



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de LarbiTébessi-Tébessa-

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والبيئة  
FSES NV  
E=mc<sup>2</sup>  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

N° d'ordre : .....

Série : .....

### Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

Option : Physique des matériaux

Thème:

Etude ab initio des spectres des phonons et  
les propriétés thermodynamiques des semi-  
conducteurs.

Présenté par:

M<sup>r</sup> CHAUCHE Yassine

Devant le jury:

|                     |            |            |            |
|---------------------|------------|------------|------------|
| BOUMALI Abdelmalek  | Professeur | U. Tébessa | Président  |
| BENKHEDIR M. Loutfi | Professeur | U. Tébessa | Rapporteur |
| MERADJI Hocine      | Professeur | U. Annaba  | Examineur  |
| GHEMID Sebti        | Professeur | U. Annaba  | Examineur  |
| CHEMAM Faiçal       | Professeur | U. Tébessa | Examineur  |

Date de soutenance : 22 Janvier 2017

## ملخص

لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية ' المرنة ' الديناميكية و الحرارية للمركبات  $YX(X=N, P, As \text{ et } Sb)$  في الطورين كلور الصوديوم و كلور السيزيوم, استعملنا طرق المبدأ الأول بمساعدة طريقة الكمون الوهمي مع الموجة المستوية (PP-PW) مع التقريب التدرج المعمم (GGA), قمنا بحساب الخواص البنيوية : ثابت الشبكة عن طريق تصغير الطاقة بدلالة الحجم و اخذ قيمة الثابت الموافق لاقل قيمة للطاقة, معامل الاضغاطية و مشتقه الاول في الطورين للمركبات المدروسة و النتائج التي توصلنا إليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية و النظرية المتاحة. قمنا بتحديد قيمة الضغط الانتقالية من طور الاول الى الطور الثاني بحساب الانتالبي بدلالة الضغط و عند قيمة الضغط التي تتساوى فيها الانتالبي للطورين هي قيمة الضغط الانتقالي, و القيم هي : 171 ' 72 ' 75 و 34 جيجا باسكال للمركبات على الترتيب  $YN, YP, YAs, YSb$ . ثوابت المرونة الثلاثة للفئة المكعبة وجدت و هي تحقق معايير التوازن الميكانيكي. باستخدام طريقة دالة الكثافة مع الاضطراب لايجاد اهتزازات الشبكة و علاقة التبدد للمركبات المدروسة في الطورين وفق تأثير الضغط الهيدروستاتيكي. في الطور الأول علاقة التبدد متوازنة لها ترددات موجبة و عند الضغط العالي اكبر من  $P_t$  لها ترددات سالبة أي غير متوازنة أما في الطور الثاني فالمركبات غير متوازنة و لها قيم سالبة التردد و عند الضغوط العالية تكون موجبة أي متوازنة. الخواص الحرارية مثل الانتروبي يزداد كلما زادت درجة الحرارة وفق الضغوط. الحرارة النوعية عند حجم ثابت تزداد مع درجة الحرارة الى ان تصل الى قيمة ثابتة تدعى Dulong-Petit.

---

## Abstract

We have studied the structural, dynamical and thermodynamical properties of Yttrium Pnictides  $YX$  ( $X=N, P, As$  and  $Sb$ ) in both phases B1(NaCl) and B2(CsCl). We use first-principles calculations, by means of the pseudopotential method using the generalized gradient approximation (GGA). We calculated structural parameters ; the lattice constant are obtained by minimizing the energy as function of volume and bulk modulus and its derivative for  $YX$  ( $X=N, P, As$  and  $Sb$ ) compounds in both phases B1 and B2. They are in good agreement with the published data. wa have obtained the transition pressure  $P_t$  from B1 to B2 when the enthalpy are equal and it is about 171, 72, 75 and 34 GPa for YN, YP, YAs and YSb compounds respectively. We evaluated the elastic constants  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$  which satisfy the mechanical stabilities criteria. Density Functional Perturbation Theory (DFPT) is applied to determine the phonon dispersion relations along the high symmetry lines with corresponding phonon density of states. In B1 phase, the frequencies are positive values that show the stability of this structure. In B2 phase, the frequencies are negative values that show that this structure is unstable at 0 GPa. By using the calculated phonon frequencies, we obtained the thermodynamic properties ; constant-volume specific heat  $C_v$  which increase with temperature and approaches the limiting Dulong-Petit, the entropy  $S$  increase with temperature at different pressures.

---

## Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des composés Yttrium Pnictides  $YX$  ( $X=N, P, As$  et  $Sb$ ) dans les deux phases B1(NaCl) et B2(CsCl). Nous avons effectué des calculs ab-initio avec la méthode des pseudopotentiels. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales telles que le constant de réseau est obtenu par la minimisation de l'énergie en fonction de volume et le module de compressibilité et sa dérivée sont obtenues pour les composés  $YX$  ( $X=N, P, As$  et  $Sb$ ) dans les deux phases B1(NaCl) et B2(CsCl), les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. nous avons calculé la pression de transition  $P_t$  de B1 vers B2 au point de l'égalité de l'enthalpie et les résultats obtenus sont :171, 72, 75 et 34 GPa pour les composés YN, YP, YAs et YSb respectivement. Les constantes élastiques sont déterminées  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$  et elles satisfaisant les critères de stabilité mécanique. La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé est appliquée pour déterminer les spectres des phonons dans les points de haute symétrie avec les densités d'états qui correspond. Dans la phase B1 les fréquences sont positive indique la stabilité de cette structure. Dans la phase B2 les fréquences sont négatives indique que cette structure est instable au pression 0 GPa. En utilisant le calcul des fréquences de phonons, nous avons obtenu les propriétés thermodynamiques ; la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  augmente avec la température et tends vers une constante de Dulong-Petit, l'entropie augmente avec la température dans les différentes pressions.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents, pour leur sacrifices, et qui n'ont jamais cessé de m'encourager que Allah me les gardes.

Y. CHAUCHE

# Remerciements

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BENKHEDIR Mohamed Loutfi, mon encadreur, professeur à l'université Larbi Tébessi d'avoir accepté de m'encadrer ; et d'avoir partagé ses connaissances, son temps et ses compétences tout le long de la préparation de ce travail.

Je tiens mon profond respect à Monsieur BOUMALI Abdelmalek Professeur à l'université Larbi Tébessi, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au Professeur MERADJI Hocine de l'université d'Annaba pour son grand sympathie à mon égard et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse un grand merci au Professeur GHEMID Sebti de l'université d'Annaba, d'avoir accepté de faire partie du Jury et d'avoir bien voulu accepter d'être membre de ce jury.

Je remercie le Professeur CHEMAM Faïçal de l'université Larbi Tébessi, d'avoir accepté d'examiner de travail.

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction générale</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1 Notions théoriques</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1 La dynamique des réseaux . . . . .   | 5         |
| 1.1.1 Les constantes des forces . . . . .                                      | 6         |
| 1.1.2 Modes normaux d'un réseau monoatomique unidimensionnel . . . . .         | 8         |
| 1.1.3 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à motif . . . . .              | 10        |
| 1.2 Les propriétés thermodynamiques . . . . .                                  | 13        |
| <b>2 Approches numériques sur la (DFT)</b>                                     | <b>15</b> |
| 2.1 Équation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer . . . . .     | 15        |
| 2.2 Les fondements de la DFT . . . . .   | 16        |
| 2.2.1 L'approximation de Hartree-Fock . . . . .                                | 16        |
| 2.2.2 L'approximation de Thomas-Fermi . . . . .                                | 17        |
| 2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T) . . . . .             | 18        |
| 2.4 Approximation de la Densité Locale (LDA) . . . . .                         | 20        |
| 2.5 Approximation du Gradient Généralisé(GGA) . . . . .                        | 21        |
| 2.6 La réponse linéaire dans la D.F.T . . . . .                                | 22        |
| 2.7 Le cycle auto-cohérent de la DFT . . . . .                                 | 23        |
| 2.8 La Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) . . . . . | 25        |
| <b>3 Méthode de calcul</b>   | <b>26</b> |
| 3.1 Les ondes planes . . . . .   | 27        |
| 3.2 Les pseudopotentiels . . . . .   | 28        |
| 3.2.1 Définition d'un pseudopotentiel . . . . .                                | 28        |
| 3.2.2 L'avantage de l'utilisation du pseudopotentiel . . . . .                 | 29        |
| 3.2.3 La construction de Philips-Klienman . . . . .                            | 30        |
| 3.2.4 Les pseudopotentiels à norme conservée . . . . .                         | 31        |
| 3.2.5 Les pseudopotentiels de Klienman Bylander . . . . .                      | 32        |
| 3.2.6 Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme) . . . . .              | 32        |
| 3.2.7 Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération) . . . . .              | 34        |
| 3.2.8 Les pseudopotentiels de Trouillier et Martins . . . . .                  | 36        |
| 3.2.9 La transférabilité des pseudopotentiels . . . . .                        | 37        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4 Résultats et discussions</b>                                   | <b>40</b> |
| 4.1 Détail de calcul . . . . .                                      | 40        |
| 4.2 Généralités sur les pnictides yttrium . . . . .                 | 41        |
| 4.2.1 Structure chlorure de sodium (NaCl) . . . . .                 | 41        |
| 4.2.2 Structure chlorure de césium (CsCl) . . . . .                 | 42        |
| 4.3 Les propriétés structurales et la transition de phase . . . . . | 43        |
| 4.4 Les propriétés élastiques . . . . .                             | 49        |
| 4.5 Les propriétés dynamiques . . . . .                             | 53        |
| 4.5.1 Les spectres des phonons . . . . .                            | 54        |
| Les branches acoustiques . . . . .                                  | 54        |
| Les branches optiques . . . . .                                     | 54        |
| 4.6 Les propriétés thermodynamiques . . . . .                       | 58        |
| <b>Conclusion</b>   | <b>64</b> |
| <b>Bibliographie</b> . . . . .                                      | 65        |



# Liste des tableaux

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 4.1 | Les propriétés structurales; le paramètre de réseau $a_0$ (Å), le module de compression B (GPa) et sa dérivé B' des composés YX(X=N, P, As et Sb) dans les deux structures B1 et B2. . . . . | 47 |
| 4.2 | La pression de transition ( $P_t$ ) en GPa de B1 à B2 et le volume de transition en Å <sup>3</sup> des composés YX (X = N, P, As et Sb). . . . .   | 48 |
| 4.3 | Les constantes élastiques $C_{11}, C_{12}$ et $C_{44}$ et les modules de compression B en (GPa) pour YX (X=N, P, As et Sb) . . . . .   | 52 |
| 4.4 | La constante de cisaillement ( $C_s$ ), le facteur d'anisotropie (A), le module de Young (E), coefficient de Poisson ( $\nu$ ) dans la structure NaCl des composés YX. . . . .               | 53 |
| 4.5 | Les fréquences des phonons (en $cm^{-1}$ ) calculée aux points de haute symétrie $\Gamma$ , X et L dans la structure NaCl des composés YX. . . . .   | 55 |
| 4.6 | Valeur de l'entropie $S$ à differente pression en (J/(mol-c.K)) pour les composés YX(X=N, P, As et Sb) dans la structure B1 . . . . .  | 61 |
| 4.7 | Valeur de la capacité calorifique $C_v$ à differente pression en (J/(mol-c.K)) pour les composés YX(X=N, P, As et Sb) dans la structure B1 . . . . .   | 62 |

# Table des figures

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Chaîne linéaire monoatomique. . . . .  | 9  |
| 1.2 | Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins. . . . .                    | 10 |
| 1.3 | Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques reliés par des ressorts alternés. . . . .   | 10 |
| 1.4 | Lois de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique. . . . .   | 12 |
| 2.1 | Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). . . . .   | 24 |
| 3.1 | pseudopotentiel et pseudofonction . . . . .  | 38 |
| 3.2 | Méthode de génération d'un pseudopotentiel . . . . .   | 39 |
| 4.1 | Les structures cristallines NaCl (B1) et CsCl (B2). . . . .  | 42 |
| 4.2 | Les énergies totales en fonction du volumes pour les composés YX (X = N, P, As et Sb). . . . .   | 44 |
| 4.3 | L'enthalpie en fonction des pressions pour les composés YX (X = N, P, As et Sb). . . . .   | 45 |
| 4.4 | Calcul des spectres des phonons et la densité d'états des composés YX(X=N, P, As et Sb) dans la structure B1 en plusieurs pressions. . . . . | 56 |
| 4.5 | Calcul des spectres des phonons et la densité d'états des composés YX(X=N, P, As et Sb) dans la structure B2 en plusieurs pressions. . . . . | 57 |
| 4.6 | Le module de compression en fonction de la température pour YX(X=N, P, As et Sb). . . . .  | 59 |
| 4.7 | La capacité calorifique en fonction de la température pour YX(X=N, P, As et Sb). . . . .   | 60 |
| 4.8 | L'entropie en fonction de la température pour YX(X=N, P, As et Sb). . . . .  | 60 |

# Introduction générale

La théorie de la matière condensée et la science des matériaux sont fondamentalement concernées par la compréhension des propriétés de systèmes constitués d'électrons en interaction entre eux mêmes et avec les noyaux atomiques [1].

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes empiriques qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les méthodes les plus simples ne donnent pas un excellent accord entre le calcul et les données expérimentales. Les théoriciens se sont efforcés de perfectionner leurs outils.

Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécaniques. Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Dans certains cas les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques aux méthodes ab-initio.

La simulation numérique consiste à reprendre par le calcul numérique le fonctionnement d'un système préalablement décrit par un ensemble de modèles (c'est-à-dire par la modélisation numérique). Elle s'appuie sur des méthodes mathématiques numériques et des informations spécifiques. Les méthodes ab-initio permettent, en principe, de donner

une estimation de quantités physiques mesurables comparables à l'expérience. Basées sur les principes de la mécanique quantique, elles donnent un calcul le plus exact possible de l'énergie d'un système constitué de plusieurs atomes à partir de la structure électronique de chaque élément constitutif en résolvant l'équation de Schrödinger. Il existe néanmoins différentes approches faisant appel à différentes approximations.

L'Yttrium est un métal mou, qui se trouve parmi les éléments du groupe III de la classification de la table périodique. C'est le premier élément du groupe de la cinquième période de la classification. Réduit en poudre ou copeaux, l'Yttrium de symbole Y et de numéro atomique 39 n'est pas stable à l'air, et peut s'enflammer spontanément si la température dépasse 400°C. Lorsqu'il est chauffé à 1000°C sous azote, il se forme du nitrure d'Yttrium YN.

Encore, au point de vue technologique et fondamental, il est important d'étudier les matériaux formes à partir de l'élément Y avec d'autres éléments, comme la colonne V pour former les composés YN, YP, YAs et YSb.

La famille des Yttrium Pnictides YX ( $X = N, P, As$  et  $Sb$ ) sont des systèmes fortement corrélés [2], cette famille est devenue le sujet d'étude de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux à cause de leurs propriétés intéressantes ; supraconductrices, point de fusion élevé [3] et la dureté. Ces propriétés mettent ces matériaux sur la liste des candidats pour des applications technologiques comme le stockage magnétique [4, 5, 6]. Leurs propriétés structurales, électroniques et élastiques ont été étudiées par différentes méthodes de calcul aux conditions nulles et sous l'effet d'une contrainte externe (généralement la pression ou température) afin de déterminer : les paramètres de réseau, la pression de transition de la phase B1 vers la phase B2 en calculant l'enthalpie en fonction de la pression, la structure de bande de cette famille confirme l'aspect semiconducteur pour YN et l'aspect métallique pour les autres matériaux. Dans la littérature, on trouve moins de résultats expérimentaux concerne ces propriétés.

Dans la littérature, il existe des travaux théoriques et expérimentaux sur les propriétés élastiques et structurales des composés YP et YAs. Cependant, et dans la limite de nos connaissances, il n'y a pas d'investigation sur les propriétés vibrationnelles et thermo-

dynamiques des composés YN et YSb. Mancera et al., [7], Takenchi et al., [8], Stamp et al. [9], De. La Cruz et al. [10] ont obtenu les propriétés structurales du composé YN en utilisant le code wien2k avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) (the full potential linearized augmented plane wave the FP-LAPW method) [11, 12]. En outre, Hernandez et al. [13] ont calculé, en utilisant la méthode pseudopotentiels, la transition de phase du composé YAs sous pression, puis, B. Amrani et F. El Haj Hassan ont étudié les propriétés structurales et électroniques de composés YN, YP, YAS et YSb sous pression [14] en utilisant la méthode FP-LAPW. A. Bouhemadou [15] a déterminé les propriétés structurales, la transition de phase et les propriétés élastiques des composés YN, YP, YAS et YSb en fonction de la pression en utilisant le code CASTEP [16] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité DFT sous l'approche des ondes plane avec les pseudopotentiels PP-PW à l'aide de l'approximation de gradient généralisée GGA. Archana Singh et al. [17] ont déterminé les propriétés structurales, les transitions de phase et élastiques des composés YX (X= N, P, As et Sb) sous pression.

Pour la partie expérimentale Hayashi et al. [18] ont évalué les propriétés structurales et la transition de phase sous pression du composé YSb, en utilisant synchrotron et Powder diffraction des rayons X, à la température ambiante. Récemment Azzi et al. [19] ont étudié les propriétés structurales, la transition de phase et les relations de dispersion des composés YN et YP. Notre travail consiste à calculer les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des composés YX (X = N, P, As et Sb) en utilisant la méthode des pseudopotentiels avec les ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la gradient généralisée (GGA).

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

le premier chapitre, on présente de manière générale les notions théoriques ; la dynamique des réseaux et les propriétés thermodynamiques.

Le deuxième chapitre comprend : l'historique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approximations LDA (Approximation de la Densité Locale) et GGA (Approximation du Gradient Généralisé) ensuite la réponse linéaire dans la D.F.T.

