



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

Université Echahid Echeikh Larbi Tébessi Tébessa, Algerie Faculté des Sciences

Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

THESE DE DOCTORAT

Doctorat de 3ème cycle en

Physique des matériaux

Présenté par

Ahd Louafi

ÉTUDE AB INITIO DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALLIAGES $YP_{1-x}Sb_x$

Date : .../.../...

Membres du jury

Président	BENKHEDIR Mohammed Loufi. Prof	Université de Tébessa (Echahid Cheikh Larbi Tebessi)
Superviseur	CHAOUCHE Yassine. MCA	Université de Tébessa (Echahid Cheikh Larbi Tebessi)
Examinatrice	SERDOUK Fadila. MCA	Université de Tébessa (Echahid Cheikh Larbi Tebessi)
Examineur	AZZOUZI Fayçal. Prof	Université de Souk Ahras (Mohamed Cherif Messaadia)
Examineur	BOUGUERRA Abdesselam. MCA	Université de Souk Ahras (Mohamed Cherif Messaadia)

2023/2024



Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique

Dédicaces

À ma chère famille, a ma future belle fille sousi mes amis et Mes
professeurs,

Votre soutien a été ma boussole tout au long de cette aventure
éducative. Merci d'avoir été mes piliers, mes motivateurs. Ce
diplôme est autant le vôtre que le mien. En avant vers de
nouveaux défis, main dans la main.

Avec gratitude,

Ahd louafi

Remerciements

Avant tout, je voudrais remercier Allah, le puissant, qui m'a donné le courage et la patience nécessaires pour terminer cette thèse.

Mon travail de thèse a été réalisé dans un laboratoire de physique appliquée et théorique sous la direction de mon directeur de thèse, Mr. CHAOUCHE Yassine. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et pour avoir géré mon travail de thèse avec patience.

Je tiens à remercier Mr. BENKHEDIR Mohammed Loutfi, professeur à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi -Tebessa qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

De plus, je remercie les membres du jury : Mme. SERDOUK Fadila MCA à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi -Tebessan, Mr. Azzouzi Fayçal, professeur à l'université Mohamed Cherif Messaadia -Souk Ahras, et Mr. Bouguerra Abdesselam, MCA à l'université Mohamed Cherif Messaadia- Souk Ahras qui mon fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.

Résumé

Un calcul de premiers principes Ab-initio est utilisé dans ce travail pour étudier les alliages $YP_{1-x}Sb_x$, nous présentons une prédiction théorique des propriétés structurales, élastiques, dynamiques et thermiques des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité DFT comprise dans le package ABINIT et le programme Gibbs2. Les calculs sont réalisés avec la méthode des pseudopotentiels générés en GGA, où (x) est la concentration de Sb modifiée entre 0 et 1 ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) dans l'approximation généralisée du gradient. Tout d'abord, l'effet de l'ajout de la composition Sb sur le paramètre de réseau est étudié et comparé à la loi de Vegard. Nous avons étudié les critères mécaniques de stabilité par les coefficients d'élasticité. Grâce à la théorie de vibration de réseau dite la réponse linéaire, nous avons calculé les modes de fréquence pour les différents points de haute symétrie avec l'ajout de la concentration de Sb. Les charges effectives de Born et les deux constantes diélectriques ; statique et électronique avec la concentration de Sb sont évalués. De plus, la stabilité thermodynamique des alliages considérés a été étudiée selon l'approche quasi harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs2, en calculant les grandeurs suivantes : la capacité calorifique à volume constante et à pression constante, l'entropie, la température de Debye et la dilatation thermique des alliages $YP_{1-x}Sb_x$. Les résultats constituent nos premières prédictions théoriques.

