17,17)=  ( 1.0000,  .0000)BI + (-1.0000, -.0000)BL

D(18,18)=  ( 1.0000,  .0000)AA + ( -.8090,  .0000)AC
D(18,19)=  ( -.8045,  .0852)AB
D(19,19)=  ( 1.0000,  .0000)AA + (  .8090,  .0000)AC
D(18,20)=  (  .5368, -.2395)AB
D(19,20)=  ( -.5590,  .1816)AC
D(20,20)=  ( 1.0000,  .0000)AA + ( -.8090,  .0000)AC
D(18,21)=  (  .5590, -.1816)AC
D(19,21)=  (  .5750, -.1218)AB
D(20,21)=  (  .8045,  .0852)AH
D(21,21)=  ( 1.0000,  .0000)AA + (  .8090,  .0000)AC
D(18,22)=  (  .4952, -.8120)AD + (  .9499, -.0477)AG
D(19,22)=  (  .9080,  .2830)AE + ( -.7251, -.0154)AF
D(20,22)=  ( -.2522, -.1786)AE + (  .1623,  .2830)AF
D(21,22)=  ( -.2346,  .2012)AD + ( -.2983, -.0806)AG
D(22,22)=  ( 1.0000,  .0000)AD + (-1.0000, -.0000)AW
D(18,23)=  ( -.9009, -.3047)AE + ( -.9483,  .0717)AF
D(19,23)=  ( -.0766,  .9480)AD + ( -.7404, -.5969)AG
D(20,23)=  (  .1189, -.2852)AD + (  .1589,  .2988)AG
D(21,23)=  (  .2478,  .1846)AE + (  .3003,  .0731)AF
D(22,23)=  ( -.0176, -.9998)AV
D(23,23)=  ( 1.0000,  .0000)AD + ( 1.0000,  .0000)AW
D(18,24)=  (-1.2326,  .5383)AH + ( 1.1700,  .0634)AL
D(19,24)=  ( 1.2326,  .5383)AH + ( 1.1700, -.0635)AL
D(20,24)=  ( -.3268, -.2901)AH + ( -.4282,  .0875)AL
D(21,24)=  (  .4349, -.0426)AH + ( -.2949, -.3225)AL
D(22,24)=  ( 1.1845,  .7726)AX + (-1.0616,  .9343)BB
D(23,24)=  ( -.5042, 1.3213)AX + (-1.4081, -.1318)BH