Le troisième chapitre présente la méthode de calcul qui est les pseudopotentiels.

Le dernier chapitre est réservé aux résultats obtenus ; les propriétés structurales avec les transitions de phase des composés étudiés, les propriétés dynamiques et leurs densité d'états et les propriétés thermodynamiques telle que l'entropie et la capacité calorifique. Enfin, on termine par une conclusion générale.

# Chapitre 1

## Notions théoriques

### 1.1 La dynamique des réseaux

#### Introduction

La théorie des vibrations de réseau est l'un des meilleurs domaines établis dans la physique du solide moderne. Une grande variété des propriétés physiques des solides dépendent de leur comportement dynamique, la capacité calorifique, la dilatation thermique et la conductivité. La théorie de base des vibrations de réseau remonte aux années 30, lorsqu'elle a été traitée par Born et Huang (1954), elle est considérée comme étant le manuel de référence dans la physique moderne. leurs formulations ont été principalement concernées par établir les propriétés générales des matrices dynamiques comme, par exemple, leur symétrie ou propriétés analytiques sans considérer leurs connections égaux de les considerer avec les propriétés électroniques qui les déterminent réellement. Une étude systématique de ces connections n'a pas été réalisée jusqu'aux années 1970 (De Cicco et Johnson [20], 1969 ; Pick, Cohen et Martin [21], 1970) [22]. Le rapport entre les propriétés dynamiques électroniques et celles de réseau d'un système est important non seulement par principe, mais également parce qu'il est seulement en exploitant ces relations qu'il est possible de calculer les propriétés dynamiques des réseaux des systèmes spécifiques.

### 1.1.1 Les constantes des forces

Considérons un cristal à trois dimensions construit par  $N$  cellules avec  $n$  atomes dans la cellule élémentaire, la position de  $i^{\text{ème}}$  atome d'une cellule générique du cristal non perturbé est définie comme suit :

$$\mathbf{R}_{L,i} = \mathbf{R}_L + \tau_i \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.1)$$

avec le vecteur du réseau  $\mathbf{R}_L$  qui peut être exprimé en terme des vecteurs de base  $\mathbf{a}_L$  comme suit :

$$\mathbf{R}_L = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\}, \quad (1.2)$$

les  $n_i$  sont des entiers, et la position de la  $i^{\text{ème}}$  atome est donnée par :

$$\tau_i = x_1^i \mathbf{a}_1 + x_2^i \mathbf{a}_2 + x_3^i \mathbf{a}_3 \quad 0 \leq x_1^i < 1 \quad (1.3)$$

Dans l'approximation harmonique, on assume que les déplacements au voisinage des positions d'équilibre sont petits. Pour cela l'énergie potentielle effective totale du cristal peut être exprimée en terme des déplacements définis par :

$$\mathbf{R}_{L,i} \longrightarrow \mathbf{R}_{L,i} + \mathbf{u}(\mathbf{R}_L), \quad (1.4)$$

comme un développement de Taylor du second ordre :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \mathbf{u}_i(\mathbf{R}_L) \cdot \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'}) \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{R}_{L'}) + o(\mathbf{u}^3). \quad (1.5)$$

Les coefficients  $C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'})$  qui apparaissent dans l'équation (1.5) sont nommés les constantes des forces interatomiques et sont données par [23] :

$$C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}_L) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}_{L'})} \right|_0, \quad (1.6)$$

où la deuxième dérivée est calculée à l'équilibre. Pour alléger la notation, dans ce qui suit l'indice  $L$  sera ignoré dans le cas où il n'y a pas de confusion avec un autre indice. La différenciation de l'équation (1.5) par rapport à  $u_{\alpha i}(\mathbf{R})$  nous permet d'écrire la force exercée sur un atome dans le site  $\mathbf{R}_i$  comme suit :

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{u}_i(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}', j} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{R}') + o(\mathbf{u}^2). \quad (1.7)$$



Les constantes des forces définies par l'équation (1.6) ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal. En particulier, à cause de l'invariance de translation du cristal, les constantes des forces dépendent seulement de la différence  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$  et satisfont la relation :

$$\sum_{\mathbf{R},j} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = 0. \quad (1.8)$$

L'équation (1.8) exprime la conservation de l'énergie potentielle lors d'une translation uniforme du cristal. Cette propriété est reliée à l'annulation des fréquences des modes acoustiques au centre de la zone de Brillouin (la somme acoustique).

D'après l'équation (1.7) les équations classiques du mouvement sont :

$$M_i \mathbf{u}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}',j} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{R}'). \quad (1.9)$$

L'invariance de translation nécessite que les solutions de l'ensemble infini des équations couplées (1.9) puissent être écrites sous la forme de fonctions de Bloch :

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} \mathbf{u}_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - i\omega t}. \quad (1.10)$$

Les valeurs permises de  $\mathbf{q}$  sont données par les conditions aux limites périodiques de Born–Von Kàrmàn. Par la substitution de (1.9) dans (1.8), on obtient l'équation :

$$\omega^2 \mathbf{u}_i = \sum_{i,j} \tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{u}_j, \quad (1.11)$$

dont on a introduit la transformation de Fourier discontinue :

$$\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{C}_{i,j}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \quad (1.12)$$

La matrice  $\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q})$ , définie par l'équation (1.12), est nommée la matrice dynamique du cristal. C'est une matrice hermitique  $3n \times 3n$ , qui possède des propriétés suivantes :

$$\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}) = (\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q}^*))^T \quad (1.13)$$

$$\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(-\mathbf{q}) = \tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q})^*. \quad (1.14)$$

Le problème aux valeurs propres dans l'équation (1.11) admet  $3n$  solutions pour  $\omega^2$  dans chaque point  $\mathbf{q}$  de la zone de Brillouin ; ces solutions seront notées par  $\omega_m^2(\mathbf{q})$ , où  $m = 1, 2, \dots, n$  et peuvent être interprétées comme des branches d'une fonction  $\omega^2(\mathbf{q})$ . Les relations exprimées par les équations  $\omega(\mathbf{q})$  sont connues comme les relations de dispersion. L'hermiticité de  $\tilde{\mathbf{D}}_{i,j}(\mathbf{q})$  nous permet de choisir les vecteurs propres  $\mathbf{u}_{i,\mathbf{q}}^m$  qui satisfont les relations d'orthonormalisation et de fermeture

$$\begin{aligned} \sum_i (\mathbf{u}_{i,\mathbf{q}}^m)^* \cdot \mathbf{u}_{i,\mathbf{q}}^{m'} &= \delta_{mm'} \\ \sum_m (u_{\alpha i,\mathbf{q}}^m)^* u_{\alpha' j,\mathbf{q}}^m &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \end{aligned} \quad (1.15)$$

### 1.1.2 Modes normaux d'un réseau monoatomique unidimensionnel

Soit un ensemble d'ions de masse  $M$  distribués le long d'une droite en des points séparés par une distance  $a$ , tels que les vecteurs du réseau de Bravais unidimensionnel sont  $R=na$ ,  $n$  entier. Soit  $u(na)$  le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre, l'ion oscille autour de  $na$ .

L'énergie potentielle harmonique [24] s'écrit :

$$U^{harm} = \frac{1}{2} K \sum [u(na) - u((n-1)a)]^2 \quad (1.16)$$

où  $K = \phi''(a)$ ,  $\phi(x)$  est l'énergie d'interaction de deux ions séparés par une distance  $x$  sur la droite. les équations de mouvement sont :

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K[2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)] \quad (1.17)$$

Les équations seront satisfaites si chaque ion était lié à ses voisins par des ressorts de masse parfaitement nulle et de raideur  $K$ . On peut donc visualiser le mouvement résultant en terme de ce modèle.

Si nous considérons que les ions occupent des sites :  $a, 2a, \dots, Na$ , alors nous pouvons utiliser (1.16) pour d'écrire chacun des  $N$  ions ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) à condition d'interpréter les quantités  $u((N+1)a)$  et  $u(0)$  intervenant dans les équations du mouvement de  $u(Na)$  et  $u(0)$  comme suit :

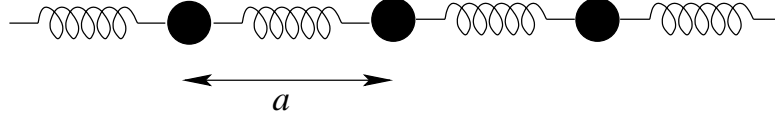


FIG. 1.1: Chaîne linéaire monoatomique.

$$u([N + 1]a) = u(0) \quad ; u(0) = u(Na). \quad (1.18)$$

Nous cherchons des solutions de (1.17) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (1.19)$$

Les conditions aux limites périodiques exige que

$$e^{ikNa} = 1 \quad (1.20)$$

alors  $k$  est de la forme :

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} \quad (1.21)$$

avec  $n$  entier, remarquons que si  $k$  varie de  $\frac{2\pi}{a}$ , le déplacement  $u(na)$  défini par (1.19) reste inchanger. Par conséquent, il y a exactement  $N$  valeurs de  $k$  compatibles avec (1.21) qui conduisent à des solutions distinctes.

Nous choisissons leurs valeurs entre  $-\frac{\pi}{a}$  et  $\frac{\pi}{a}$ , cette intervalle représente la première zone de Brillouin à une dimension.

En remplaçant (1.19) dans (1.16) on trouve que :

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} &= -K[2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(kna - \omega t)} \\ &= -2K(1 - \cos ka)e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Pour chaque  $k$  donné on a :

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin |1/2ka| \quad (1.23)$$

Les solutions décrivant les déplacements réels des ions sont données par les parties réelles ou imaginaires :

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{cases} \quad (1.24)$$

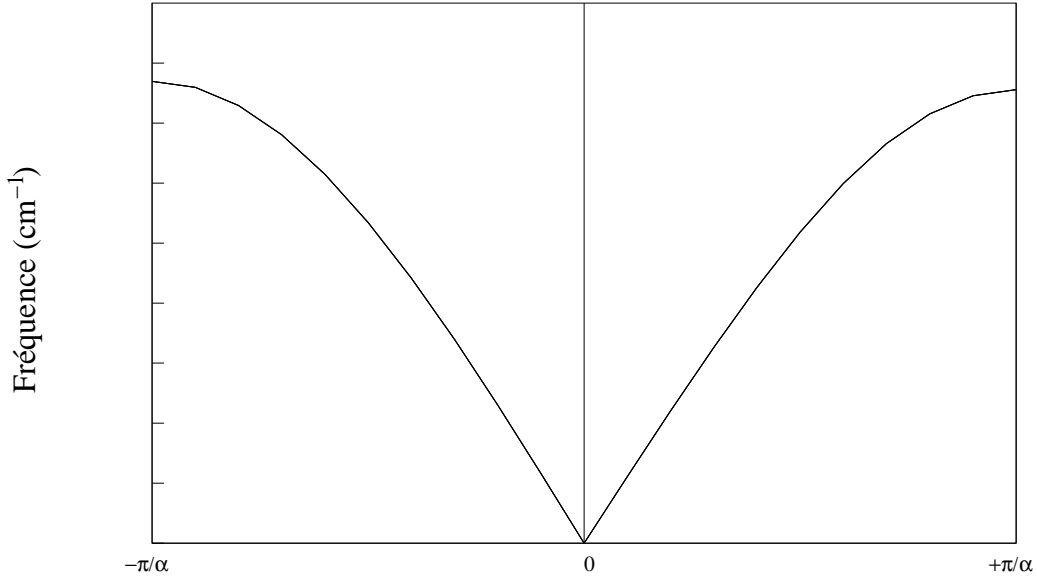


FIG. 1.2: Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.

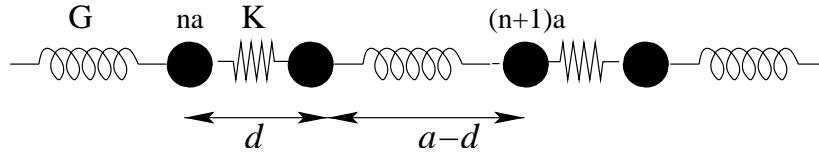


FIG. 1.3: Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques reliés par des ressorts alternés.

Ces solutions décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase  $v = \frac{\omega}{k}$  et une vitesse de groupe  $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ , la fréquence  $\omega$  est tracée en fonction de vecteur d'onde  $k$  dans la figure 1.2. Cette courbe est appelée courbe de dispersion. Lorsque  $k$  est petit devant  $\pi/a$  (c'est à dire, lorsque la longueur d'onde est grande par rapport à la distance entre les particules),  $\omega$  est linéaire en  $k$  :

$$\omega = (a\sqrt{K/M}) |k| \quad (1.25)$$

### 1.1.3 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à motif

Considérons un réseau de bravais unidimensionnel avec deux ions par maille primitive de position à l'équilibre  $na$  et  $na+d$  [25]. Supposons que les deux ions voisins dépendent de la distance qui les sépare  $d$  ou  $a-d$ .

Pour simplifier, nous supposons que seuls les plus proches voisins interagissent et on peut

écrire l'énergie potentielle harmonique [24] comme suit :

$$\begin{aligned}
 U^{harm} &= K/2 \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 \\
 &+ G/2 \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2
 \end{aligned}
 \tag{1.26}$$

$u_1(na)$  est le déplacement de l'ion qui oscille autour du site  $na$ .

$u_2(na)$  est le déplacement de l'ion qui oscille autour du site  $na+d$ .

Les équations de mouvement sont :

$$\begin{aligned}
 M\ddot{u}_1(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)} \\
 &= -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\
 M\ddot{u}_2(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)} \\
 &= -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n+1)a)]
 \end{aligned}
 \tag{1.27}$$

Nous cherchons encore une solution représentant une onde de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $k$  :

$$\begin{aligned}
 u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\
 u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}
 \end{aligned}
 \tag{1.28}$$

$\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont des constantes à déterminer, dont le rapport précise l'amplitude et la phase relative de la vibration des ions dans chaque maille primitive. Comme dans le cas monoatomique, les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman conduisent encore aux  $N$  valeurs non équivalentes de  $k$  données par (1.21).

Remplaçons  $u_1$  et  $u_2$  dans les équations de mouvement nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + (K + Ge^{-ika})\epsilon_2 &= 0 \\
 (K + Ge^{ika})\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1.29}$$

Les solutions non nulles sont données par la condition de l'annulation du déterminant :

$$[M\omega^2 - (K + G)]^2 = |K + Ge^{-ika}|^2 = K^2 + G^2 + 2KG \cos ka
 \tag{1.30}$$

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm 1/M \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka}
 \tag{1.31}$$

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \pm \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|}
 \tag{1.32}$$

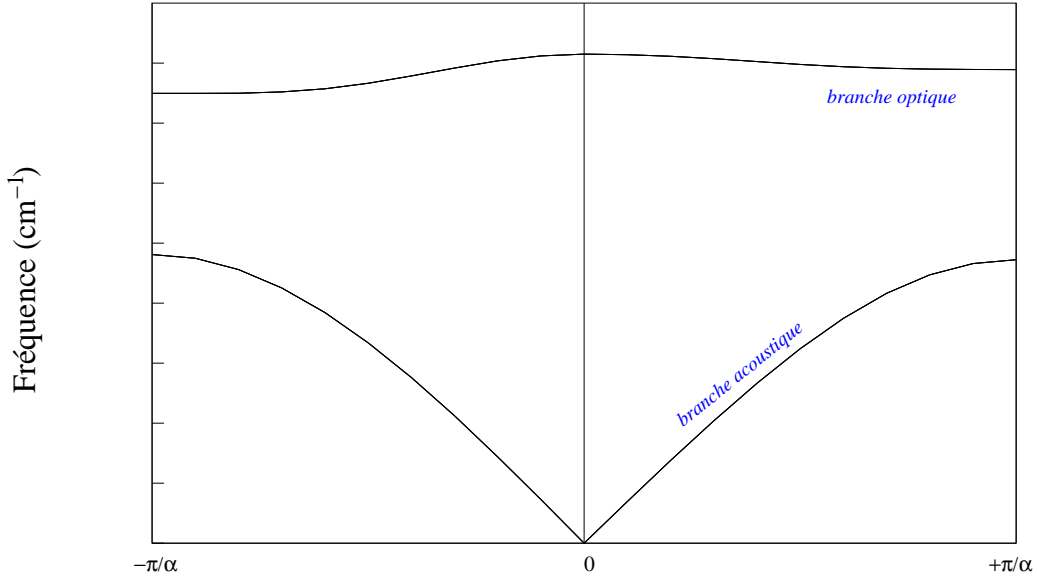


FIG. 1.4: Lois de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique.

Pour chaque valeur de  $k$  il y a donc deux solutions conduisant à un total de  $2N$  modes normaux, correspondant aux  $2N$  degrés de liberté. La branche inférieure est appelée *branche acoustique* et la courbe devient plate aux bords de la zone de Brillouin et sa loi de dispersion est de la forme  $\omega = ck$  caractéristique des ondes sonores pour des  $k$  petits, où  $c$  est une constante.

La branche supérieure commence à  $\omega = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}}$  pour  $k=0$  et décroît quand  $k$  augmente jusqu'à  $\sqrt{\frac{2k}{M}}$  au bord de la zone, cette branche est appelée *branche optique* [26].

Dans les deux cas le mouvement de chaque maille primitive est identique, mais dans le mode acoustique les ions à l'intérieur d'une maille se déplacent ensemble, alors que dans le mode optique ils se déplacent avec un déphasage de  $\pi$ .

1.  $k \ll \pi/a$  :  $\cos ka \approx 1 - (ka)^2/2$ , les racines deviennent :

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - o(ka)^2 \quad (1.33)$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{(KG)}{2M(K+G)}} (ka) \quad (1.34)$$

Lorsque  $k$  est très petit, (1.32) se réduit à  $\epsilon_2 = \mp \epsilon_1$ .