Abstract

A Calculation of First Principles Ab-initio is used in this work to study $YP_{1-x}Sb_x$ alloys, we present a theoretical prediction of the structural, elastic, dynamic and thermal properties of $YP_{1-x}Sb_x$ alloys using the density functional theory DFT included in the ABINIT package and the Gibbs2 program. The calculations are made using the GGA-generated pseudo-potentials method, where (x) is the concentration of Sb modified between 0 and 1 ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) in the generalized approximation of the gradient. First, the effect of adding the composition Sb on the lattice parameter is studied and compared to the Vegard law. We studied mechanical stability criteria by elasticity coefficients. Using the lattice vibration theory called the linear response, we calculated the frequency modes for the different high symmetry points with the addition of the concentration of Sb. The Born effective charges and the two dielectric ; static and electronic constant with the concentration of Sb are evaluated. In addition, the thermodynamic stability of the alloys was studied according to Debye's Quasi-Harmonic approximation implemented in the Gibbs2 code, calculating the following quantities : constant volume and constant pressure of heat capacity, entropy, Debye temperature and thermal dilation of alloys $YP_{1-x}Sb_x$. The results are our first theoretical predictions.

ملخص

تم استخدام حسابات المبدأ الأول (ab-initio) في هذا العمل لدراسة المركب $(YP_{1-x}Sb_x)$ لقد قمنا بتقديم دراسة نظرية للخصائص البنيوية، المرونية، الديناميكية و الحرارية لسبائك $(YP_{1-x}Sb_x)$ وذلك بنظرية الكثافة الوظيفية DFT المدمجة ببرنامج Abinit و برنامج Gibbs2 . تم اجراء الحسابات بواسطة تقريب التدرج المعمم GGA عند تراكيز مختلفة للعنصر Sb الذي يتغير من 0 الى 1 ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). قمنا بدراسة معاملات الثبات الميكانيكي من خلال معاملات المرونة C_{ij} . باستخدام نظرية اهتزاز الشبكة التي تسمى الإستجابة الخطية، قمنا بحساب أوضاع التردد لنقاط التناظر العالية المختلفة مع إضافة تركيز Sb . وكذا تقييم شحنة Born الفعالة وكل من ثابتي العزل الكهربائي الستاتيكي و الإلكتروني مع تغيير التركيز في العنصر Sb. بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة الثبات الديناميكي الحراري للسبائك وفقاً لنموذج ديبيي شبه التوافقي المطبق في كود Gibbs2، وحساب الكميات التالية : عند ثبوت الحجم و الضغط للسعة الحرارية، الإنتروبي، درجة حرارة ديبيي والتمدد الحراري لسبائك $YP_{1-x}Sb_x$. تمثل هاذم النتائج توقعاتنا النظرية الأولى .

Table des matières

Introduction générale	1
1 La Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT)	5
1.1 L'équation de Schrödinger.	6
1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.	7
1.1.2 L'approximation de Hartree.	8
1.1.3 L'approximation de Hartree-fock.	9
1.2 DFT (Théorie Fonctionnelle de Densité).	11
1.2.1 Les propositions de Hohenberg et Kohn.	11
1.2.2 Les équations de Kohn-Sham.	13
1.2.3 Résolution des équations de K-S.	13
1.2.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation.	16
2 Les méthodes de calcul	18
2.1 Introduction :	19
2.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW).	19
2.2.1 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).	21
2.2.2 Méthode Des Ondes Plane Augmentée Linéarisée à potentiel total (FP-LAPW).	22
2.2.3 Les Ondes Planes (PW : Plane Waves).	23
2.3 Les méthodes du Pseudopotentiel.	23
2.4 Les types de Pseudo-potentiel.	25
2.4.1 Le pseudopotentiel à norme conservée.	26
2.4.2 Le pseudopotentiel de Troulliers Martines (TM)	27
2.4.3 Le pseudopotentiel de Vanderbilt (Ultra-soft).	29