D(24,24)=  ( 1.0000,  .0000)BI + (-1.0000, -.0000)BL
```

Tableau A1.16 Eléments de la matrice bloc-diagonalisée en Λ

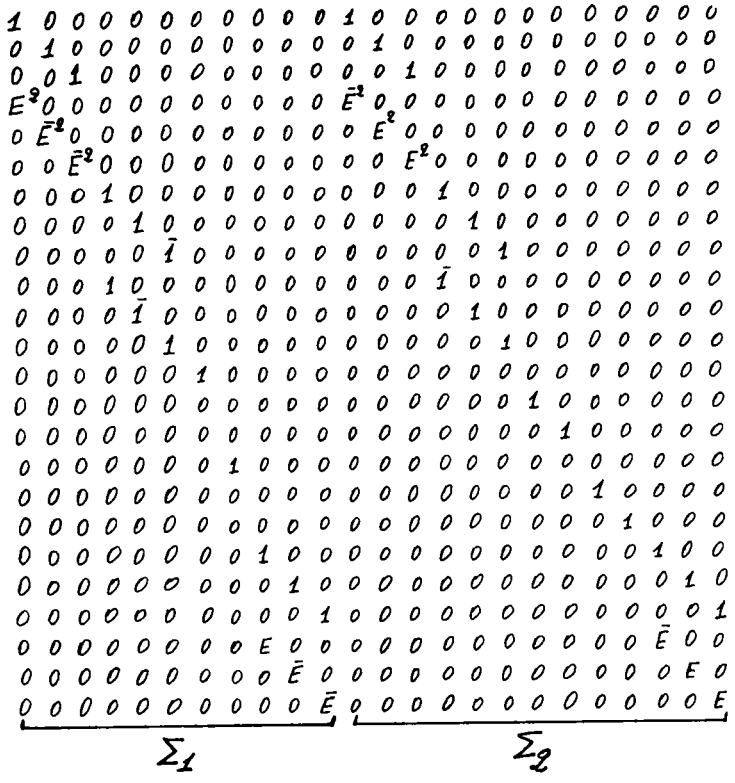


Tableau A1.17 Coordonnées symétrisées en Σ

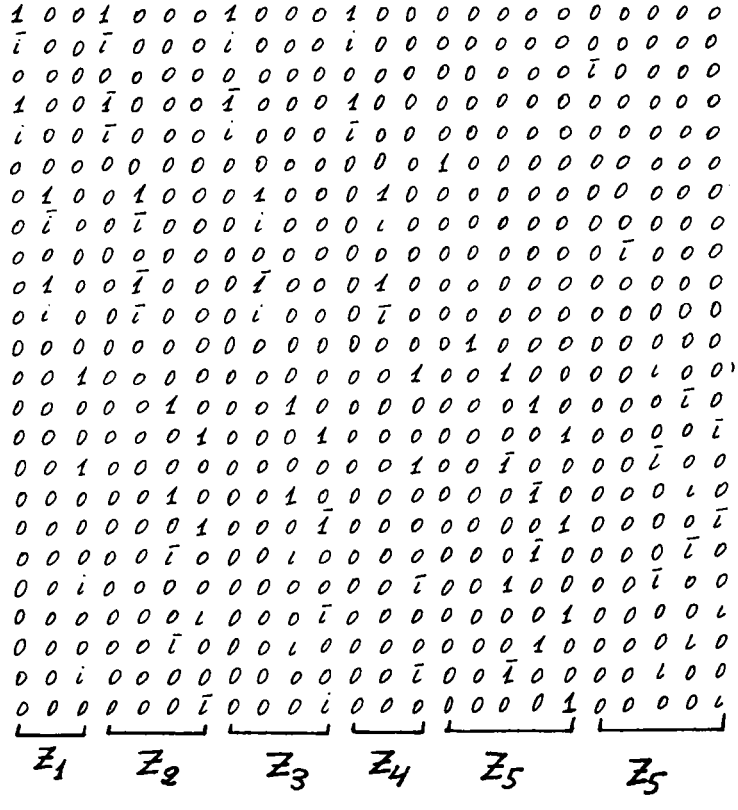


Tableau A1.18 Coordonnées symétrisées en Z

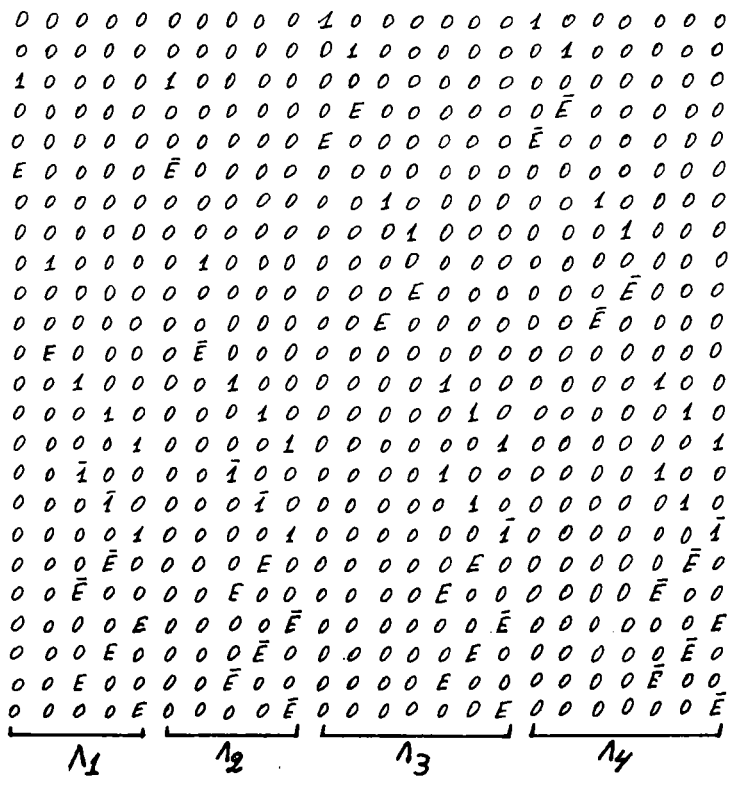


Tableau A1.19 Coordonnées symétrisées en Λ

A 1 J. C. Slater Quantum theory of molecules and solids Vol 2 Mc Graw Hill 1965

A 2 J. L. Warren Rev. Mod. Phys. 40 , 38, (1968)

A 4 A. C. Hurley Phil Trans. Rey. Soc. London A260, 1 (1966)

A 3 O. V. Kovalev "Irreducible Repr. Space Groups" Eng. Transl. Gordon and Breach, New York (1964) R. Mc Weeny Symmetry, the Mac Millan Company New York 1963

A 6 Sandrock and Treusch Z Naturforsch. 19a, 844, (1964)

A 7 Chaldyshev V.A , Pokrovskii V.N., IZV. Vuz. Fiz. 2, 173(1960)

A 8 Chaldyshev. V.A., G.F. Karavaev Izv. Vuz., Fiz. 5, 103, (1963)

A 9 J. L. Birman Phys. Rev. 131, n° 4, 1489 (1963)

A10 R. H. Parmenter Phys. Rev. 100 , N° 2, 573 (1955)

A11 G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz Properties of the thirty - two point groups MIT Press. Cambridge Massachusetts (1963)

ANNEXE 2

Dans cette partie nous donnons les expressions analytiques de tous les éléments $\underset{\sim}{\mathcal{D}}\binom{kk'}{q}$ de la matrice dynamique.