Le signe plus correspond au mode acoustique et décrit un mouvement dans lequel les deux ions dans la maille se déplacent en phase. Le signe moins correspond au mode optique de haute fréquence et décrit un mouvement dans lequel les deux atomes dans la maille se déplacent en opposition de phase.

2.  $k = \pi/a$  : maintenant, les racines sont :

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad (1.35)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}, \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 \quad (1.36)$$

Lorsque  $k = \pi/a$ , les mouvements dans les mailles voisines ont un déphasage de  $180^\circ$ , et par conséquent, dans les deux solutions un seul ressort est allongé. Nous remarquons que, si les deux raideurs des ressorts étaient les mêmes, il n'y aurait pas d'écart entre les deux fréquences en  $k = \pi/a$ .

## 1.2 Les propriétés thermodynamiques

Les fonctions thermodynamiques d'un solide sont déterminées généralement par les degrés de liberté du réseau, d'une manière générale les degrés électronique joue un rôle apparent seulement pour les métaux à une température très basse. les fonctions thermodynamiques ( l'énergie libre de Helmholtz, l'énergie interne, la capacité calorifique et l'entropie ) sont calculées en fonction de la température dans l'approximation harmonique [27].

Pour le vecteur d'onde  $k$  et le mode  $l$  de phonon. On peut écrire à une dimension :

$$3nN \int_0^{\omega_L} f(\omega)g(\omega)d\omega$$

Où  $n$  est le nombre d'atome dans la cellule élémentaire.

$N$  est le nombre des cellules élémentaires.

$\omega_L$  est la fréquence maximum de phonon.

La normalisation de densité d'états de phonon  $\int_0^{\omega_L} g(\omega)d\omega = 1$ , alors on obtient :

$$g(\omega) = \left(\frac{1}{3nN}\right) \sum_{q,l} \delta(\omega - \omega(q, l)) \quad (1.37)$$

Les expressions de l'énergie libre de Helmholtz, l'énergie interne, la capacité calorifique et l'entropie sont [28, 29] :

$$\Delta F = 3nNk_B T \int \ln\left\{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right\} g(\omega) d\omega \quad (1.38)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (1.39)$$

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \cosh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (1.40)$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln\left\{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right\}\right] g(\omega) d\omega \quad (1.41)$$

ou  $k_B$  est la constante de Boltzmann.



# Chapitre 2

## Approches numériques sur la (DFT)

Après la formulation de la mécanique quantique, Thomas (1926) et Fermi (1928) ont introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons [30]. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique dû à Hohenberg et Kohn en 1964 [31] qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle : **la théorie de la fonctionnelle de la densité**.

### 2.1 Équation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer

On cherche à simuler un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. On sait que tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde, qui est fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \tag{2.1}$$

On a la formule  $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$  c'est à dire que la masse de l'électron est très faible devant celle du noyau alors les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux, c'est l'approximation adiabatique, dite de Born Oppenheimer.

Cette approximation est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement

$T_n$  et  $V_{n-n}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part. On écrit alors, la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\psi(r, R) = \chi(R)\phi(r, R) \quad (2.2)$$

$\chi(R)$  est la fonction d'onde pour les noyaux.

$\phi(r, R)$  la fonction d'onde pour les électrons avec les atomes fixés dans les positions  $R$ .

## 2.2 Les fondements de la DFT

### 2.2.1 L'approximation de Hartree-Fock

En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer [32] pour réduire le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe.

L'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

La difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème.

On se place, en général, dans une hypothèse de champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. On peut donc chercher la fonction d'onde totale comme un produit de fonctions d'onde à une particule.

En 1928, Hartree fut le premier à proposer une méthode [33]. Dans celle-ci, la fonction d'onde à  $N$  électrons  $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est représentée comme le produit de fonctions d'onde à une particule :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N) \quad (2.3)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2 + V_{ext} + U_i\right]\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (2.4)$$

où  $V_{ext}$  est le potentiel dû aux noyaux et  $U$  représentant le champ moyen qui est l'interaction coulombienne avec les autres électrons. La théorie de champ moyen suppose que le mouvement des électrons est non corrélé.

En 1930, Fock [34] prend en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger et a montré que la fonction d'onde de Hartree (2.3) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

Pour corriger ce défaut Fock a proposé d'ajouter un terme supplémentaire non local d'échange  $V_{exch}\phi_i(r)$  qui complique considérablement les calculs. En remplaçant la fonction d'onde  $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  par un déterminant de Slater [35] des fonctions d'onde mono électroniques, qui est antisymétrique par rapport à l'échange. On obtient alors les équations Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + U_i\right]\phi_i(r) + V_{exch}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (2.5)$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais, elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout, un point de repère indispensable.

## 2.2.2 L'approximation de Thomas-Fermi

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger basée seulement sur la densité électronique  $\rho(r)$ , Thomas [36] et Fermi [37] ont proposé une méthode alternative qui fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont corrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportion-

nelle à  $[\rho(r)]^{5/3}$ .

Un peu plus tard, Dirac [38] a proposé que les effets d'échange peuvent être pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons.

L'approximation de Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## 2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [31] en 1964, qui ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la D.F.T :

- **1.** le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique  $\rho(r)$  , donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$  . On peut écrire l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (2.6)$$

où  $\rho(r)$  est la densité électronique et  $F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle de  $\rho$  qui représente les contributions coulombiennes et cinétiques à l'énergie. La fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  est universelle dans le sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système . Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte.

- **2.** Principe variationnel : Quand la densité  $\rho(r)$  atteint sa valeur de l'état fondamental la fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  atteint son minimum :

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (2.7)$$

L'énergie de l'état fondamental c'est la valeur minimale de  $E[\rho(r)]$ . La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental, mais la fonction-

nelle  $F[\rho(r)]$  reste à déterminer. Formellement :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.8)$$

où  $T$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est le terme d'interactions électrons-électrons.

Kohn et Sham [39] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres avec les séparations suivantes :

– *Premièrement*

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (2.9)$$

où  $T_s[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique en prenant le système étudié comme étant un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle. L'expression de  $T_s$  est inconnue en fonction de  $\rho(r)$ , mais on peut la calculer en réintroduisant une description orbitale :

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i(r) \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (2.10)$$

où  $f_i$  sont les nombres d'occupation des orbitales.

– *Deuxièmement*

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (2.11)$$

où  $E_H[\rho(r)]$  est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique (c'est -à- dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons). elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.12)$$

Finalement,  $F[\rho(r)]$  se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.13)$$

où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (2.14)$$

Dans  $E_{xc}[\rho(r)]$ , l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue, elle provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons (fermions), qui sont antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. L'antisymétrie c'est une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique.

C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. Si les électrons de spins opposés sont aussi séparés spatialement l'énergie de Coulomb peut être réduite. On a appelé cette différence l'énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé,  $E_{xc}[\rho(r)]$  est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ .

Finalement, la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  qui n'est pas plus facile à calculer que  $F[\rho(r)]$  mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit.

Jusqu'ici la D.F.T est une méthode exacte, mais pour qu'elle et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

## 2.4 Approximation de la Densité Locale (LDA)

Pour donner une expression approximative de la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$ , Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [40, 41]. Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{harm}(\rho(r)) d^3r \quad (2.15)$$

où  $\epsilon_{xc}^{harm}$  est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(r)$ .

En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point  $r$ , on peut remplacer le système

réel par un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(r)$ .

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement par des techniques de Ceperley et al. [42], qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation en fonction du rayon de Wigner-Seitz  $r_s$  qui est donné par :  $r_s = [\frac{3}{4\pi}\rho(r)]^{\frac{1}{3}}$ .

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation, comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [43] ou encore de Perdew et Zunger [44]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [45], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [46]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [47], Callaway et March [48], Dreizler et Provincia [49], Parr et Yang [50]).

## 2.5 Approximation du Gradient Généralisé(GGA)

Les résultats obtenus à l'aide de la LDA sont souvent satisfaisants. Mais l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) permet dans de nombreux cas (mais cela n'est pas systématique) de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la LDA.

L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante [51, 52, 53] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|)d^3r \quad (2.16)$$

où  $f$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale. Comme  $\epsilon_{xc}^{harm}$  en LDA, en GGA  $f$  doit être exprimée sous forme analytique afin de faciliter les calculs et de même qu'il existe aussi différentes formes de  $\epsilon_{xc}^{harm}$  en LDA, il existe différentes paramétrisations de la fonction  $f$  en GGA.

## 2.6 La réponse linéaire dans la D.F.T

Supposons qu'on a résolu les équations de Kohn-Sham pour un cristal caractérisé par un potentiel  $V_{ion}(\mathbf{r})$ , ajoutons maintenant à  $V_{ion}(r)$  une perturbation de périodicité donnée  $q$ .

Le potentiel auto cohérent sera  $V_{scf} \longrightarrow V_{scf} + \Delta V_{scf}^q$ .

Supposons que  $\Delta V_{scf}^q$  est connu, la variation linéaire de la densité électronique  $\Delta n$  est obtenue par la théorie de la perturbation au premier ordre :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \langle \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \Delta V_{SCF}^q | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\mathbf{k}} - \epsilon_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (2.17)$$

où  $\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G})$  est le transformé de Fourier de  $\Delta n(r)$ ,  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $v$  et  $c$  indiquent respectivement les bandes de valence et de conduction, et la somme sur  $\mathbf{k}$  couvre la première zone de Brillouin. Dans ce cas on assume que le cristal a des bandes de valence doublement occupées et des bandes de conduction vides. Ces bandes de valence et de conduction sont séparées par un gap.

D'autre part, si  $\Delta n$  est connue,  $\Delta V_{scf}^q$  peut être obtenu par la linéarisation de l'équation :

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

$$\Delta V_{SCF}^q(\mathbf{r}) = \Delta V_{bare}^q(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \Delta n(\mathbf{r}) \left[ \frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\mathbf{r})} \quad (2.19)$$

où  $n_0$  est la densité non perturbée.

Les équations (2.17 et 2.18) forment un système qui peut être résolu par une méthode itérative. Il faut remarquer que la réponse linéaire à une perturbation de  $\mathbf{q}$  donné contient seulement les composantes de Fourier des vecteurs d'ondes  $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ .

Pour des raisons de simplification des calculs, il est préférable d'éviter la somme sur les bandes de conduction dans l'équation (2.17) cette équation est réécrite sous la forme :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} P_c G(\epsilon_{v,\mathbf{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^q | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.20)$$

où  $P_c$  est le projecteur sur les états de conduction,  $G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - H_{SCF}}$  est la fonction de Green d'un seul électron du système non perturbé, et l'indice supérieure dans  $\Delta V_{SCF}^q$  est



introduit pour montrer que  $\Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}}$  transforme la fonction d'onde de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  au fonction d'onde de vecteur  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ . Pour évaluer l'équation (2.20) on la réécrit sous la forme :

$$\Delta \tilde{n}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} P_c | \Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle, \quad (2.21)$$

où  $\Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}}$  est la solution du système linéaire :

$$[\epsilon_{v,\mathbf{k}} - H_{SCF}] | \Delta \psi_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\mathbf{q}} | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.22)$$

Le système linéaire (2.22) admet un nombre infini des solutions parce que le déterminant de  $[\epsilon_{v,\mathbf{k}} - H_{SCF}]$  est nul.

## 2.7 Le cycle auto-cohérent de la DFT

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (2.1).

On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire  $:(H - \epsilon_i S) = 0$  (H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement).

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

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.23)$$

i représente la  $i^{ieme}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

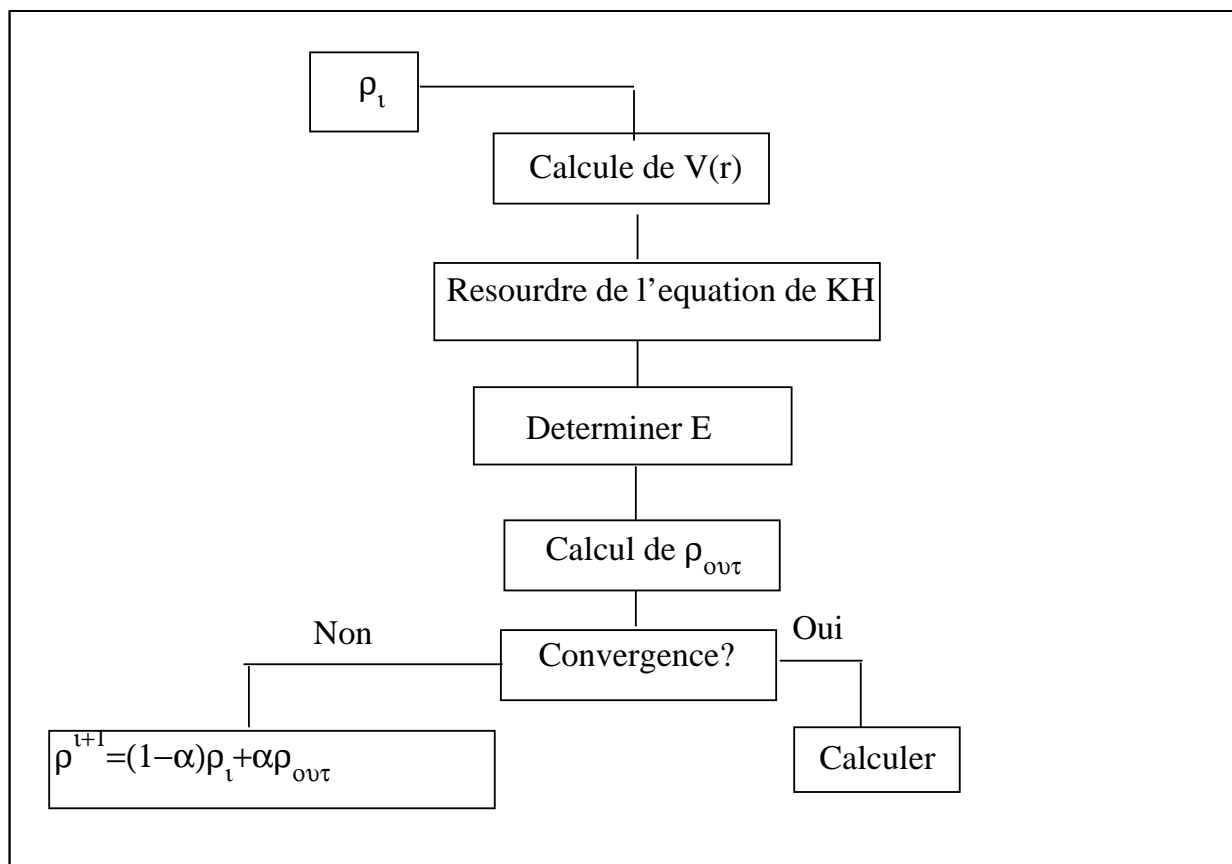


FIG. 2.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## 2.8 La Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT)

Devant l'impossibilité de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de  $N$  degrés de liberté dans le cadre de la DFT, il est obligé de passer aux approximations pour déterminer les différentes propriétés physique.

Parmi ces méthodes, La DFPT [54, 55] qui est une méthode ab initio inclus dans la méthode de la réponse linéaire établi pour les propriétés vibrationnelle et diélectriques des composés. On a deux hypothèses du calcul : les approximations adiabatique et harmonique. Ces deux dernières approximations, sont formulées dans le cadre de la mécanique quantique pour les dynamiques atomique et électronique d'un système quelconque.

### **Approximation adiabatique**

Dans cette approximation, on considère que la réponse des électrons au mouvement nucléaire est adiabatique, c'est-à-dire la fonction d'onde dépend implicitement des positions nucléaires et elle est déformée progressivement lors de leurs variation et résoudre l'équation du mouvement des noyaux.

### **Approximation harmonique**

Cette approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position d'équilibre et l'énergie du système peut être développée au second ordre en fonction des composantes cartésiennes des déplacements atomiques.

# Chapitre 3

## Méthode de calcul

### Introduction

En 1939, *W. Herring* [56] remarqua que la fonction d'onde d'un électron de valence devait avoir un nœud (une valeur nulle) près du cœur où la fonction d'onde de l'électron de valence s'annule approximativement, car la probabilité de présence d'un électron de valence s'affaiblit lorsqu'on s'approche du cœur atomique.

De même, il observa qu'une oscillation supplémentaire de la fonction d'onde de l'électron de valence se produit, ce qui implique que l'électron possède une énergie cinétique supplémentaire quand il passe à la région de cœur. *Herring* découvrit aussi que l'énergie cinétique est compensée par la forte énergie potentielle acquise par l'électron qui pénètre dans la région du cœur [57].

L'approche du pseudopotentiel est originaire de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [58], dans laquelle les fonctions d'ondes de valence sont développées en utilisant une base d'ondes planes qui sont orthogonalisées aux états du cœur.

La théorie de pseudopotentiel permet de remplacer le fort potentiel électron-ion par un très faible potentiel, qui permet de décrire toutes les caractéristiques des électrons de valence qui se déplacent dans le solide.

Ce faible potentiel simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger, en considérant un développement des fonctions d'ondes dans une base relativement petite d'ondes planes.

## 3.1 Les ondes planes

Les ondes planes dans un cristal sont représentées par les fonctions d'ondes de Bloch qui satisfont aux conditions de périodicité du réseau direct.