2.4.4	Pseudopotentiel de Hartwigzen-Geodecker-Hutter (HGH).	30
2.5	Code de calcul Abinit	31
3	Résultats obtenus.	32
3.1	Introduction	33
3.2	Détails des calculs :	34
3.3	Les propriétés structurales	34
3.3.1	Réseau cristallin (Les réseaux de Bravais)	34
3.3.2	Configuration électronique	35
3.3.3	Structure Chlorure de Sodium NaCl (B_1)	37
3.3.4	Structure chlorure de césium CsCl (B_2)	38
3.3.5	Structure cristalline des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	39
3.4	Les propriétés élastique	46
3.5	Les propriétés dynamiques.	49
3.6	Les propriétés diélectriques et la charge effective de Born	54
3.7	Les propriétés thermiques	58
3.7.1	Volume et module de compressibilité	58
3.7.2	La capacité calorifique C_v et C_p	60
3.7.3	Température de Debye θ_D	64
3.7.4	Entropie S.	66
3.7.5	Le coefficient d'expansion thermique α	67
3.8	Conclusion générale.	69
	Conclusion générale	71
	Bibliographie	71

Table des figures

1.1	La processus itératif auto-cohérente de la résolution des équations KS . . .	15
2.1	Potentielle Muffin-tin	21
2.2	Un pseudo-potentiel et une pseudo-fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exact.	25
3.1	Les composants des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ dans le tableau périodique.	37
3.2	La structure NaCl.	38
3.3	La structure CsCl.	39
3.4	Structure cristalline des alliages $YP_{0.75}Sb_{0.25}$	40
3.5	Structure cristalline des alliages $YP_{0.5}Sb_{0.5}$	41
3.6	Les résultats de la constante de réseaux (a) en fonction de la composition (x) en comparaison par la loi de Vegard.	43
3.7	Une comparaison entre le module de compressibilité volumique selon les variations de la composition (x) avec la prédiction de LCD.	44
3.8	Les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) dans la structure B1.	47
3.9	Courbes de dispersion des phonons aux points de symétrie élevés des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	52
3.10	Les fréquences du phonon pour le point de haute symétrie " L " des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	53
3.11	Les fréquences du phonon pour le point de haute symétrie " X " des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	53
3.12	Les fréquences du phonon pour le point de haute symétrie " Γ " des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	54
3.13	La charge effective de Born des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de (x). . .	57

3.14	les constantes diélectriques des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la composition (x).	57
3.15	Variation du volume des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la température et des concentrations Sb.	59
3.16	Variation du module "B" en fonction de "T" et de la concentration de atomes de Sb des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	60
3.17	La capacité thermique Cv des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la température et la concentration de Sb.	62
3.18	La capacité thermique Cv des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ est influencée par la pression et la concentration de Sb.	63
3.19	La capacité thermique C_p des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la pression et la concentration de Sb.	64
3.20	Variation de θ_D par rapport à la température et à la concentration Sb pour les alliages $YP_{1-x}Sb_x$	65
3.21	Les variations de température de Debay θ_D par rapport à la pression et à la concentration Sb pour les alliages $YP_{1-x}Sb_x$	66
3.22	Variation de l'entropie S en fonction de la température et la concentration Sb des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	67
3.23	Présentation du coefficient de dilatation thermique des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en variante la température et la concentration x.	68

Liste des tableaux

3.1	Constant de maille $a(\text{\AA})$, module de compression B (GPa) et sa première dérivée B' (GPa) des alliages $YP_{1-x}Sb_x$	42
3.2	Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des alliages d'Yttrium $YP_{1-x}Sb_x$ dans la structure B1.	48
3.3	Fréquences des phonons (cm^{-1}) des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ avec une concentration x modifiée entre 0 et 1 par pas de 0,25.	51
3.4	Résumé des valeurs de la charge effective de Born Z^* constantes diélectriques électroniques et statiques.	56

Liste des abréviations et des symboles

Abbreviations et symboles

ϕ	La fonction d'onde du système.
Ψ	La fonction d'onde stationnaire.
φ	La fonction temporelle.
H	L'Hamiltonien du système.
E	L'énergie totale du système.
\hbar	Constante de Plank.
r_i	Le vecteur de position des électrons.
m_e	La masse d'électron.
M_α	La masse de noyau.
R_α	Le vecteur de position des noyaux.
Ω_i	l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen.
ψ_e	La fonction d'onde électronique.
E_i	L'énergie de chaque électron.
ρ_r	La densité électronique.
V_{ext}	Le potentiel externe.
φ_Z	La fonction d'onde des ions.
H_i	L'hamiltonien de chaque électron.