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}\binom{12}{\vec{q}} = \frac{-\exp[-\pi a i(q_x+2q_y+q_z)]}{6m_1}\left[\begin{pmatrix} 4K_{ca} & 2K_{ca} & 2K_{ca} \\ -2K_{ca} & 3p-K_{ca} & 3p-K_{ca} \\ -2K_{ca} & 3p-K_{ca} & 3p-K_{ca}\end{pmatrix}\times\right.$$

$$\times \exp[\pi a i(q_x+3q_y+2q_z)]+$$

$$\begin{pmatrix} 4K_{ca} & 2K_{ca} & -2K_{ca} \\ -2K_{ca} & 3p-K_{ca} & -3p+K_{ca} \\ 2K_{ca} & -3p+K_{ca} & 3p-K_{ca}\end{pmatrix}\exp[\pi a i(q_x+q_y+2q_z)]+$$

$$\begin{pmatrix} 3p-K_{ca} & 2K_{ca} & -3p+K_{ca} \\ -2K_{ca} & 4K_{ca} & 2K_{ca} \\ -3p+K_{ca} & -2K_{ca} & 3p-K_{ca}\end{pmatrix}\exp[2\pi a i(q_x+q_y)]+$$

$$\left.\begin{pmatrix} 3p-K_{ca} & 2K_{ca} & 3p-K_{ca} \\ -2K_{ca} & 4K_{ca} & -2K_{ca} \\ 3p-K_{ca} & 2K_{ca} & 3p-K_{ca}\end{pmatrix}\exp(2\pi a i q_y)\right]$$

$$\underset{\sim}{D}\begin{pmatrix}1&3\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[-\pi a i(q_x+q_y)]}{6\sqrt{m_1 m_3}}\left[\begin{pmatrix} 3\tau-k_c & 3\tau-k_c & -2k_c \\ 3\tau-k_c & 3\tau-k_c & -2k_c \\ 2k_c & 2k_c & 4k_c \end{pmatrix}\exp[2\pi a i(q_x+q_y)]\right.$$

$$+\begin{pmatrix} 3\tau-k_c & -3\tau+k_c & 2k_c \\ -3\tau+k_c & 3\tau-k_c & -2k_c \\ -2k_c & 2k_c & 4k_c \end{pmatrix}\exp(2\pi i q_x)$$

$$+\begin{pmatrix} 3\tau-k_c & 3\tau-k_c & 2k_c \\ 3\tau-k_c & 3\tau-k_c & 2k_c \\ -2k_c & -2k_c & 4k_c \end{pmatrix}$$

$$\left.+\begin{pmatrix} 3\tau-k_c & -3\tau+k_c & -2k_c \\ -3\tau+k_c & 3\tau-k_c & 2k_c \\ 2k_c & -2k_c & 4k_c \end{pmatrix}\exp(2\pi a i q_y)\right]$$

$$\underset{\sim}{D}\begin{pmatrix}1&5\\ \vec{q}\end{pmatrix} = -\frac{\exp\left[\frac{\pi a i}{2}(5q_x+5q_y+3q_z)\right]\cdot\exp[\pi a i(3q_x+3q_y+2q_z)]}{3\sqrt{m_1 m_5}}$$

$$\times\begin{pmatrix} (\lambda-4k_a-4k_a+\xi_\lambda) & (\lambda+2k_a+2k_c) & (\lambda+2k_a+2k_c) \\ (\lambda+2k_a+2k_{ca}) & (\lambda-4k_a-4k_c+\xi_\lambda) & (\lambda+2k_a+2k_c) \\ (\lambda+2k_a+2k_{ca}) & (\lambda+2k_a+2k_c) & (\lambda-4k_a-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{D}\begin{pmatrix}1&4\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[-\pi a i(2q_x+q_y+q_z)]}{6\sqrt{m_1 m_3}} \cdot \left[\begin{pmatrix} 3c-k_c & -2k_c & 3c-k_c \\ 2k_c & 4k_c & 2k_c \\ 3c-k_c & -2k_c & 3c-k_c \end{pmatrix} \times \right.$$

$$\times \exp[\pi a i(3q_x+q_y+2q_z)] +$$

$$\begin{pmatrix} 3c-k_c & -2k_c & -3c+k_c \\ 2k_c & 4k_c & -2k_c \\ -3c+k_c & 2k_c & 3c-k_c \end{pmatrix} \exp[\pi a i(3q_x+q_y+2q_z)]$$

$$\begin{pmatrix} 4k_c & -2k_c & -2k_c \\ 2k_c & 3c-k_c & 3c-k_c \\ 2k_c & 3c-k_c & 3c-k_c \end{pmatrix} \exp(2\pi a i q_x) +$$

$$\left. \begin{pmatrix} 4k_c & -2k_c & 2k_c \\ 2k_c & 3c-k_c & -3c+k_c \\ -2k_c & -3c+k_c & 3c-k_c \end{pmatrix} \exp[2\pi a i(q_x+q_y)] \right]$$

$$\underset{\sim}{D}\begin{pmatrix}1&6\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[-\frac{3\pi a i}{2}(q_x+q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_1 m_5}} \cdot \exp[\pi a i(q_x+q_y+2q_z)] \times$$

$$\begin{pmatrix} (\lambda - 4k_a - 4k_{ca} + \xi\lambda) & (\lambda + 2k_a + 2k_c) & (-\lambda - 2k_a - 2k_c) \\ (\lambda + 2k_a + 2k_{ca}) & (\lambda - 4k_a - 4k_c + \xi\lambda) & (-\lambda - 2k_a - 2k_c) \\ (-\lambda - 2k_a - 2k_{ca}) & (-\lambda - 2k_a - 2k_c) & (\lambda - 4k_a - 4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}1 & 7\\ \vec{q} & \end{pmatrix} = \frac{-\exp\ \frac{-\pi a i}{2}(3q_x+q_y+q_z)}{3\sqrt{m_1 m_5}} \cdot \exp(2\pi a i q_x) \times$$