Elles sont de la forme :

$$\varphi_k(r + R_L) = e^{ikR_L}\varphi_k(r) \quad (3.1)$$

où  $R_L$  est un vecteur du réseau direct. La solution la plus générale est :

$$\varphi_k(r) = e^{ik.r} \sum_G C_G(k) e^{iG.r} = e^{ik.r} W(k, r) \quad (3.2)$$

où les  $G$  sont les vecteurs du réseau réciproque. Les ondes planes sont utilisées pour la description de l'électron presque libre (NEF). Cependant, les solides sont bâtis avec des électrons et des noyaux en interaction à travers un potentiel coulombien. Malgré cela, en se basant sur la théorie de Fermi des liquides (TFL), les excitations électroniques au voisinage de l'énergie de Fermi se comportent comme des quasi-particules indépendantes, avec des masses et des densités normalisées, sans interaction aux faibles énergie. De cette façon, la TFL joue un rôle important pour le calcul des structures des bandes. Les potentiels de Hartree et celui d'échange et de corrélation représentent l'interaction d'un électron avec les autres électrons de valence et leur contribution est faible devant le potentiel coulombien [59].

Dans la plupart des cas, les électrons du cœur sont très fortement liés, et ne répondent pas effectivement aux mouvement des électrons de valence. Ainsi, ils peuvent être considérés comme étant essentiellement immobiles.

Ceci est essentiel même de l'approximation du potentiel : Le fort potentiel du cœur est remplacé par un pseudopotentiel, à partir du quel la fonction d'onde  $\varphi^{PS}$  de l'état fondamental représente toutes les fonctions d'onde des électrons de valence en dehors du rayon du cœur sélectionné.

Pour plusieurs éléments, les pseudopofonctions d'onde résultantes  $\varphi^{PS}$  sont tout à fait lisses et peuvent être bien représentées en utilisant uniquement quelques ondes planes  $G$ . Ainsi les ondes planes deviennent une base simple et d'efficacité raisonnable pour pseudofonctions d'onde, c'est ce qui est à l'origine de leur popularité.

Bien sur, il y a un prix à payer. C'est le besoin de générer et d'utiliser un pseudopotentiel plutôt que le potentiel cristallin réel. En fait, la complexité de la méthode est transférée à partir du calcul lui-même à la génération du pseudopotentiel. Par ailleurs, les états du cœur sont fixés dans une configuration atomique de référence.

L'approximation du cœur figé, comme on la nomme, est généralement faible, mais empêche l'extension de quelques éléments avec les états du cœur.

## 3.2 Les pseudopotentiels

### 3.2.1 Définition d'un pseudopotentiel

Les ondes planes orthogonalités (OPW) [60, 61] ensemble pour les électrons dans le solide, ils montrent cela exige selon des états des électrons de valence être orthogonale à des états des électrons de cœur peut être représentés comme un potentiel.

En 1960, Phillips et Kleinman montre que l'approximation de pseudopotentiel peut être justifiée pour plusieurs cas en termes d'un potentiel effectif associée avec l'exigence de principe de Pauli.

On cherche à étudier le système noyau+électrons et donc à calculer :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{harm}(\rho(r)) d^3r \quad (3.3)$$

où  $\epsilon_{xc}^{harm}$  est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus.

On peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques.

En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi [62] est alors la simplification des calculs de structure électronique

par élimination des états de coeur.

L'effet des électrons de coeur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de coeur. Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure  $r_c$ . Ces fonctions propres, appelées *pseudofonctions*, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire dans des environnements thermodynamiques différents.

Le pseudopotentiel d'un atome est caractérisé par :

- **1.** Le pseudopotentiel est relié seulement avec les électrons de valence.
- **2.** La valeur propre qui correspond à l'électron de valence est identique à celle du potentiel total.
- **3.** Les fonctions d'ondes sont identiques aux celles du potentiel total (tous les électrons).

### 3.2.2 L'avantage de l'utilisation du pseudopotentiel

- Dans l'utilisation du pseudopotentiel, il est possible d'utiliser les ondes planes de la base posée dans la structure électronique car on a assouplissement du potentiel dans la région du coeur.
- Il est relativement facile de formuler les forces de Hellmann-Feynman et les pressions en utilisant des ondes planes.
- Comme pour l'énergie totale par atome, cinq chiffres effectifs sont suffisants dans la plupart des cas dans l'approche du pseudopotentiel par cause d'absence de la contribution du coeur, quoique du moins huit chiffres effectifs sont exigés dans les

calculs tous-électrons, qui correspond à une précision de  $10^{-5} Ry$ .

- Aucun spectre de bande fantôme n'apparaît dans le calcul d'énergie avec l'utilisation de concept du pseudopotentiel.

Au contraire, dans les calculs de tous-électrons (LMTO, LAPW), il y a une limitation du rang d'énergie possible dans une fenêtre de 1 Ry.

### 3.2.3 La construction de Philips-Klienman

Les origines du pseudopotentiel reviennent à la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [56] où les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur  $\varphi_c$  :

$$\phi_{OPW}(k + G) = \phi_{PW}(k + G) - \sum_{\alpha c} \langle \varphi_c | (k + G) \rangle \varphi_c \quad (3.4)$$

$\phi_{PW}$  est une onde plane,  $\phi_{OPW}$  l'onde plane augmentée correspondante.

La somme est sur tous les états du cœur et des atomes. On peut construire le pseudopotentiel de Philips Kleinman [63] de la manière suivante :

$$\begin{aligned} H\varphi_c &= E_c\varphi_c \\ H\varphi_v &= E_v\varphi_v \end{aligned} \quad (3.5)$$

où H l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du cœur et de valence  $\varphi_c$  et  $\varphi_v$ .

Soit les pseudoétats :

$$\varphi_v^{PS} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc}\varphi_c, \quad \text{avec} \quad a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{PS} \rangle \quad (3.6)$$

Appliquons H nous obtenons :

$$\begin{aligned} H|\varphi_v^{PS}\rangle &= \epsilon_v|\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}|\varphi_c\rangle \\ &= \epsilon|\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}(\epsilon_c - \epsilon_v)|\varphi_c\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

$\epsilon_c$  et  $\epsilon_v$  sont respectivement les valeurs propres de cœur et de valence.

$$\left[ H + \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \right] \varphi_v^{PS} = \epsilon_v^{PS} \varphi_v^{PS} \quad (3.8)$$



Les pseudoétats satisfont l'équation de Schrödinger avec la nouvelle forme du potentiel :

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) | \varphi_c \rangle \langle \varphi_c | \quad (3.9)$$

On obtient le pseudopotentiel de Philips Kleinman  $V^{PK}$  par l'addition de nouveau potentiel  $V^R$  avec le potentiel original  $V$  contenu dans l'Hamiltonien comme suite :

$$V^{PK} = V + V^R \quad (3.10)$$

$V^{PK} = V$  à l'extérieur de la région de cœur car les fonctions d'onde du cœur disparaissent. Généralement le pseudopotentiel est plus faible que le potentiel origine donnant une convergence satisfaisante du développement en ondes planes des pseudofonctions d'ondes.

### 3.2.4 Les pseudopotentiels à norme conservée

L'efficacité des pseudopotentiels est développée sur les buts suivants :

- Obtention d'une bonne convergence par décrire les pseudofonctions d'onde de nombre fini d'ondes planes.
- Le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit être reproduire les autres configurations avec exactitude et ceci est appelé transférabilité.
- Reproduire la densité de charge de valence exacte que possible avec la pseudodensité de charge (densité de charge en utilisant les pseudofonctions d'onde).

Avec les pseudopotentiel à norme conservée, et à l'extérieur d'un certain rayon de cœur  $r_c$  les pseudofonctions d'onde (et potentiel) sont construites de manière d'être égale aux fonctions d'onde de valence (et potentiel), mais à l'intérieur de  $r_c$  les pseudofonctions d'onde différent des vraies fonctions d'onde et la norme se traduit par [64] :

$$\int_0^{r_c} r r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (3.11)$$

La mesure de transférabilité est conditionnée par l'égalité des dérivées logarithmiques évaluées à  $r_c$  des fonctions à tous électrons et les pseudofonctions d'onde  $\varphi$  et  $\varphi^{PS}$ .

$r < r_c$  les dérivés logarithmiques à  $r_c$  sont égales pour la configuration atomique d'origine :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (3.12)$$

### 3.2.5 Les pseudopotentiels de Klienman Bylander

En 1982, Klienman et Bylander [KB] [65] ont surmonté la difficulté introduite par le calcul des ondes planes en développant une transformation qui permet de modifier la fonction locale  $V^k$  :

$$\sum_l V_l^{PS}(r) \tilde{P}_l = \sum_{lm} |\langle Y_{lm} \delta V_l(r) \rangle \langle Y_{lm} \delta V_l(r) | \quad (3.13)$$

où l'opérateur de projection  $\tilde{P}_l$  est exprimé sous la forme d'harmonique sphérique et  $\delta V = V^k + V_l^{PS}$ , le terme non local  $V^{NL}$  est remplacée par un terme semi-local  $V^{SL}$ , tel que

$$V^{NL} = \sum_{lm} \frac{|\delta V_l \varphi_{lm}^{PS}\rangle \langle \varphi_{lm}^{PS} \delta V_l|}{\langle \varphi_{lm}^{PS} | \delta V_l | \varphi_{lm}^{PS} \rangle} \quad (3.14)$$

où  $\varphi_l^{PS}$  est la pseudofonction d'onde incluant la dépendance angulaire pour l'état de référence, avec le choix  $V_l^{NL} |\varphi_l^{PS}\rangle = V_l^{SL} |\varphi_l^{PS}\rangle$

Avec cette forme, les éléments matriciels deviennent très simples à manipuler, car

$$\langle G | V | G' \rangle = \sum_i \langle G | V_j \rangle \langle V_j | G' \rangle \quad (3.15)$$

$$V = \sum_j |V_j\rangle \langle V_j| \quad (3.16)$$

Grâce à cette forme de pseudopotentiel de KB, les éléments matriciels sont rapidement calculés, ainsi le temps de calcul diminue rapidement pour évaluer les nombreuses intégrales.

### 3.2.6 Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme)

En 1990 Vanderbilt et al. [66, 67, 68] ont proposé un nouveau concept de la norme conservée. Dans cette nouvelle approche, les pseudofonctions d'onde sont supposées être égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons à l'extérieur de  $r_c$ , elles sont les plus lisses

possible. Afin de réaliser ceci, la contrainte de la conservation de la norme est supprimée. Quoique ceci introduise quelques complications, il est possible de diminuer l'énergie au maximum des ondes planes (cutoff) utiles pour les calculs, en particulier une grande valeur de  $r_c$  peut être utilisée dans cette nouvelle approche.

La complication qui en résulte est double. D'un côté, comme les pseudofonctions sont égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons (ils ont donc la même norme) dans la région interstitielle, mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de  $r_c$ , elles sont nécessairement non normalisées. Ceci introduit un recouvrement non trivial dans l'équation séculaire. D'un autre côté, la pseudodensité de charge n'est pas obtenue par le calcul de  $\sum \varphi^* \varphi$  comme c'était le cas avec des pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme plus grand a donc besoin d'être ajouté dans la région du cœur. Une autre conséquence, moins importante cependant est la relaxation de la norme conservée qui entraînera une faible transférabilité des pseudopotentiels.

Cependant, les pseudopotentiels de Vanderbilt ont été utilisés dans des calculs à grande échelle, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est négligable comparé au coût du calcul total. Dans l'approche de Vanderbilt, l'énergie totale est donnée par :

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[rho] + E_{ii} \quad (3.17)$$

où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique,  $V^L$  la composante locale du pseudopotentiel,  $V^{NL}$  la composante non locale du pseudopotentiel de Vanderbilt, et les  $\varphi_j$  les pseudofonctions d'ondes.

La forme séparable non locale complète pour  $V^{NL}$ , est

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^{(0)} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (3.18)$$

où, pour la simplicité, seulement un atome est considéré. Le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions  $\beta_m$ , les coefficients  $D_{nm}^{(0)}$  et la composante locale  $V^L(r)$ . La partie angulaire des  $\beta_m$  est représentée par des harmoniques sphériques. Les fonctions radiales du temps

(typiquement 1 ou 2 utilisées pour chaque  $lm$ ) disparaissent en dehors du cœur  $r_c$ .

Comme nous l'avons déjà signalé, la pseudodensité de charge est donnée par le carré des pseudofonctions d'ondes plus une contribution à l'intérieur des sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^* \varphi_j(r) + \sum_{nm} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle] \quad (3.19)$$

où les  $Q_{nm}(r)$  sont les fonctions locales déterminées durant la génération du pseudopotentiel. Appliquons le principe variationnel aux trois équations précédentes, l'équation séculaire est :

$$H | \varphi_j \rangle = \epsilon_j S | \varphi_j \rangle \quad (3.20)$$

avec

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{mn} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (3.21)$$

et

$$S = 1 + \sum_{nm} q_{nm} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \quad (3.22)$$

où 1 indique l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3r Q_{nm}(r) \quad (3.23)$$

est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par  $r_c$ .

Les  $D_{nm}$  sont les  $D_{nm}^{(0)}$  avec un terme d'écrantage :

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (3.24)$$

où  $V$  indique le potentiel local, donné par le pseudopotentiel local plus les potentiels d'échange et de corrélation et celui de Hartree.

### 3.2.7 Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération)

L'approche de Vanderbilt pour générer des pseudopotentiels ultra-moux commence avec les calculs effectués pour tous les électrons dans une configuration de référence. Pour chaque moment angulaire, une base (typiquement de 1 à 3) d'énergies de référence,  $E_{lj}$

est choisie engendrant la rangée sur laquelle les états de bande seront calculés.

L'équation de Shrödinger radiale est alors avec  $r_c$  à chaque  $E_{lj}$ , donnant des solutions  $\varphi_{lmj} = u_{lj}Y_{lm}(r)$ . Pour chaque  $lmj$ , une fonction d'onde lisse,  $\phi_{lmj}(r) = \hat{u}_{lj}(r)Y_{lm}(r)$  est générée pour une contrainte fortement lissée à  $\varphi_{lmj}$  en  $r_c$  est déterminé.

Par la suite les orbitales :

$$|\chi_{lmj}\rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)] |\phi_{lmj}\rangle \quad (3.25)$$

sont construites. Comme,  $\phi$  et  $V^L$  sont respectivement égaux à  $\varphi$  satisfont l'équation de Shrödinger à  $E_{ij}$ .  $\chi$  est nulle à l'extérieur de  $r_c$ . A présent les  $Q_{nm}(r)$  peuvent être construites puisque nous savons qu'elles doivent être prises en compte pour évaluer la différence entre la vraie densité de charge  $\phi^*\phi$  et  $\varphi^*\varphi$ .

$$Q_{nm}(r) = \varphi_n^*(r)\varphi_m(r) - \phi_n^*(r)\phi_m(r) \quad (3.26)$$

où n et m sont pris sur tous les  $lmj$ . En pratique, le lissage doit être appliqué aux  $Q_{nm}$  dans le but de faciliter l'utilisation de calcul des densités de charge. Si ceci est réalisé, le lissage est construit pour préserver les moments des  $Q_{nm}$  d'origine.

De la même façon, nous pouvons construire le  $|\beta_n\rangle$  :

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_{nm}\rangle \quad (3.27)$$

avec  $B_{nm} = \langle\phi_n | \chi_m\rangle$ .

Les composantes résultantes du pseudopotentiel,  $V^L$  et  $D_{nm}$ , sont déterminées par l'identité suivante :

$$[T + V + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|] |\phi_n\rangle = E_n [1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|] |\phi_n\rangle, \quad (3.28)$$

les  $D_{nm}$  sont retenues si

$$D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm} \quad (3.29)$$

Une importante particularité de ce pseudopotentiel est le fait que comme les procédés d'itérations sont auto-cohérentes, la contribution de l'augmentation de la charge à l'intérieur de la sphère change avec les fonctions d'onde.

Cette charge contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham. Comme cette contribution est décrite comme étant une partie du pseudopotentiel, on peut estimer que le pseudopotentiel se développe durant le calcul. Dans tous les cas, l'évolution de l'augmentation de la charge et sa contribution au potentiel permettent de grandes valeurs de  $r_c$  (donnant des pseudopotentiels très lisses) qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans l'exactitude du calcul.

### 3.2.8 Les pseudopotentiels de Trouillier et Martins

Trouillier et Martins [69] ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme  $r^l$  pour les petits  $r$  et ne possède pas de noeuds :

$$R_l(r) = \begin{cases} R_l^{PS} & \text{si } r \geq r_{cl} \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (3.30)$$

où  $p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + \dots + C_{12} r^{12}$ .

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

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

$$2C_0 - \ln \int_0^{r_{cl}} r^{2l} \exp[2p(r) - 2C_0] dr = \ln \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.31)$$

- la continuité de pseudofonction d'onde et de ses quatre premières dérivées à  $r_{cl}$  :

$$p(r_{cl}) = \ln \left[ \frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad (3.32)$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad (3.33)$$

$$p''(r_{cl}) = 2V_{AE}''(r_{cl}) - 2\epsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \quad (3.34)$$

$$p^{(3)}(r_{cl}) = 2V_{AE}'(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned}
p^{(4)}(r_{cl}) = & 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3}p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p''(r_{cl}) \\
& - \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2}p^{(3)}(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p^{(3)}(r_{cl})
\end{aligned} \tag{3.36}$$

– la courbure nulle du pseudopotentiel écranté à l'origine

$$V''_{scr,l} = 0$$

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \tag{3.37}$$

Ces sept conditions sont utilisées pour obtenir un pseudo potentiel bien lisse.

### 3.2.9 La transférabilité des pseudopotentiels

Le pseudopotentiel doit reproduire le calcul tous électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré mais on voudrait qu'il reproduise aussi des calculs tous électrons dans différents environnements. On veut donc qu'il ait la meilleure transférabilité possible. La transférabilité d'un pseudopotentiel dépend de :

- **1.** La valeur des rayons de coupure.
- **2.** La linéarisation du terme d'échange-corrélation coeur-valence.
- **3.** L'approximation coeur-valence sous-jacente à la construction du pseudopotentiel.
- **4.** La transformation de la forme semi-locale en une forme totalement sérapable du pseudopotentiel.

La transférabilité du pseudopotentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudopotentiel est de réduire le rayon de coupure des fonctions d'onde.

La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite sur la figure (3.2). A partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. On obtient alors les valeurs propres AE de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique et en

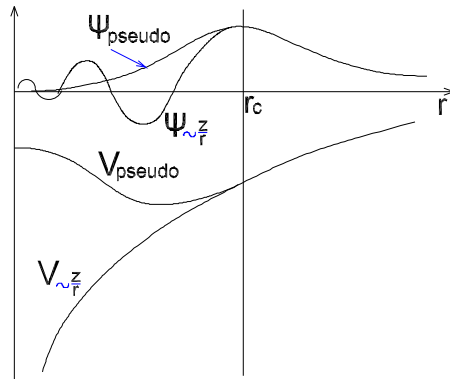


FIG. 3.1: pseudopotentiel et pseudofonction

gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie à l'aide de test de convergence :

- Les pseudofonctions d'onde des états de valence sont bien égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au delà du rayon de coupure choisi.
- Les pseudo valeurs propres sont égales aux valeurs propres AE des états de valence.

Les deux conditions vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi.



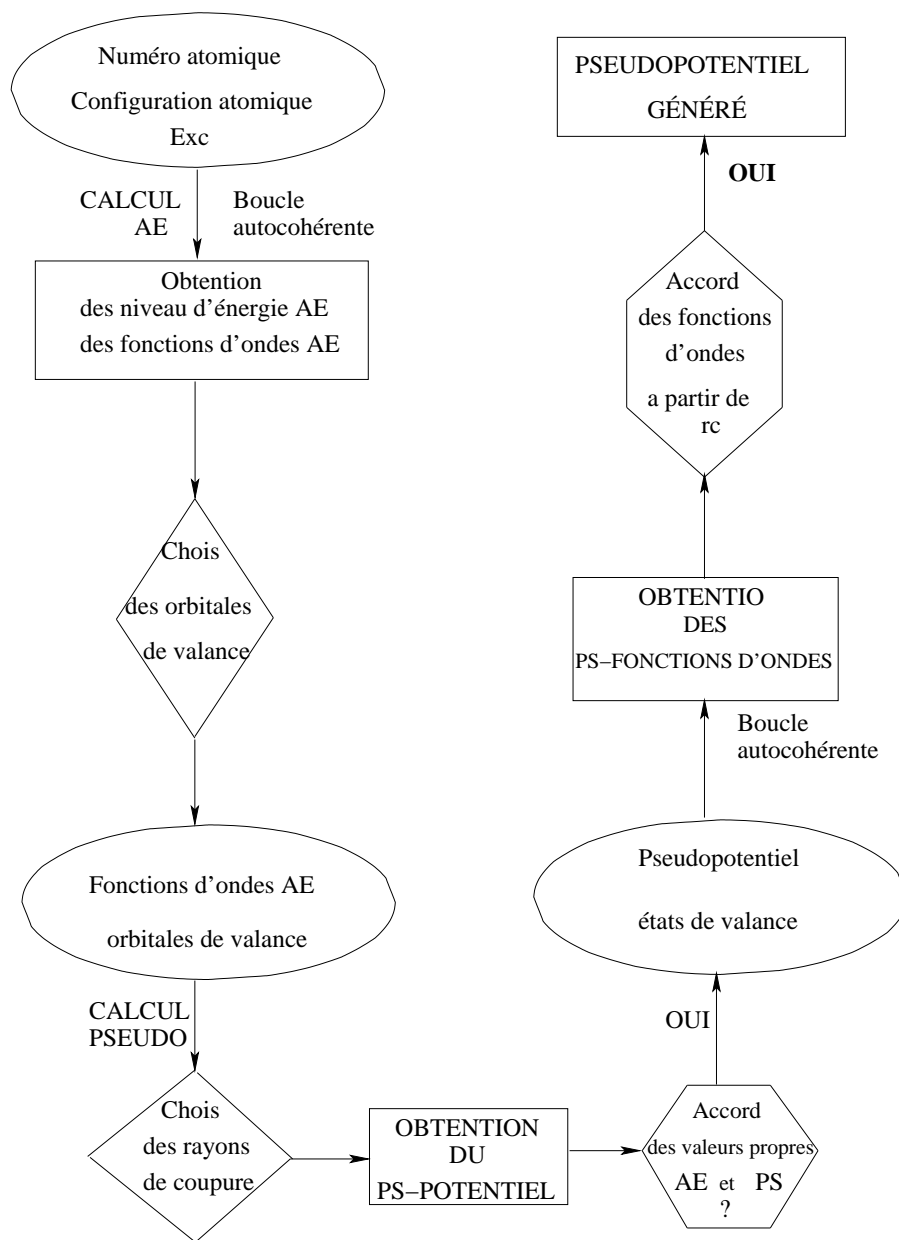


FIG. 3.2: Méthode de génération d'un pseudopotential

# Chapitre 4

## Résultats et discussions

### 4.1 Détail de calcul

Les calculs *ab initio* ont été effectués avec le code **ABINIT** [70, 71, 72, 73] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la méthode des **pseudopotentiels** avec les ondes planes, le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [74].

On utilise le pseudopotentiel à norme conservée de Troullier et Martins généralisé par le modèle FHI (Fritz-Haber-Institut) [69] avec une onde plane de rayon de coupure de 80 Hartree pour tous les composés YX.

L'intégration dans la zone de Brillouin est effectuée avec une maille de Monkhorst-Pack [75] 8x8x8 k-points. Les fréquences de phonons sont obtenues en utilisant l'approche de la réponse linéaire [76, 77], qui est basé sur la DFPT [78, 79]. Les expressions sont obtenues à partir de la seconde dérivées de l'énergie totale par rapport au déplacement des atomes ou d'un champ électrique externe.

#### Configuration électronique

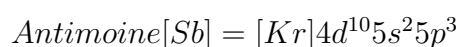
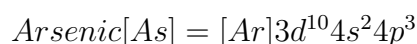
Les composés YX (X=N, P, As et Sb) sont constitués d'Yttrium Y qui se trouve dans la colonne IIIB et les atomes N, P, As et Sb qui se trouvent dans la colonne VA.

La configuration électronique de chaque élément est :

$$Yttrium[Y] = [Kr]4d^15s^2$$

$$Azote[N] = 1s^22s^22p^3$$

$$Phosphore[P] = [Ne]3s^23p^3$$



## 4.2 Généralités sur les pnictides yttrium

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de : son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace en respectant les opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour l'étude des matériaux.

Comme la plus part des composés IIIB-VA, les pnictides yttrium YX (X=N, P, As et Sb) cristallisent dans deux phases : le chlorure de sodium NaCl (B1) et le chlorure de césium CsCl (B2).

### 4.2.1 Structure chlorure de sodium (NaCl)

Ou encore la phase B1, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ions de chlorure comme dans la figure (4.1), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le  $Fm\bar{3}m$  de numéro (#225). Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à faces centrées (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire.

Les atomes ayant les positions suivantes [5] :

Les atomes du Sodium occupent les positions (0.5,0.5,0.5); (0, 0, 0.5); (0, 0.5,0) et (0.5, 0,0).

Les atomes du Chlore occupent les positions (0, 0, 0); ( 0.5, 0.5,0); (0.5, 0, 0.5); (0, 0.5, 0.5).

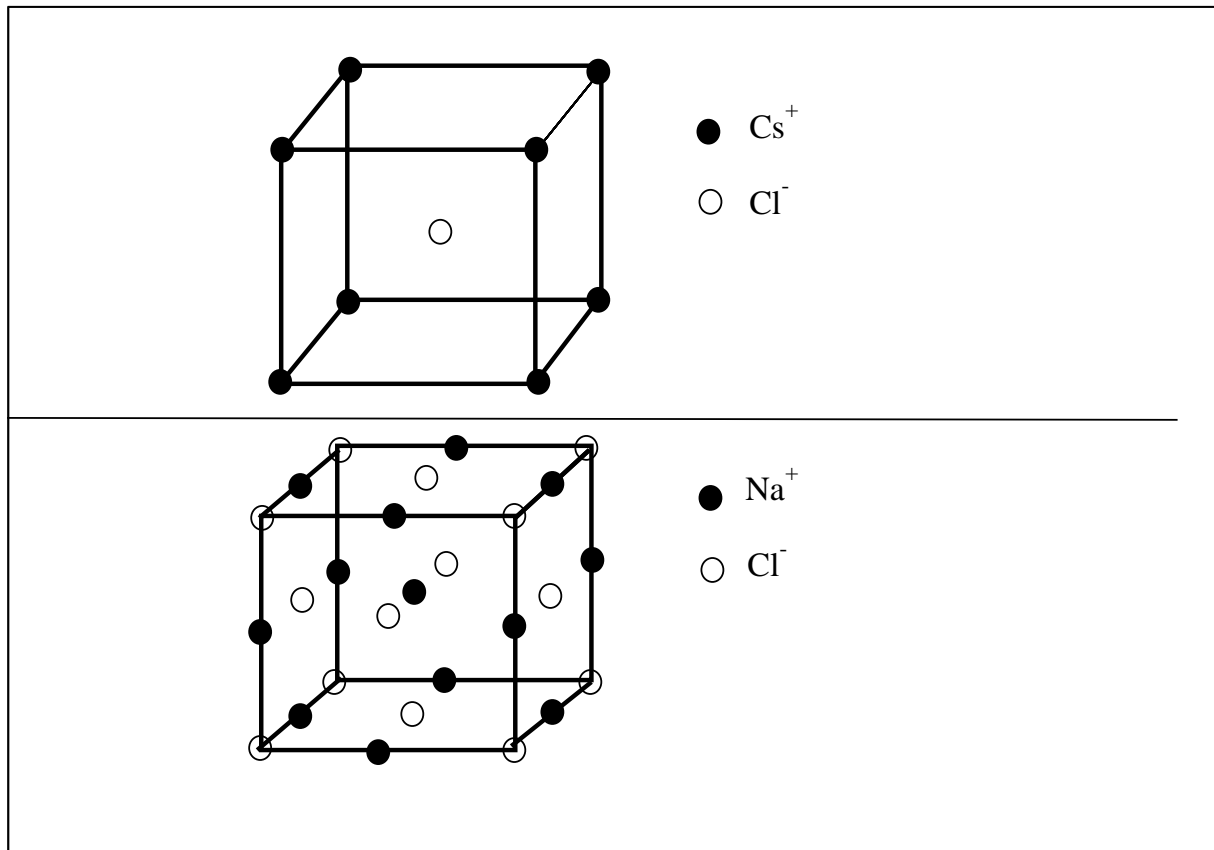


FIG. 4.1: Les structures cristallines NaCl (B1) et CsCl (B2).

#### 4.2.2 Structure chlorure de césium (CsCl)

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure (4.1), c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit [5]. Le groupe d'espace de cette structure est  $Pm\bar{3}m$  de numéro (#221).

Les composés YX (X=N, P, As et Sb) ont deux phases ; NaCl(B1) avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (#225) et CsCl(B2) avec le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (#221) [80].

### 4.3 Les propriétés structurales et la transition de phase

Dans les conditions ambiantes, les composés YX (X = N, P, As et Sb) se cristallisent dans la structure de type NaCl (B1) avec le groupe d'espace Fm3m (#225). Sous pression, ces matériaux changent leurs phase de structure de NaCl à la phase CsCl (B2). La phase (B2) est dans le groupe d'espace symétrie Pm3m (#221).

Dans les méthodes ab initio, la première étape de calcul est de faire un test de convergence pour choisir les paramètres d'entrés. Les composés YX (X=N, P, As et Sb) sont caractérisés par le paramètre de maille cubique  $a$  dans les deux structures NaCl (B1) et CsCl (B2), et comme dans tout calcul ab initio, la première étape est de chercher le paramètre du réseau optimal. Cette recherche se fait en calculant l'énergie totale pour plusieurs valeurs du volume (au voisinage du paramètre experimental), puis on fait un ajustement à l'aide de l'équation de Murnaghan [81] :

$$E(v) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cst, \quad (4.1)$$

avec

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

et

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0).$$

La figure (4.2) montre les énergies totales en fonction du volumes pour les composés étudiés YX (X = N, P, As et Sb) dans les deux phases B1 et B2. On détermine la constante du réseau à partir du volume correspondant à l'énergie minimale.

Le tableau (4.1) montre les paramètres de réseau calculés pour les composés YX (X=N, P, As et Sb), les paramètres optimisés seront dans le calcul des différentes propriétés étudiées. Nous avons calculé les propriétés structurales tel que la constante de réseau, le module de compression et de sa dérivé. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le tableau (4.1). Le même tableau montrent d'autres valeurs théoriques et expérimentales prises de la littérature pour comparaison.

Les paramètres de maille dans la structure B1 pour les composés YN, YP, YAs et YSb

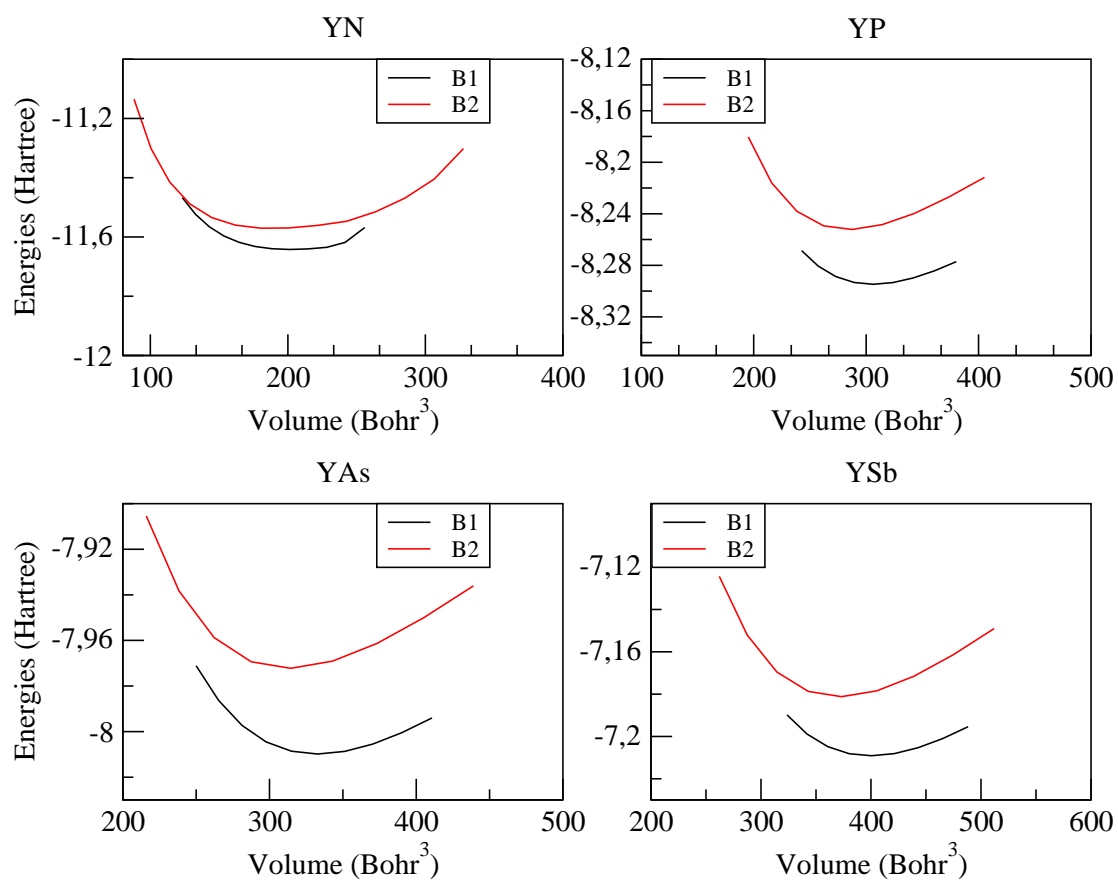


FIG. 4.2: Les énergies totales en fonction du volumes pour les composés YX (X = N, P, As et Sb).