$$\times \begin{pmatrix} (\mathcal{J}-4Ka-4Kc+\xi_{\mathcal{J}}) & (-\mathcal{J}-2Ka-2Kca) & (-\mathcal{J}-2Ka-2Kc) \\ (-\mathcal{J}-2Ka-2Kc) & (\mathcal{J}-4Ka-4Kca+\xi_{\mathcal{J}}) & (\mathcal{J}+2Ka+2Kc) \\ (-\mathcal{J}-2Ka-2Kc) & (\mathcal{J}+2Ka+2Kca) & (\mathcal{J}-4Ka-4Kc) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}1 & 8\\ \vec{q} & \end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[-\frac{\pi a i}{2}(q_x+3q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_1 m_5}} \cdot \exp(2\pi a i q_y) \times$$

$$\times \begin{pmatrix} (\mathcal{J}-4Ka-4Kc+\xi_{\mathcal{J}}) & (-\mathcal{J}-2Ka-2Kca) & (\mathcal{J}+2Ka+2Kc) \\ (-\mathcal{J}-2Ka-2Kc) & (\mathcal{J}-4Ka-4Kca+\xi_{\mathcal{J}}) & (-\mathcal{J}-2Ka-2Kc) \\ (\mathcal{J}+2Ka+2Kc) & (-\mathcal{J}-2Ka-2Kca) & (\mathcal{J}-4Ka-4Kc) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}2&3\\0&0\end{pmatrix} = -\frac{\exp[\pi a i(q_y+q_z)]}{6\sqrt{m_1 m_3}}\left[\begin{pmatrix}4Kc & 2Kc & 2Kc\\ -2Kc & 3\tau-Kc & 3\tau-Kc\\ -2Kc & 3\tau-Kc & 3\tau-Kc\end{pmatrix}\right.$$

$$+\begin{pmatrix}4Kc & 2Kc & -2Kc\\ -2Kc & 3\tau-Kc & -3\tau+Kc\\ 2Kc & -3\tau+Kc & 3\tau-Kc\end{pmatrix}\exp(-2\pi a i q_y)$$

$$+\begin{pmatrix}3\tau-Kc & 2Kc & -3\tau+Kc\\ -2Kc & 4Kc & 2Kc\\ -3\tau+Kc & -2Kc & 3\tau-Kc\end{pmatrix}\exp[\pi a i(q_x-q_y-2q_z)]$$

$$\left.+\begin{pmatrix}3\tau-Kc & 2Kc & 3\tau-Kc\\ -2Kc & 4Kc & -2Kc\\ 3\tau-Kc & 2Kc & 3\tau-Kc\end{pmatrix}\exp[-\pi a i(q_x+q_y+2q_z)]\right]$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}2\\ \vec{q}\end{pmatrix} = -\frac{\exp[-\pi a i(q_x - q_y)]}{6\sqrt{m_1 m_3}} \left[\begin{pmatrix} 3\tau - K_c & -3\tau + K_c & -2K_c \\ -3\tau + K_c & 3\tau - K_c & 2K_c \\ 2K_c & -2K_c & 4K_c \end{pmatrix} \right.$$

$$+ \begin{pmatrix} 3\tau - K_c & 3\tau - K_c & -2K_c \\ 3\tau - K_c & 3\tau - K_c & -2K_c \\ 2K_c & 2K_c & 4K_c \end{pmatrix} \exp(2\pi a i q_x)$$

$$+ \begin{pmatrix} 3\tau - K_c & 3\tau - K_c & 2K_c \\ 3\tau - K_c & 3\tau - K_c & 2K_c \\ -2K_c & -2K_c & 4K_c \end{pmatrix} \exp(-2\pi a i q_y)$$

$$\left. + \begin{pmatrix} 3\tau - K_c & -3\tau + K_c & 2K_c \\ -3\tau + K_c & 3\tau - K_c & -2K_c \\ -2K_c & 2K_c & 4K_c \end{pmatrix} \exp[2\pi a i(q_x - q_y)] \right]$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}25\\ \vec{q}\end{pmatrix} = -\frac{\exp\left(-\frac{\pi a i}{2}\left(3q_x+q_y+q_z\right)\right)}{3\sqrt{m_1 m_5}} \cdot \exp\left(2\pi a i q_x\right) \times$$

$$\times\begin{pmatrix} \left(\mathcal{A}-4ka-4kca+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) \\ \left(-\mathcal{A}-2ka-2kca\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kc+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) \\ \left(-\mathcal{A}-2ka-2kca\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kc\right) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}26\\ \vec{q}\end{pmatrix} = -\frac{\exp\left[-\frac{\pi a i}{2}\left(q_x-q_y+q_z\right)\right]}{3\sqrt{m_1 m_5}} \times$$

$$\times\begin{pmatrix} \left(\mathcal{A}-4ka-4kca+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) \\ \left(-\mathcal{A}-2ka-2kca\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kc+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) \\ \left(\mathcal{A}+2ka+2kca\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kc\right) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}27\\ \vec{q}\end{pmatrix} = -\frac{\exp\left[-\frac{\pi a i}{2}\left(q_x-3q_y-q_z\right)\right]}{3\sqrt{m_1 m_5}} \cdot \exp\left(-2\pi a i q_y\right)$$

$$\begin{pmatrix} \left(\mathcal{A}-4ka-4kc+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kca\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) \\ \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kca+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) \\ \left(-\mathcal{A}-2ka-2kc\right) & \left(-\mathcal{A}-2ka-2kca\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kc\right) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}28\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[\frac{\pi a i}{2}\left(q_x+q_y+q_z\right)\right]}{3\sqrt{m_1 m_5}} \times$$

$$\times\begin{pmatrix} \left(\mathcal{A}-4ka-4kc+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kca\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) \\ \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kca+\xi_{\mathcal{A}}\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) \\ \left(\mathcal{A}+2ka+2kc\right) & \left(\mathcal{A}+2ka+2kca\right) & \left(\mathcal{A}-4ka-4kc\right) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}34\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[-\pi a i(q_x+q_z)]}{6m_3}\left[\begin{pmatrix}3\sigma-K_{cb} & 2K_{cb} & 3\sigma-K_{cb}\\ -2K_{cb} & 4K_{cb} & -2K_{cb}\\ 3\sigma-K_{cb} & 2K_{cb} & 3\sigma-K_{cb}\end{pmatrix}\right.$$

$$+\begin{pmatrix}4K_{cb} & 2K_{cb} & 2K_{cb}\\ -2K_{cb} & 3\sigma-K_{cb} & 3\sigma-K_{cb}\\ -2K_{cb} & 3\sigma-K_{cb} & 3\sigma-K_{cb}\end{pmatrix}\exp[\pi a i(q_x+q_y+2q_z)]$$

$$+\begin{pmatrix}K_{cb} & 2K_{cb} & -2K_{cb}\\ -2K_{cb} & 3\sigma-K_{cb} & -3\sigma+K_{cb}\\ 2K_{cb} & -3\sigma+K_{cb} & 3\sigma-K_{cb}\end{pmatrix}\exp[\pi a i(q_x-q_y+2q_z)]$$

$$\left.+\begin{pmatrix}3\sigma-K_{cb} & 2K_{cb} & -3\sigma+K_{cb}\\ -2K_{cb} & 4K_{cb} & 2K_{cb}\\ -3\sigma+K_{cb} & -2K_{cb} & 3\sigma-K_{cb}\end{pmatrix}\exp(2\pi a i q_x)\right]$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}35\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[\frac{3\pi a i}{2}(q_x+q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}}\cdot\exp[\pi a i(q_x+q_y+2q_z)]$$

$$\times\begin{pmatrix}(\mu-4K_b-4K_{cb}+3\mu) & (\mu+2K_b+2K_c) & (-\mu-2K_b-2K_c\\ (\mu+2K_b+2K_{cb}) & (\mu-4K_b-4K_c+3\mu) & (-\mu-2K_b-2K_c)\\ (-\mu-2K_b-2K_{cb}) & (-\mu-2K_b-2K_c) & (\mu-4K_b-4K_c)\end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}3&6\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[\frac{-\pi a i}{2}(q_x+q_y+3q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}} \cdot \exp\left[\pi a i (q_x+q_y+2q_z)\right]$$

$$\begin{pmatrix} (\mu-4k_b-4k_{cb}+\xi\mu) & (\mu+2k_b+2k_c) & (\mu+2k_b+2k_c) \\ (\mu+2k_b+2k_{cb}) & (\mu-4k_b-4k_c+\xi\mu) & (\mu+2k_b+2k_c) \\ (\mu+2k_b+2k_{cb}) & (\mu+2k_b+2k_c) & (\mu-4k_b-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}3&7\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[-\frac{\pi a i}{2}(q_x-q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}}$$