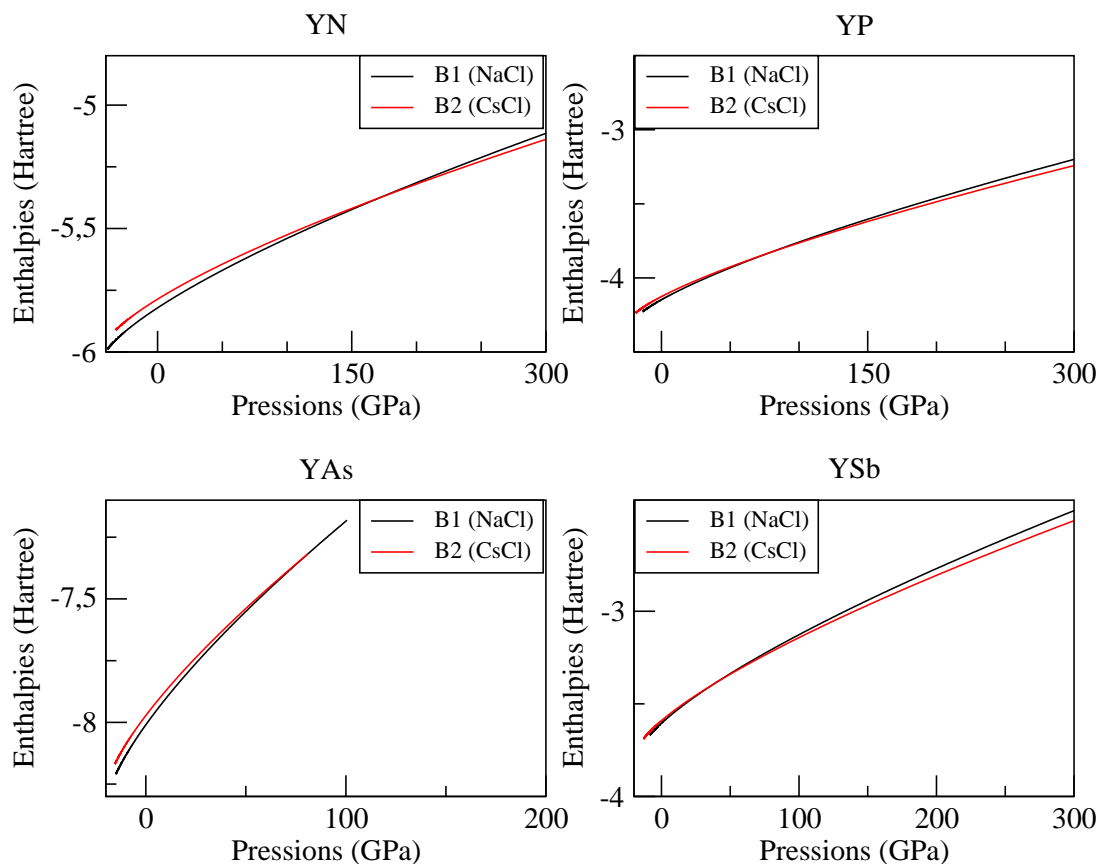


FIG. 4.3: L'enthalpie en fonction des pressions pour les composés YX ( $X = N, P, As$  et  $Sb$ ).

sont : 4.922 (Å), 5.659 (Å), 5,818 (Å) et 6.185 (Å) respectivement, et dans la structure B2 sont : 3,03 (Å), 3,47 (Å), 3.588 (Å) et 3.797 (Å) respectivement. On voit que la valeur des paramètres de maille pour les deux phases B1 et B2 augmentent en fonction du rayon atomique de l'atome X (N, P, As et Sb). Le module de compression obtenu dans ce travail est présenté dans le tableau (4.1), dans la structure B1 les composés YN, YP, As et Sb sont : 151,601 GPa, 79,99 GPa, 70,012 GPa et 55,776 GPa respectivement, et dans la structure B2 les composés YN, YP, As et Sb sont : 138,963 GPa, 79,459 GPa, 70,042 GPa et 58,007 GPa respectivement. Il est clair que les valeurs obtenues sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques, en utilisant d'autres méthodes de calcul, comme indiqué dans le tableau (4.1) ainsi qu'avec les résultats expérimentaux disponibles. Cet accord concerne aussi les valeurs de paramètre de maille trouvés.

La figure (4.3) montre l'enthalpie en fonction de pression. Les points où les enthalpies

sont égales pour les deux phases nous déterminons les pressions de transition.

Les valeurs de pression de transition  $P_t$  de B1 à B2 est d'environ : 170 GPa, 72,5 GPa, 75 GPa et 34 GPa pour les composés YN, YP, YAs et YSb respectivement et ils sont proches aux d'autres résultats théoriques (en utilisant d'autres méthodes de calcul) et expérimentales. La pression de transition calculée et le volume de transition correspondant de YX ( $X = N, P, As$  et  $Sb$ ) sont résumés dans le tableau (4.2). Nos résultats sont proches aux données expérimentales et théoriques disponibles.



TAB. 4.1: Les propriétés structurales; le paramètre de réseau  $a_0$  (Å), le module de compression B (GPa) et sa dérivé B' des composés YX(X=N, P, As et Sb) dans les deux structures B1 et B2.

|          |       | Nos calculs | Autres   | Expt.                |
|----------|-------|-------------|--|----------------------|
| YN (B1)  | $a_0$ | 4.922       | 4.93 <sup>1</sup> , 4.85 <sup>2</sup> , 4.77 <sup>3</sup> , 4.915 <sup>4</sup> , 4.8922 <sup>6</sup> | 4.877 <sup>5</sup>   |
|          | B     | 151.601     | 157 <sup>1</sup> , 163 <sup>2</sup> , 204 <sup>3</sup> , 154 <sup>4</sup> , 162 <sup>5</sup>         | -                    |
|          | B'    | 3.572       | 3.50 <sup>1</sup> , 4.77 <sup>3</sup> , 3.06 <sup>4</sup> , 3.82 <sup>5</sup>                        | -                    |
| YN (B2)  | $a_0$ | 3.03        | 3.01 <sup>1</sup> , 3.002 <sup>4</sup> , 2.9861 <sup>5</sup>   | -                    |
|          | B     | 138.963     | 136 <sup>1</sup> , 149 <sup>4</sup> , 151 <sup>5</sup>   | -                    |
|          | B'    | 3.366       | 4.11 <sup>1</sup> , 4.135 <sup>4</sup> , 4.07 <sup>5</sup>   | -                    |
| YP (B1)  | $a_0$ | 5.659       | 5.683 <sup>4</sup> , 5.6439 <sup>5</sup> ,   | -                    |
|          | B     | 79.99       | 86.285 <sup>4</sup> , 87 <sup>5</sup>  | -                    |
|          | B'    | 3.64        | 3.805 <sup>4</sup> , 3.68 <sup>5</sup>   | -                    |
| YP (B2)  | $a_0$ | 3.47        | 3.473 <sup>4</sup> , 3.4555 <sup>5</sup>   | -                    |
|          | B     | 79.459      | 86.920 <sup>4</sup> , 89 <sup>5</sup>  | -                    |
|          | B'    | 3.688       | 3.986 <sup>4</sup> , 3.73 <sup>5</sup>   | -                    |
| YAs (B1) | $a_0$ | 5.818       | 5.835 <sup>4</sup> , 5.7665 <sup>5</sup>   | -                    |
|          | B     | 70.012      | 76.198 <sup>4</sup> , 77 <sup>5</sup>  | -                    |
|          | B'    | 3.563       | 3.821 <sup>4</sup> , 3.89 <sup>5</sup>   | -                    |
| YAs (B2) | $a_0$ | 3.588       | 3.582 <sup>4</sup> , 3.5431 <sup>5</sup>   | -                    |
|          | B     | 70.042      | 75.427 <sup>4</sup> , 77 <sup>5</sup>  | -                    |
|          | B'    | 3.730       | 3.807 <sup>4</sup> , 3.96 <sup>5</sup>   | -                    |
| YSb (B1) | $a_0$ | 6.185       | 6.14 <sup>7</sup> , 4.85 <sup>8</sup> , 6.205 <sup>4</sup> , 6.1224 <sup>9</sup>                     | 6.155 <sup>5</sup>   |
|          | B     | 55.776      | 61 <sup>7</sup> , 163 <sup>8</sup> , 63.39 <sup>4</sup>  | 58±3 <sup>5</sup>    |
|          | B'    | 3.682       | 3.55 <sup>7</sup> , 4.77 <sup>8</sup> , 3.308 <sup>4</sup> , 3.90 <sup>9</sup>                       | 6.2±0.6 <sup>5</sup> |
| YSb (B2) | $a_0$ | 3.797       | 3.76 <sup>7, 8</sup> , 3.804 <sup>4</sup> , 3.7502 <sup>9</sup> ,                                    | 3.53 <sup>5</sup>    |
|          | B     | 58.007      | 69.4 <sup>7</sup> , 163 <sup>8</sup> , 67.319 <sup>4</sup> , 67 <sup>5</sup>                         | -                    |
|          | B'    | 3.713       | 3.64 <sup>7</sup> , 4.77 <sup>8</sup> , 3.001 <sup>4</sup> , 3.92 <sup>5</sup>                       | -                    |

<sup>1</sup>Ref. [7], en utilisant FP-LAPW (GGA).

<sup>2</sup>Ref. [9], en utilisant FP-LAPW (GGA).

<sup>3</sup>Ref. [9], en utilisant FP-LAPW (LDA).

<sup>4</sup>Ref. [14], en utilisant FP-LAPW (GGA).

<sup>5</sup>Ref. [15], at room temperature.

<sup>6</sup>Ref. [14], en utilisant PP-PW (LDA).

<sup>7</sup>Ref. [13], en utilisant FP-LAPW (GGA).

<sup>8</sup>Ref. [82], en utilisant FP-LAPW+LO.

<sup>9</sup>Ref. [18], en utilisant FP-LAPW (GGA).

TAB. 4.2: La pression de transition ( $P_t$ ) en GPa de B1 à B2 et le volume de transition en  $\text{\AA}^3$  des composés YX (X = N, P, As et Sb).

|          | Nos résultats | Autres                            | Expt.   |
|----------|---------------|-----------------------------------|---------|
| YN       |               |                                   |         |
| $P_t$    | 170           | 138 [7], 136.39 [14], 130.43 [15] | -       |
| $V_{B1}$ | 19.01         | 20.0 [7], 20.07 [14], 20.08 [15]  | -       |
| $V_{B2}$ | 17.205        | 18.3 [7], 18.15 [14], 18.06 [15]  | -       |
| YP       |               |                                   |         |
| $P_t$    | 72.5          | 55.94 [14], 63.8 [15]             | -       |
| $V_{B1}$ | 30.384        | 33.64 [14], 30.99 [15]            | -       |
| $V_{B2}$ | 28.28         | 30.42 [14], 28.69 [15]            | -       |
| YAs      |               |                                   |         |
| $P_t$    | 75            | 50.45 [14], 58.25 [15]            | -       |
| $V_{B1}$ | 31.686        | 35.64 [14], 33.20 [15]            | -       |
| $V_{B2}$ | 30.04         | 33.07 [14], 30.86 [15]            | -       |
| YSb      |               |                                   |         |
| $P_t$    | 34            | 28 [14], 33.6 [15]                | 26 [18] |
| $V_{B1}$ | 40.24         | 45.31 [14], 42.56 [15]            | -       |
| $V_{B2}$ | 42.978        | 41.82 [14], 39.69 [15]            | -       |

## 4.4 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide (l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye,...).

A partir des constantes élastiques on peut déterminer l'ensemble des grandeurs : module de compression ( $B_0$ ), module de Young ( $E$ ), module de cisaillement ( $G$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ) et l'anisotropie ( $A$ ). Ces paramètres nous permettent d'obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope des liaisons et de la stabilité structurale.

On peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide dans la région proche de la position d'équilibre des atomes. La déformation d'un cristal lorsqu'on exerce une contrainte, en modifiant les paramètres qui le décrivent.

La définition d'une contrainte est la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. On note  $\sigma$ , le tenseur des contraintes, est également représenté par une matrice 3x3 symétrique, comme le tenseur des déformations.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Dans cette notation, le premier indice ( $i$ ) indique la direction de la force et le deuxième indice ( $j$ ) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force.

On appelle les contraintes normales, les composantes  $\sigma_{ii}$ , parce qu'elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox, Oy ou Oz. En outre, les  $\sigma_{ij}$  sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

Si l'on reste en dessous de la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Alors le tenseur des déformations d'un cristal peut être reliés au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke).

La loi de Hooke établit que la déformation  $\varepsilon_j$  est directement proportionnelle à la contrainte  $\sigma_i$ . La constante de proportionnalité présente les modules d'élasticité  $C_{ij}$ . Cette loi est donnée par la relation suivante [83] :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (4.2)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix}$$

Les  $C_{ij}$  représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui est réduit maintenant à une matrice 6x6, possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique) : La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie cubique, il n'y a que trois éléments indépendants non nuls :  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$ .

La matrice C s'écrit dans ce cas :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques.

Dans le but de comprendre la stabilité mécanique et la transition de phase nous avons étudié les constantes élastiques à pression ambiante pour les composés étudiés YX (X=N, P, As et Sb) tel que le système cubique est caractérisé par trois modules d'élasticité indépendantes :  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$ .

La constante  $C_{11}$  est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte

appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (élasticité de la longueur).

$C_{44}$  représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme). Le  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le  $C_{11}$  nous donnent le module de compression B par l'équation :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}.$$

Le module de compression est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume).

Le tableau (4.3) présente nos résultats de calcul des modules d'élasticité  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$ , le module de compression B du composés YX (X=N, P, As et Sb) dans la phase B1 en comparaison avec les calculs de A. Bouhemadou. La différence entre les résultats peut être attribuée aux pseudopotentiels utilisé (ultra soft) due aux ondes planes. Les valeurs obtenues des constantes élastiques satisfaisant les critères de stabilité mécanique [84, 85] :  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$  et  $3B > 0$ .

On définit le facteur d'anisotropie A, le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement  $C_{44}$  et  $C_s$ . Aussi l'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure.

La constante de cisaillement  $C_s$  dans le cas isotrope, est donnée par la relation suivante :

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (4.3)$$

Le facteur d'anisotropie est donné pour un système cubique par la relation :

$$Z = A = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.4)$$

Si le facteur d'anisotropie égal à 1 indique une isotropie parfaite,  $C_{44} = C_s$ . Si  $A < 1$  le cristal est plus dur dans les directions  $\langle 100 \rangle$ , autre, si  $A > 1$  il est plus dur dans les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ .

En plus, il y a des grandeurs liées avec les constantes élastiques ; le module de Young (E), coefficient de Poisson ( $\nu$ ).

#### 4.4. LES PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES

---

TAB. 4.3: Les constantes élastiques  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$  et les modules de compression  $B$  en (GPa) pour YX (X=N, P, As et Sb)

|          | Nos résultats | Autres   | Expt. |
|----------|---------------|----------|-------|
| YN       |               |          |       |
| $C_{11}$ | 277,656       | 314 [15] | -     |
| $C_{12}$ | 81,003        | 83 [15]  | -     |
| $C_{44}$ | 127,512       | 126 [15] | -     |
| $B$      | 146,554       | 160 [15] | -     |
| YP       |               |          |       |
| $C_{11}$ | 179,195       | 199 [15] | -     |
| $C_{12}$ | 32,853        | 28 [15]  | -     |
| $C_{44}$ | 52,011        | 47 [15]  | -     |
| $B$      | 81,623        | 86 [15]  | -     |
| YAs      |               |          |       |
| $C_{11}$ | 157,731       | 183 [15] | -     |
| $C_{12}$ | 28,355        | 23 [15]  | -     |
| $C_{44}$ | 43,869        | 39 [15]  | -     |
| $B$      | 71,480        | 76 [15]  | -     |
| YSb      |               |          |       |
| $C_{11}$ | 129,411       | 151 [15] | -     |
| $C_{12}$ | 20,457        | 21 [15]  | -     |
| $C_{44}$ | 27,864        | 24 [15]  | -     |
| $B$      | 56,775        | 64 [15]  | -     |

Elles sont calculées à partir les relations suivantes :

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (4.5)$$

$$v = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (4.6)$$

Le tableau (4.4) montre nos résultats des grandeurs  $C_s$ , A, E et  $\nu$  dans la phase stable B1

TAB. 4.4: La constante de cisaillement ( $C_s$ ), le facteur d'anisotropie (A), le module de Young (E), coefficient de Poisson ( $\nu$ ) dans la structure NaCl des composés YX.

|             | $C_s$  | A      | E       | $\nu$  |
|-------------|--------|--------|---------|--------|
| YN          | 98,32  | 1,299  | 241,067 | 0,225  |
| Autres [15] | 122    | 1,0909 | 291     | 0,1966 |
| [17]        | 94     | 0.867  | 247     | 0.244  |
| YP          | 73,171 | 0,710  | 169,015 | 0,154  |
| Autres [15] | 60     | 0,5433 | 146     | 0,2137 |
| [17]        | 53     | 0.770  | 147     | 0.227  |
| YAs         | 64,688 | 0,678  | 149,089 | 0,152  |
| Autres [15] | 52     | 0,4875 | 127     | 0,2214 |
| [17]        | 47     | 0.711  | 137     | 0.218  |
| YSb         | 54,477 | 0,511  | 123,84  | 0,136  |
| Autres [15] | 34     | 0,3692 | 91      | 0,2628 |
| [17]        | 35     | 0.67   | 104     | 0.200  |

avec d'autres calcul. Les valeurs sont en bon accord avec celle calculé par d'autres calcul ab initio.

## 4.5 Les propriétés dynamiques

L'énergie d'une vibration du réseau ou onde élastique est quantifiée, le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé **phonon**, les spectres des phonons sont calculés par la méthode de la réponse linéaire dans le cadre de la DFT. Les vibrations du réseau dans les semiconducteurs sont décrites par la réponse à une distorsion de la cellule élémentaire, cette distorsion est obtenue par les déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre qui correspondent à l'état fondamental.

### 4.5.1 Les spectres des phonons

S'il y a  $N$  atomes dans la maille élémentaire. On a  $3N$  branches selon la relation de dispersion des phonons, trois de ces branches sont acoustiques, et le reste ( $3N-3$ ) sont des branches optiques. Donc, il y a deux types de phonons : *acoustique* et *optique*.

#### Les branches acoustiques

Les branches acoustiques correspondent aux ondes sonores dans le réseau, Les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA) et le dernier est longitudinale (LA), leurs dispersions est maximal au point  $\Gamma$  et relativement plate aux limites de la zone de Brillouin. Les branches acoustiques correspondent à la vibration du centre de masse de la maille.

Les phonons TA ont des petites énergies en comparaison avec les phonons LA, c'est à dire que les phonons TA se propagent avec des petites vitesses par rapport aux phonons LA.

#### Les branches optiques

Elles sont appelés *optiques* parce que dans les cristaux ioniques, leurs fréquences propres sont dans la gamme optique, ils sont aussi excitable par les ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge), ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les branches optiques correspondent au mouvement de vibration à l'intérieur de la maille. Les phonons optiques de type longitudinal et transversal sont souvent écrits de manière abrégée LO et TO respectivement.

Pour les matériaux étudiés, chaque composé possède trois (03) branches optiques, une est transversal (TO) et (02) sont longitudinaux (LO).

Les énergies des phonons (TO) sont plus petites que celles des phonons (LO), les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, et la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.



Les figures (4.4) et (4.5) montrent les spectres de phonon et les densité d'états de phonon des composés YX(X=N, P, As et Sb) dans les deux structures B1 et B2 respectivement. Pour les matériaux étudiés, il y a deux atomes pour chaque cellule unitaire cubique primitive dans les deux structures et six modes de phonons. Dans la limite de nos connaissances, il n'y a pas de données expérimentales sur le spectre de phonons pour ces matériaux YX. Cependant, certaines études théoriques pour les composés YP et YAS ont été réalisées par F. Soyalp et S. Ugur [86] et pour YN et YP par S. Azziz et al [19] en utilisant d'autres méthodes ab initio. Les spectres de dispersion des phonons et la densité d'états (totales et partielles) pour YX dans les structures B1 et B2 (à pression nulle et à des pressions différentes) sont présentés sur la Fig. (4.4) et la Fig. (4.5).

Pour la structure B1 tous les modes de phonons ont des fréquences positives à pression nulle indiquant la stabilité dynamique de ces composés. Cependant, les fréquences des modes acoustiques diminuent avec la pression indiquant que la structure tends vers une structure instable au pression supérieure à la pression de transition, certaines valeurs numériques au point de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L sont présenté dans le tableau (4.5), ainsi que les données théoriques disponibles calculées par d'autres méthodes. La petite différence entre nos résultats et l'autre obtenu par Azzi et Al [19], en utilisant les pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt [87], sont fait remarquer, cette difference peut être dû à l'énergie cutt-off inférieure utilisée dans notre méthode par rapport à la méthode des pseudopotentiels ultradoux.

TAB. 4.5: Les fréquences des phonons (en  $cm^{-1}$ ) calculée aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L dans la structure NaCl des composés YX.

|                                | TO( $\Gamma$ ) | LO( $\Gamma$ ) | TA(X)   | LA(X)   | TO(X)   | LO(X)   | TA(L)   | LA(L)   | TO(L)   | LO(L)   |
|--------------------------------|----------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| YN                             | 282.587        | 301,607        | 171.976 | 225.413 | 360.085 | 484.002 | 139.447 | 299.203 | 373.037 | 547.673 |
| ultrasoft pseudopotentiel [19] | 175            | 503            | 159     | 222     | 300     | 447     | 133     | 300     | 378     | 554     |
| YP                             | 244.615        | 260,626        | 113.063 | 145.322 | 251.557 | 278.860 | 130.650 | 213.862 | 240.155 | 302.559 |
| Autres [86]                    | 235.69         | 250.69         | 116.54  | 149.72  | 246.41  | 277.90  |         |         |         |         |
| ultrasoft pseudopotentiel [19] | 225            | 299            | 114     | 147     | 267     | 280     | 130     | 215     | 246     | 306     |
| YAs                            | 177.79         | 218.362        | 89.768  | 116.024 | 177.685 | 188.908 | 122.254 | 148.467 | 183.880 | 199.363 |
| Autres [86]                    | 175.33         |                |         |         |         |         |         |         |         |         |
| YSb                            | 156.935        | 180.264        | 60.443  | 72.305  | 155.894 | 161.923 | 110.739 | 115.235 | 132.459 | 172.871 |

Les branches acoustiques et optiques sont séparés par une bande interdite, cette bande

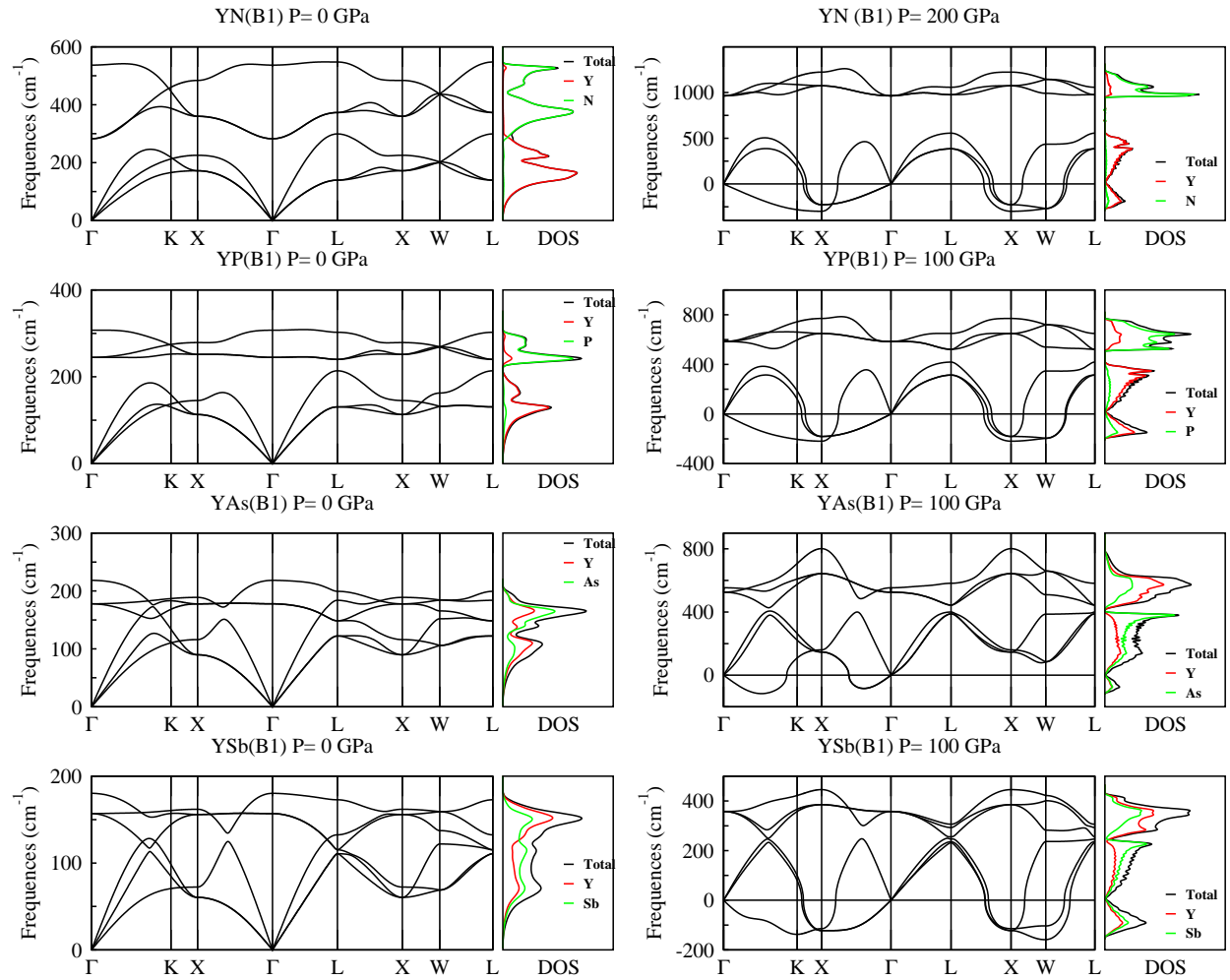


FIG. 4.4: Calcul des spectres des phonons et la densité d'états des composés YX (X=N, P, As et Sb) dans la structure B1 en plusieurs pressions.

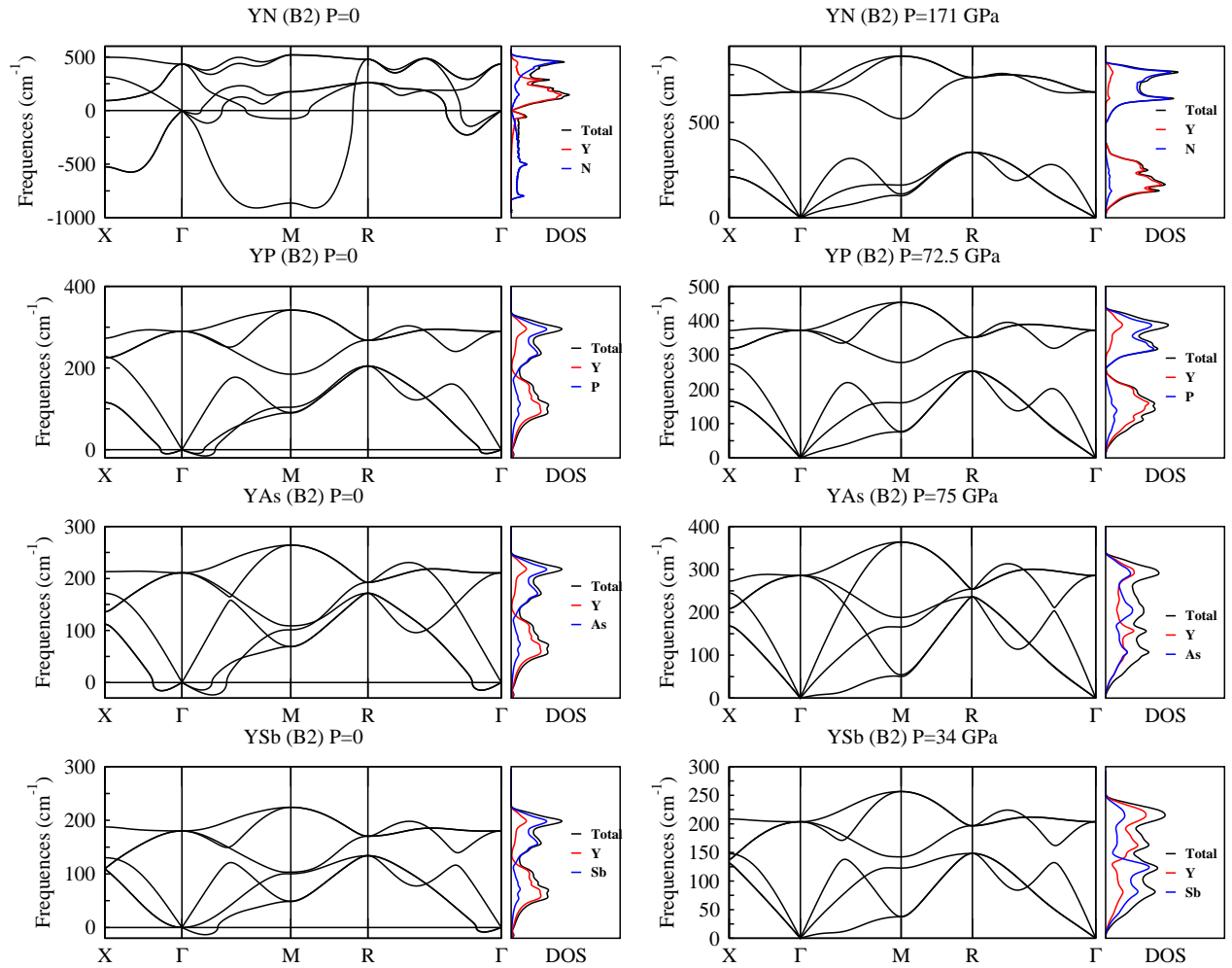


FIG. 4.5: Calcul des spectres des phonons et la densité d'états des composés YX ( $X=N, P, As$  et  $Sb$ ) dans la structure B2 en plusieurs pressions.

de gap de YP est d'environ  $16.011 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que d'autre résultat est de  $15 \text{ cm}^{-1}$  [86]. Pour YN la bande interdite est environ  $19,02 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'y a pas une bande claire entre les branches acoustiques et optiques pour les composés YAs et YSb parce que la différence de masse entre Y-As et Y-Sb est petite.

Pour la structure B2, les modes de phonons ont des fréquences imaginaires autour du point M c'est à dire les fréquences imaginaires sont représentés en tant que des valeurs négatives sur cette figure. Ceci indique que cette phase est dynamiquement instable à cette pression. Tous les modes de phonons, pour la structure B2, augmente avec l'augmentation des pressions, et ils ont des fréquences positives à la pression de transition. Ceci indique que cette structure est dynamiquement stable à des pressions supérieures à  $P_t$ .

## 4.6 Les propriétés thermodynamiques

Le calcul du DOS du phonon est utilisé pour évaluer les propriétés thermodynamiques des composés YX(X=N, P, As et Sb).

Les figures (4.6) montrent la variation de module de compression dans les deux phases B1 et B2 pour les composés YX(X=N, P, As et Sb), il est clair que le module de compression total diminue en fonction de la température et augmente avec la pression.

### La contribution de phonon à l'entropie

L'entropie mesure le désordre, c'est à dire l'augmentation de l'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système.

Les figures (4.8) montrent l'entropie des composés YX(X=N, P, As et Sb), quand la température augmente l'entropie augmente aussi, donc les composés passent d'un état ordonné à un état désordonné (l'agitation moléculaire augmente).

### La contribution de phonon à la capacité calorifique

La capacité calorifique d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Par définition c'est la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température, cela permet de calculer l'accroissement d'énergie interne pour chaque élévation de température.

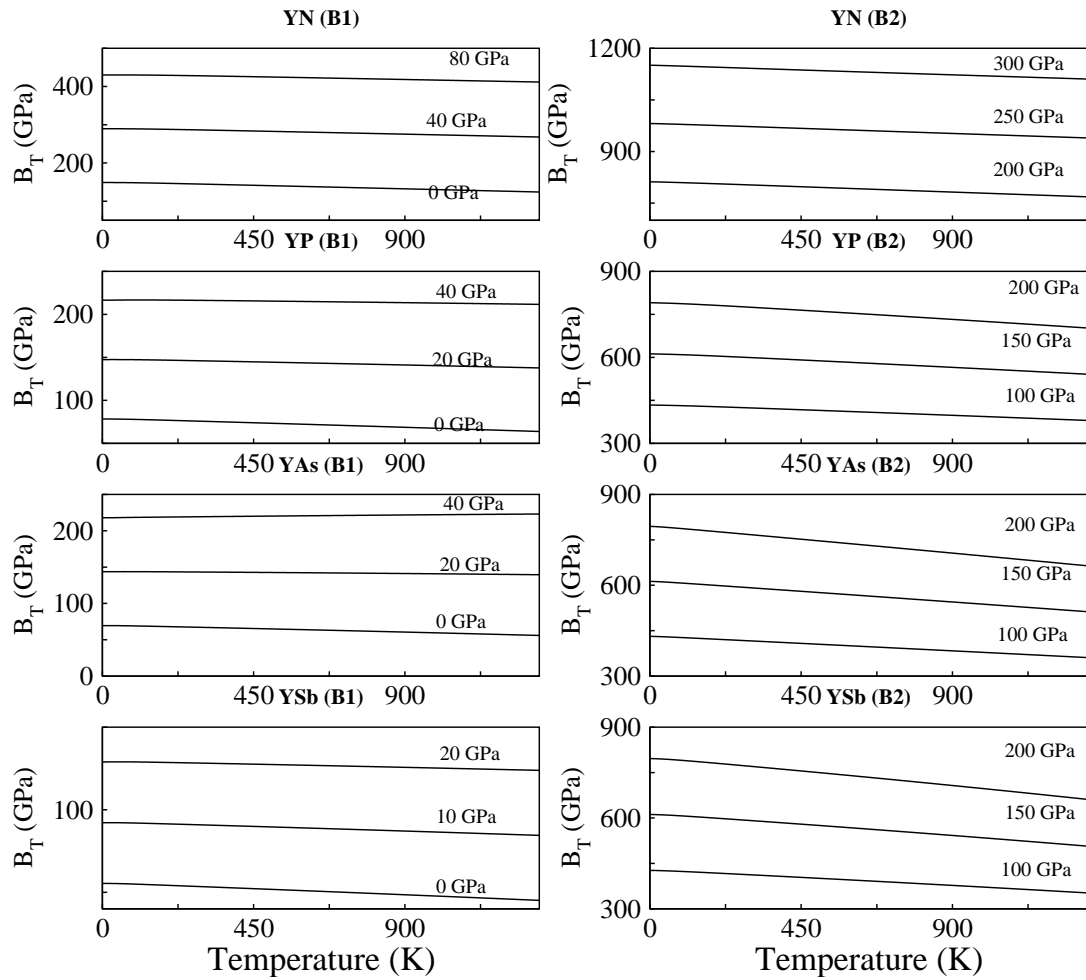


FIG. 4.6: Le module de compression en fonction de la température pour  $YX$  ( $X=N, P, As$  et  $Sb$ ).

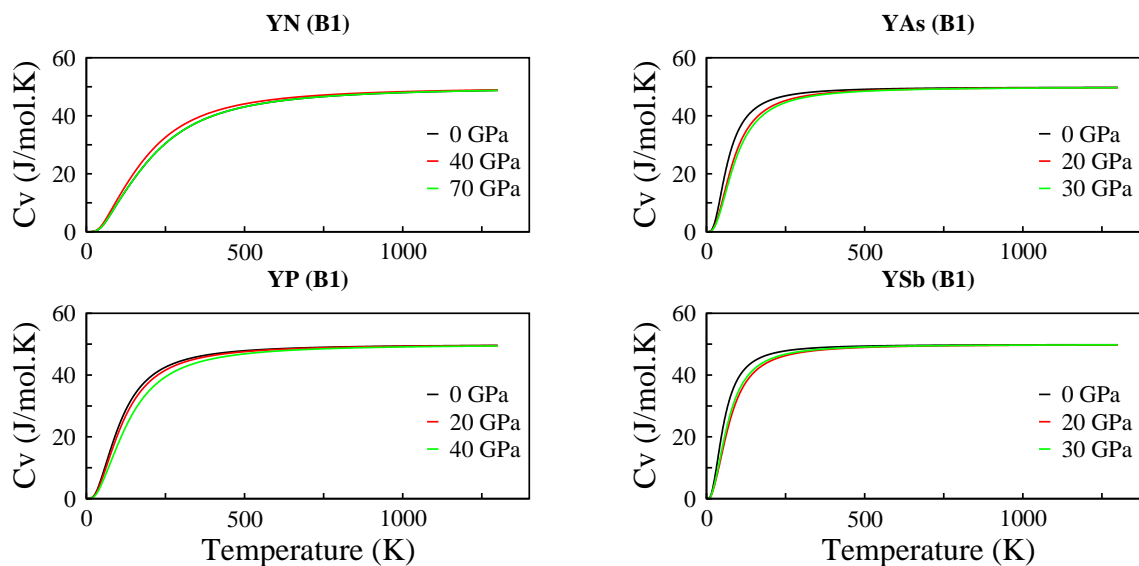


FIG. 4.7: La capacité calorifique en fonction de la température pour  $YX$  ( $X=N, P, As$  et  $Sb$ ).