$$\times \begin{pmatrix} (\mu-4k_b-4k_c+\xi\mu) & (-\mu-2k_b-2k_{cb}) & -(+\mu+2k_b+2k_c) \\ (-\mu-2k_b-2k_c) & (\mu-4k_b-4k_{cb}+\xi\mu) & -(\mu+2k_b+2k_c) \\ (-\mu-2k_b-2k_c) & (-\mu-2k_b-2k_{cb}) & (\mu-4k_b-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}3&8\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[\frac{-\pi a i}{2}(-q_x+q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} (\mu-4k_b-4k_c+\xi\mu) & (-\mu-2k_b-2k_c) & (-\mu-2k_b-2k_c) \\ (-\mu-2k_b-2k_c) & (\mu-4k_b-4k_{cb}+\xi\mu) & (\mu+2k_b+2k_c) \\ (-\mu-2k_b-2k_c) & (\mu+2k_b+2k_{cb}) & (\mu-4k_b-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}45\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[-\frac{\pi a i}{2}(q_x+3q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}} \cdot \exp(2\pi a i q_y) \times$$

$$\times\begin{pmatrix} (\mu-4k_b-4k_{cb}+\xi\mu) & (-\mu-2k_b-2k_c) & (\mu+2k_b+2k_c) \\ (-\mu+2k_b+2k_{cb}) & (\mu-4k_b-4k_c+\xi\mu) & (-\mu-2k_b-2k_c) \\ (\mu+2k_b+2k_{cb}) & (-\mu-2k_b-2k_c) & (\mu-4k_b-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}46\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[-\frac{\pi a i}{2}(-q_x+q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}} \times$$

$$\times\begin{pmatrix} (\mu-4k_b-4k_{cb}+\xi\mu) & (-\mu-2k_b-2k_c) & -(\mu+2k_b+2k_c) \\ (-\mu-2k_b-2k_{cb}) & (\mu-4k_b-4k_c+\xi\mu) & (+\mu+2k_b+2k_c) \\ (-\mu-2k_b-2k_b) & (+\mu+2k_b+2k_c) & (\mu-4k_b-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}47\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[\frac{\pi a i}{2}(q_x+q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}} \times$$

$$\times\begin{pmatrix} (\mu-4k_b-4k_c+\xi\mu) & (\mu+2k_b+2k_{cb}) & (\mu+2k_b+2k_c) \\ (\mu+2k_b+2k_c) & (\mu-4k_b-4k_{cb}+\xi\mu) & (\mu+2k_b+2k_c) \\ (+\mu+2k_b+2k_c) & (\mu+2k_b+2k_{cb}) & (\mu-4k_b-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}48\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp\left[\frac{\pi a i}{2}(3q_x-q_y+q_z)\right]}{3\sqrt{m_3 m_5}} \exp(-2\pi a i q_z) \times$$

$$\times\begin{pmatrix} (\mu-4k_b-4k_c+\xi\mu) & (\mu+2k_b+2k_{cb}) & (-\mu-2k_b-2k_c) \\ (\mu+2k_b+2k_c) & (\mu-4k_b-4k_{cb}+\xi\mu) & (-\mu-2k_b-2k_c) \\ (-\mu-2k_b-2k_c) & (-\mu-2k_b-2k_{cb}) & (\mu-4k_b-4k_c) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}5&6\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[\pi a i(q_x+q_y)]}{6\,m_5}\left[\begin{pmatrix}3j-K_b & +3j-K_b & +2K_b\\ +3j-K_b & 3j-K_b & 2K_b\\ -2K_b & -2K_b & 4K_b\end{pmatrix}\right.$$

$$+\begin{pmatrix}3j-K_b & -3j+K_b & -2K_b\\ -3j+K_b & 3j-K_b & 2K_b\\ 2K_b & -2K_b & 4K_b\end{pmatrix}\exp(-2\pi a i q_y)$$

$$+\begin{pmatrix}3j-K_a & -3j+K_a & +2K_a\\ -3j+K_a & 3j-K_a & -2K_a\\ -2K_a & +2K_a & 4K_a\end{pmatrix}\exp(-2\pi a i q_x)$$

$$\left.\begin{pmatrix}3j-K_a & 3j-K_a & -2K_a\\ 3j-K_a & 3j-K_a & -2K_a\\ 2K_a & 2K_a & 4K_a\end{pmatrix}\exp[-2\pi a i(q_x+q_y)]\right]$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}5&7\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[\pi a i(q_x+2q_y+q_z)]}{6\,m_5}\left[\begin{pmatrix}3j-K_b & 2K_b & 3j-K_b\\ -2K_b & 4K_b & -2K_b\\ 3j-K_b & 2K_b & 3j-K_b\end{pmatrix}\exp(-2\pi a i q_y)\right.$$

$$+\begin{pmatrix}4K_b & 2K_b & -2K_b\\ -2K_b & 3j-K_b & -3j+K_b\\ 2K_b & -3j+K_b & 3j-K_b\end{pmatrix}\exp[-\pi a i(q_x+q_y+2q_z)]$$

$$+\begin{pmatrix}3j-K_a & 2K_a & -3j+K_a\\ -2K_a & 4K_a & 2K_a\\ -3j+K_a & -2K_a & 3j-K_a\end{pmatrix}\exp[-2\pi a i(q_x+q_y)]$$

$$\left.+\begin{pmatrix}4K_a & 2K_a & 2K_a\\ -2K_a & 3j-K_a & 3j-K_a\\ -2K_a & 3j-K_a & 3j-K_a\end{pmatrix}\exp[-\pi a i(q_x+3q_y+2q_z)]\right]$$

$$D\begin{pmatrix} 5 & 8 \\ \vec{q} & \end{pmatrix} = \frac{-\exp[\pi a i (2q_x + q_y + q_z)]}{6 m_5} \left[\begin{pmatrix} 4Ka & -2Ka & -2Ka \\ 2Ka & 3J-Ka & 3J-Ka \\ 2Ka & 3J-Ka & 3J-Ka \end{pmatrix} \times \right.$$

$$\exp(-2\pi a i q_x) + \begin{pmatrix} 3J-K_b & -2K_b & -3J+K_b \\ 2K_b & 4K_b & -2K_b \\ -3J+K_b & 2K_b & 3J-K_b \end{pmatrix} \exp[-\pi a i (q_x + q_y + 2q_z)] +$$

$$\begin{pmatrix} 4K_b & -2K_b & 2K_b \\ 2K_b & 3J-K_b & -3J+K_b \\ -2K_b & -3J+K_b & 3J-K_b \end{pmatrix} \exp[-2\pi a i (q_x + q_y)] +$$

$$\left. \begin{pmatrix} 3J-Ka & -2Ka & 3J-Ka \\ 2Ka & 4Ka & 2Ka \\ 3J-Ka & -2Ka & 3J-Ka \end{pmatrix} \exp[-\pi a i (3q_x + q_y + 2q_z)] \right]$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}6&7\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[\pi a i(q_x+q_z)]}{6m_5}\left[\begin{pmatrix} 4K_b & -2K_b & -2K_b \\ 2K_b & 3J-K_b & 3J-K_b \\ 2K_b & 3J-K_b & 3J-K_b \end{pmatrix}\right.$$

$$+\begin{pmatrix} 3J-K_b & -2K_b & 3J-K_b \\ 2K_b & 4K_b & 2K_b \\ 3J-K_b & -2K_b & 3J-K_b \end{pmatrix}\exp\left[-\pi a i(q_x+q_y+2q_z)\right]$$

$$+\begin{pmatrix} 3J-K_a & -2K_a & -3J+K_a \\ 2K_a & 4K_a & -2K_a \\ -3J+K_a & 2K_a & 3J-K_a \end{pmatrix}\exp\left[-\pi a i(-q_x+q_y+2q_z)\right]$$

$$\left.+\begin{pmatrix} 4K_a & -2K_a & 2K_a \\ 2K_a & 3J-K_a & -3J+K_a \\ -2K_a & -3J+K_a & 3J-K_a \end{pmatrix}\exp(-2\pi a i q_y)\right]$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}6&8\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[\pi a i(q_x+q_z)]}{6m_5}\left[\begin{pmatrix} 3J-K_a & 2K_a & 3J-K_a \\ -2K_a & 4K_a & -2K_a \\ 3J-K_a & 2K_a & 3J-K_a \end{pmatrix}\right.$$

$$+\begin{pmatrix} 3J-K_b & 2K_b & -3J+K_b \\ -2K_b & 4K_b & 2K_b \\ -3J+K_b & -2K_b & 3J-K_b \end{pmatrix}\exp(-2\pi a i q_x)$$

$$+\begin{pmatrix} 4K_b & 2K_b & 2K_b \\ -2K_b & 3J-K_b & 3J-K_b \\ -2K_b & 3J-K_b & 3J-K_b \end{pmatrix}\exp\left[-\pi a i(q_x+q_y+2q_z)\right]$$

$$\left.+\begin{pmatrix} 4K_a & 2K_a & -2K_a \\ -2K_a & 3J-K_a & -3J+K_a \\ 2K_a & -3J+K_a & 3J-K_a \end{pmatrix}\exp\left[-\pi a i(q_x-q_y+2q_z)\right]\right]$$

$$\underset{\sim}{D}\begin{pmatrix}7&8\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \frac{-\exp[\pi a i(q_x - q_y)]}{6\omega_5}\left[\begin{pmatrix}3J-K_b & -3J+K_b & 2K_b\\ -3J+K_b & 3J-K_b & -2K_b\\ 2K_b & -2K_b & 4K_b\end{pmatrix}\right.$$

$$+\begin{pmatrix}3J-K_b & 3J-K_b & -2K_b\\ 3J-K_b & 3J-K_b & -2K_b\\ 2K_b & 2K_b & 4K_b\end{pmatrix}\exp(-2\pi a i q_x)$$

$$+\begin{pmatrix}3J-K_a & -3J+K_a & 2K_a\\ -3J+K_a & 3J-K_a & -2K_a\\ -2K_a & 2K_a & 4K_a\end{pmatrix}\exp[-2\pi a i(q_x - q_y)]$$

$$\left.+\begin{pmatrix}3J-K_a & 3J-K_a & 2K_a\\ 3J-K_a & 3J-K_a & 2K_a\\ -2K_a & -2K_a & 4K_a\end{pmatrix}\exp(2\pi a i q_y)\right]$$