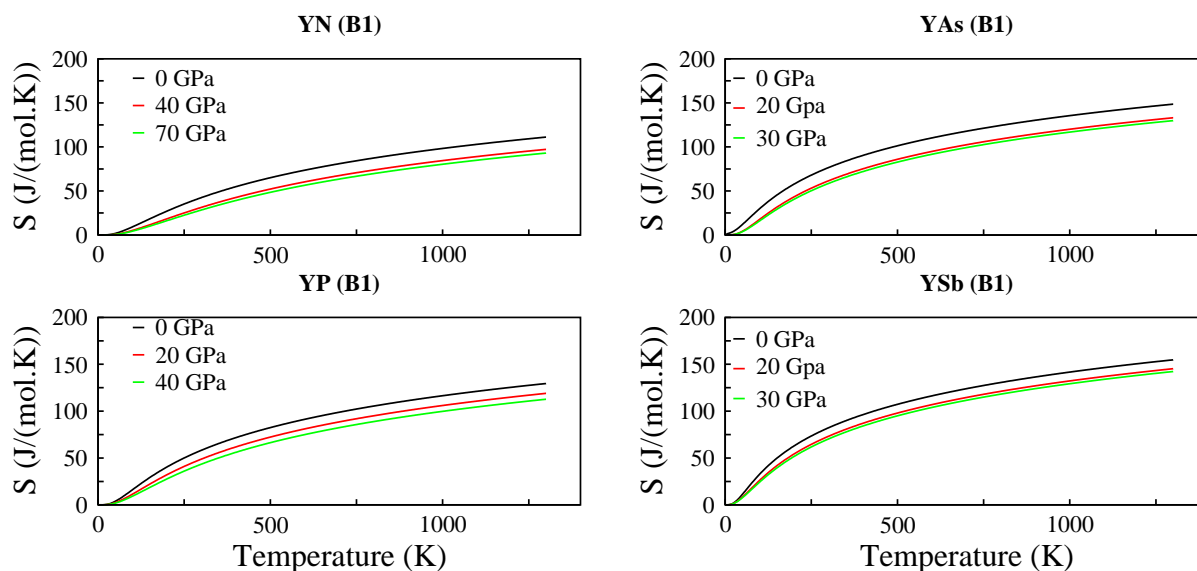


FIG. 4.8: L'entropie en fonction de la température pour  $YX$  ( $X=N, P, As$  et  $Sb$ ).

#### 4.6. LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

---

Les figures (4.7) montrent la capacité calorifique des composés YX(X=N, P, As et Sb), on remarque qu'à basse température la contribution des phonons à la capacité calorifique est proportionnelle à  $T^3$ , en outre à haute température la contribution des phonons à la capacité calorifique tend vers une valeur constante qui s'appelle constant Dulong-Petit et cette valeur est d'environ 49.86 J/mol K (6R) ou R est la constante du gaz parfait(R = 8.31451 J/mol) .

Les tableaux (4.6 et 4.7) résumant quelque valeurs numériques pour l'entropie S et la capacité calorifique  $C_v$  à température T=200, 600, 800 et 1100 K et pour plusieurs pressions qui montre l'interprétation précédente.

TAB. 4.6: Valeur de l'entropie  $S$  à differente pression en (J/(mol-c.K)) pour les composés YX(X=N, P, As et Sb) dans la structure B1

| composé | Pression | T=200 K       | T=600 K       | T=800 K       | T=1100 K      |
|---------|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| YN      | 0GPa     | 2.7103455E+01 | 7.3581108E+01 | 8.7386079E+01 | 1.0293581E+02 |
|         | 40GPa    | 1.8361860E+01 | 6.0336058E+01 | 7.3760215E+01 | 8.9068811E+01 |
|         | 70GPa    | 1.6238579E+01 | 5.6464882E+01 | 6.9717107E+01 | 8.4914850E+01 |
| YP      | 0GPa     | 4.0433791E+01 | 9.1305320E+01 | 1.0542582E+02 | 1.2117165E+02 |
|         | 20GPa    | 3.2154993E+01 | 8.1059028E+01 | 9.5050569E+01 | 1.1071703E+02 |
|         | 40GPa    | 2.7681168E+01 | 7.4987172E+01 | 8.8866044E+01 | 1.0446266E+02 |
| YAs     | 0GPa     | 5.7782625E+01 | 1.1022472E+02 | 1.2444059E+02 | 1.4024473E+02 |
|         | 20GPa    | 4.3312118E+01 | 9.4862682E+01 | 1.0902634E+02 | 1.2479866E+02 |
|         | 30GPa    | 4.0587957E+01 | 9.1659222E+01 | 1.0579329E+02 | 1.2154750E+02 |
| YSb     | 0GPa     | 6.2934692E+01 | 1.1630591E+02 | 1.3057707E+02 | 1.4641493E+02 |
|         | 20GPa    | 5.4336494E+01 | 1.0693718E+02 | 1.2116335E+02 | 1.3697380E+02 |
|         | 30GPa    | 5.1683092E+01 | 1.0396191E+02 | 1.1816887E+02 | 1.3396761E+02 |

TAB. 4.7: Valeur de la capacité calorifique  $C_v$  à differente pression en (J/(mol-c.K)) pour les composés YX(X=N, P, As et Sb) dans la structure B1

| composé | Pression | T=200 K       | T=600 K       | T=800 K       | T=1100 K      |
|---------|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| YN      | 0GPa     | 3.3966197E+01 | 4.7415177E+01 | 4.8465959E+01 | 4.9858166E+01 |
|         | 40GPa    | 2.7265796E+01 | 4.5721563E+01 | 4.7459433E+01 | 4.9857392E+01 |
|         | 70GPa    | 2.5046099E+01 | 4.4965441E+01 | 4.6999935E+01 | 4.9856432E+01 |
| YP      | 0GPa     | 4.1601925E+01 | 4.8834681E+01 | 4.9290398E+01 | 4.9859874E+01 |
|         | 20GPa    | 3.7882765E+01 | 4.8251062E+01 | 4.8955448E+01 | 4.9855529E+01 |
|         | 40GPa    | 3.5073208E+01 | 4.7743398E+01 | 4.8661519E+01 | 4.9852299E+01 |
| YAs     | 0GPa     | 4.4801733E+01 | 4.9268214E+01 | 4.9537055E+01 | 4.9858245E+01 |
|         | 20GPa    | 4.2922051E+01 | 4.9030378E+01 | 4.9402287E+01 | 4.9856644E+01 |
|         | 30GPa    | 4.1962163E+01 | 4.8896015E+01 | 4.9325712E+01 | 4.9854819E+01 |
| YSb     | 0GPa     | 4.6730353E+01 | 4.9519798E+01 | 4.9679853E+01 | 4.9857189E+01 |
|         | 20GPa    | 4.5101757E+01 | 4.9314837E+01 | 4.9563758E+01 | 4.9854524E+01 |
|         | 30GPa    | 4.4435541E+01 | 4.9227451E+01 | 4.9514144E+01 | 4.9852133E+01 |



# Conclusion

Le travail de cette thèse est une étude *ab initio* sur les propriétés physiques de la famille des composés pnictides yttrium. Les composés pnictides yttrium sont cristallisés en deux structures, dans les conditions ambiantes on a la phase B1 (NaCl) et sous pression on a la phase B2 (CsCl). L'étude théorique est effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW).

Les composés pnictides yttrium YX (X=N, P, As et Sb) devenue le sujet d'étude de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux à cause de leurs propriétés intéressantes. Pour ajouter d'autres propriétés physiques à celle obtenus par d'autre chercheur on a effectué une étude sur les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamique avec la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW) en utilisant le code ABINIT.

Les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et leurs dérivées sont obtenus à l'aide de l'équation de Murnaghan après avoir la minimisation de l'énergie totale en fonction de volume et choisir le constant de réseau optimal. Les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres données expérimentales et théoriques. Le calcul de l'enthalpie en fonction des pressions donne la transition de phase au point que les enthalpies pour les deux phases sont égales et les valeurs sont semblables à d'autres résultats théoriques (en utilisant d'autres méthodes de calcul) et expérimentales.

Les constantes élastiques sont calculées et satisfaisant les critères de la stabilité mécaniques. L'étude des propriétés dynamiques est effectuée à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide d'un calcul auto-cohérent de la

fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions. Les spectres de phonon et les densités d'états de phonon des composés YX (X=N, P, As et Sb) dans les deux structures B1 et B2 montre dans la phase B1 que les fréquences sont positif indique la stabilité de cette structure et devenir instable dans les pressions supérieurs à la pression de transition. En outre dans la phase B2 les modes des fréquences sont négatif indique l'instabilité de cette structure et devenir stable dans les pressions supérieurs à la pression de transition. Les valeurs des fréquences sont très proche à celle calculer par d'autre méthode utilise la méthode des pseudopotentiels ultradoux.

Le calcul du DOS du phonon est utilisé pour évaluer les propriétés thermodynamiques des composés YX(X=N, P, As et Sb) dans la phase NaCl. Le module de compression diminue avec la température à pression différentes, quand la température augmente l'entropie augmente aussi. À basse température la contribution des phonons à la capacité calorifique est proportionnelle à T, en outre à haute température la contribution des phonons à la capacité calorifique tend vers une valeur constante qui s'appelle constant Dulong Petit et cette valeur est environ 49.86 J/mol K ( $6R$ ) ou R est le constant de gaz parfait( $R = 8.31451$  J/mol).

# Bibliographie

- [1] D. J. Singh, plane waves, pseudopotentials and the lapw method, Klumer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London (1994).
- [2] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, H. Liu, Solid State Commun, **149**, 996 (2009).
- [3] X. Bai, M.E. Kordesch, Appl. Surf. Sci. **499**, 175-176 (2001).
- [4] M. Shoaib, G. Murtaza, R. Khenata, M. Farooq, Roshan Ali, Computational Materials Science, **79**, 239-246 (2013).
- [5] H. F. FRANZEN and A. V. HARIHARAN, J. Chem. Thermodynamics, **12**, 975-984 (1980).
- [6] S. Duman, S. Bag.c., H.M. Tutuncu, G. Ug.ur, G.P. Srivastava, Diamond Relat. Mater. **15** (2006) 1175.
- [7] L. Mancera, J. A. Rodriguez, Takeuchi, J. Phys : Condens. Mat. **15**, 2625 (2003).
- [8] N. Takeuchi, Phys. Rev B, **66**, 153405 (2002) .
- [9] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A. J. Freeman, Phys. Rev B **63**, 155106 (2001).
- [10] W. De. La Cruz, J. A. Diaz, L. Manncera, N. Takeuchi, G. Soto, J. Phys. Chem. Solids, **64**, 2273 (2003).
- [11] D. Singh, Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in : K. Schwarz (Ed.), WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [13] P. R. Hernandez, A. Munoz, Int. J. Quant. Chem. **101**, 770 (2005).

- [14] B. Amrani, F. El Haj Hassan, *Comput. Mat. Sci* **39**, 563-568 (2007).
- [15] A. Bouhemadou, *Comput. Mat. Sci* **43**, 1112-1116 (2008).
- [16] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005) .
- [17] Archana Singh, Vipul Srivastava, Mahendra Aynyas, Sankar P.Sanyal, *Physica. B.* **404**,1852-1857(2009).
- [18] J. Hayashi, I. Shirovani, K. Hirano, N. Ishimatsu, T. Kikegawa, *Solid State Commun*, **125**, 543 (2003).
- [19] S. Azzi, A. Zaoui, H. Boublenza, I.S. Messaoudi, M. Ferhat, *Journal of Alloys and Compounds*, **588**, 133-137 (2014).
- [20] P.D. De Cicco and F. A. Johnson. *Proc. R. Soc. London Ser. A.* **310**, 111 (1969).
- [21] R. Pick. M. H. Cohen and R. M. Martin. *Phys.Rev B.***1.** 910 (1970).
- [22] S. Baroni, S. Gianozzi, *J. Phys. Mod*, **73** 515 (2001).
- [23] P. Giannozzi, S. de Geroncoli, P. Pavone et S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [24] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Holt-Saunders (1981).
- [25] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*, Ed Dunod (1983).
- [26] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Material*, 3rd edition, Springer Verlag Berlin Heidelberg, New york (1996).
- [27] Brent Fultz, *Progress in Materials Science.* **55**, 247-352 (2010).
- [28] Changyol. Lee, Xavier. Gonze. *Phys. Rev. B.* **51**, 8610 (1995).
- [29] C. Lee, X. Gonze, *Phys. Rev. B* **51**, 8610, (1995).
- [30] T. Amriou, thèse de Magister : étude de premiers principe de la structure électronique dans la serie des matériaux de transition :Nbc, NbN et Nbo, université de Sidi-Bel Abbes (2000).
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [32] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).

- [33] D. R. Hartree. Proc ; Cambridge philos. Soc, **24 :89** (1928).
- [34] V. Fock. Z. phys, **61 :126** (1930).
- [35] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [36] L. H. Thomas, Proc. Cambridge philos. soc, **23 :542** (1928).
- [37] E. Fermi. Z. phys, **48 :73** (1928).
- [38] PA. M. Dirac. Proc. Cambridge philos. Soc, **26 :376** (1930).
- [39] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [40] S. Goedecker, Phys. Rev. B, **47**,9881 (1993).
- [41] D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C, **10**,3107 (1977).
- [42] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [43] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Can. J. Phys **58**, 1200 (1980).
- [44] J. P. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
- [45] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **15**, 5049 (1977).
- [46] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, " calculated electronic properties of metals ", pergamon, New York (1978).
- [47] S. Lundqvist, and N. H. March, " Theory of the inhomogenous electron gas ", Plenum, New York, (1983).
- [48] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics, **38**, 135 (1984).
- [49] R. M. Dreizler and J. Provincia, " density functional methods in physics " Plenum, New York, (1985).
- [50] R. G. Parr and W. Yang, " Density functional theory of atoms and molecules " Oxford University Press, New York, (1989).
- [51] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B, **18**, 2701 (1978).
- [52] T. Takeda, J. Phys. F, **9**, 815 (1979).
- [53] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J.Phys. B, **9**, 2971 (1976).

- [54] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Superlattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [55] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B*, **43**, 7231 (1991).
- [56] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [57] V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett*, **27**, 811 (1970).
- [58] W. Shaw and W. A. Harrison. *Phys. Rev.* **163** (1967).
- [59] Ali. Zaoui, These de Doctorat :étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs de type  $A^N B^{8-N}$  et leurs alliages. Université de Metz (1999).
- [60] A. Barry Kunz, *Phys. Rev.***175**, 1147, (1968).
- [61] Jsepcal laway, *Phys. Rev.* **97**, 933 (1995).
- [62] E. Fermi, *Nuovo cimento*, **11**, 157 (1934).
- [63] J. C. Philips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [64] D. R. Hamman, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [65] L. Klienman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [66] D. Vandebilt, *Phys. Rev.* **41**, 7892 (1990).
- [67] K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* **43**, 6796 (1991).
- [68] K. Laasonen, A. pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vandebilt, *Phys. Rev. B* **47**, 10142 (1993).
- [69] N. Trouillier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [70] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan, *Comput. Mater. Sci.*, **25**, 478-492 (2002).
- [71] X. Gonze, B. Amadond, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamannm, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard,

- S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onidab, Y. Pouillon, T. Rangela, G.M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerahd, and J.W. Zwanziger, *Comput. Phys. Commun* **180**, 2582-2615 (2009).
- [72] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan, A Brief Introduction to the ABINIT Software Package, *Z. Kristal* **220**, 558-562 (2005).
- [73] W. E. Pickett, *Comput. Phys. Rev.* **9**, 115 (1989).
- [74] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3896 (1996).
- [75] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [76] X. Gonze, *Phys. Rev. A*, **52**, 1086 (1995).
- [77] X. Gonze, *Phys. Rev. A*, **52**, 1096 (1995).
- [78] X. Gonze, C. Lee, *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [79] X. Gonze, *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
- [80] Wenhui Xue, You Yu, Yuna Zhao, HuiLei Han, Tao Gao. *Computational Materials Science*, **45**, 1025-1030 (2009).
- [81] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [82] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Phys. Lett. A* **362**, 476 (2007) .
- [83] J. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*, Edition Dunod, Paris (1961).
- [84] P. Baranek, J. Shamps, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 2601.
- [85] K. M. Rabe and J. D. Joannopolos , *Phys, Rev.* Vol 32 N 4, (1985).
- [86] F. Soyalp, S. Ugur, *J. Phys. Chem. Sol* **69**, 791-798 (2008).
- [87] D. Vanderblit, Optimally Smooth Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. B*, **32**, 8412 (1985).

# Publication

**First-Principles Calculations of the Dynamical and Thermodynamic Properties of Yttrium Compounds YX (X = N, P, As and Sb).**

Chaouche Yassine and Benkhedir Mohammed Loutfi.

Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Volume 37, Number 3, 336-344 (2016).