$$\underset{\sim}{D}\begin{pmatrix}8&8\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}A_{11} & A_{12} & A_{13}\\ A_{21} & A_{22} & A_{23}\\ A_{31} & A_{32} & A_{33}\end{pmatrix} \quad \text{avec:}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3}(2J + 2\mu + 12\gamma - 6K_a - 6K_b - 16K_c - 2\Sigma J - 2\Sigma\mu)$$

$$A_{13} = \frac{1}{3}(2J - 2\mu + 3K_a - 3K_b)$$

$$A_{12} = 0$$

$$A_{22} = \frac{1}{3}(2J + 2\mu + 12\gamma - 6K_a - 8K_{ca} - 6K_b - 8K_{cb} - 2\Sigma J - 2\Sigma\mu)$$

$$A_{23} = 0.$$

$$A_{33} = \frac{1}{3}(2J + 2\mu + 12\gamma - 6K_a - 16K_c - 6K_b)$$

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}\begin{pmatrix}1&1\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3m_1}\left(6p + 6\tau - 2K_{ca} - 16K_a - 10K_c + 4\gamma - 4\xi_1\right)$$

$$A_{22} = A_{11}$$

$$A_{12} = A_{13} = A_{23} = 0$$

$$A_{33} = \frac{1}{3m_1}\left(6p + 6\tau - 2K_{ca} - 16K_a - 10K_c + 4\gamma - 4\xi_1\right)$$

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}\begin{pmatrix}2&2\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3m_1}\left(3p + 9\tau + 4\gamma - 5K_{ca} - 16K_a - 7K_c - 4\xi_1\right)$$

$$A_{12} = A_{13} = A_{23} = 0$$

$$A_{22} = A_{11}$$

$$A_{33} = \frac{1}{3m_1}\left(6p + 6\tau + 4\gamma - 2K_{ca} - 16K_a - 10K_c\right)$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}3&3\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3m_3}\left(3G + 9\tau + 4\mu - 5K_{cb} - 16K_b - 7K_c - 45\mu\right)$$

$$A_{12} = A_{13} = A_{23} = 0$$

$$A_{22} = A_{11}$$

$$A_{33} = \frac{1}{3m_3}\left(6G + 6\tau + 4\mu - 10K_c - 2K_{cb} - 16K_b\right)$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}4&4\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3m_3}\left(3G + 9\tau + 4\mu - 5K_{cb} - 16K_b - 7K_c - 45\mu\right)$$

$$A_{12} = A_{13} = A_{23} = 0$$

$$A_{22} = A_{11}$$

$$A_{33} = \frac{1}{3m_3}\left(6\tau + 6G + 4\mu - 2K_{cb} - 16K_b - 10K_c\right)$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}5&5\\ \vec{q}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 8k_{ca} - 8k_{cb} - 6k_a - 6k_b - 2\xi_g - 2\xi_\mu\right)$$

$$A_{12} = A_{13} = 0$$

$$A_{22} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 6k_a - 6k_b - 16k_c - 2\xi_g - 2\xi_\mu\right)$$

$$A_{33} = A_{22}$$

$$A_{23} = \frac{1}{3m_5}\left(2g - 2\mu + 3k_a - 3k_b\right)$$

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}\begin{pmatrix}66\\ \vec{9}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 6k_a - 6k_b - 8k_{ca} - 8k_{cb} - 2\xi_g - 2\xi_\mu\right)$$

$$A_{12} = A_{13} = 0$$

$$A_{23} = \frac{1}{3m_5}\left(-2g + 2\mu - 3k_a + 3k_b\right)$$

$$A_{22} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 6k_a - 6k_b - 16k_c - 2\xi_g - 2\xi_\mu\right)$$

$$A_{33} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 6k_a - 6k_b - 16k_c\right)$$

$$\mathcal{D}\begin{pmatrix}77\\ \vec{9}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

$$A_{11} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 6k_a - 6k_b - 16k_c - 2\xi_g - 2\xi_\mu\right)$$

$$A_{12} = A_{23} = 0$$

$$A_{13} = \frac{1}{3m_5}\left(-2g + 2\mu - 3k_a + 3k_b\right)$$

$$A_{22} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 6k_a - 8k_{ca} - 6k_b - 8k_{cb} - 2\xi_g - 2\xi_\mu\right)$$

$$A_{33} = \frac{1}{3m_5}\left(2g + 2\mu + 12\gamma - 6k_a - 16k_c - 6k_b\right)$$