$F(\rho)$	La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.
E_{KH}	L'énergie de Kohn-Sham.
V_H	Le potentiel de Hartree.
E_{XC}	L'énergie d'échange et corrélation.
E_{XC}^{LDA}	L'énergie d'échange et de corrélation, a l'approximation LDA du system.
E_{XC}^{GGA}	L'énergie d'échange et de corrélation, a l'approximation GGA .
ε_{xc}	La densité d'énergie d'échange et de corrélation.
Ω	Le volume de la cellule élémentaire.
$V(r)$	Potentiel Muffin-Tin(MT).
r_{MT}	Le rayon de la sphère (MT).
$C_{G,Alm}$	Coefficients de développement.
$Y_{l,m}$	L'Harmoniques sphériques.
E_l	L'énergie de linéarisation.
$R_{n,l}$	La partie radiale de la fonction d'onde.
k	Le vecteur d'onde.
r_c	Le Rayon de coupure.
Ψ_{PS}	Pseudofonction.
Γ	La fonction gamma.
E_0	L'énergie totale au volume d'équilibre.
a	Le paramètre du réseau.
B	Le module de compressibilité.
B'	La dérivée de le module de compressibilité.
C_{ij}	les constantes élastiques.
Γ, \mathbf{X} et \mathbf{L}	Le points de haute symétrie.
Z^*	La charge effective de Born.
ε_0 et ε_∞	les constantes diélectriques statiques et électroniques.

C_v et C_p	La capacité calorifique.
Θ_D	La température Debye.
S	Entropy.
α	Le coefficient d'expansion thermique.

Introduction générale

La science des matériaux et la physique de la matière condensée occupent un rôle crucial dans l'évolution technologique contemporaine. Ces domaines d'étude explorent les propriétés physiques de la matière condensée en utilisant des théories avancées et modernes. La science des matériaux se concentre sur la préparation et la caractérisation de divers types et structures de matériaux. Les experts dans ce domaine cherchent en permanence des matériaux novateurs pour répondre aux demandes croissantes des applications technologiques. Ces disciplines représentent des domaines de recherche scientifique, tant sur le gain théorique que sur le plan expérimental, qui sont dynamiques et en constante évolution.

En effet, avant de sélectionner et d'employer un matériau pour une application technologique spécifique, il est essentiel de vérifier que ses propriétés sont appropriées pour les utilisations envisagées. Ainsi, une compréhension approfondie et précise des caractéristiques physiques et chimiques du matériau, obtenue grâce à des approches expérimentales et théoriques, est nécessaire pour évaluer les possibilités de les intégrer dans des applications technologiques.

Pour appréhender les diverses propriétés physiques des matériaux (théoriques, expérimentales et simulation), ces derniers peuvent être étudiés selon plusieurs approches. Les méthodes théoriques reposent sur la résolution d'équations, les méthodes expérimentales s'appuient sur la disponibilité visuelle des matériaux et les méthodes de simulation dépendent de programmes informatiques, en plus de nécessiter la connaissance de certaines constantes physiques spécifiques aux matériaux sous investigation. Les simulations sont actuellement considérées comme l'une des méthodes les plus modernes et répandues, offrant la possibilité de caractériser les propriétés des matériaux avant leur soumission à des expériences réelles.

Les atomes Yttrium (Y), Phosphore (P) et Antimoine (Sb) sont des éléments chimiques différents, chacun avec ses propres propriétés et caractéristiques. L'yttrium, un métal de transition rare, est fréquemment employé dans divers domaines technologiques, tels que l'électronique et l'optique. Il est également important dans l'industrie des matériaux et est parfois utilisé dans les alliages pour améliorer certaines propriétés. Le phosphore, en outre, est un composant non métallique nécessaire à la vie. Il est utilisé dans l'industrie

des engrais, a des applications importantes en chimie et en métallurgie, et l'antimoine est un métalloïde aux propriétés métalliques et non métalliques, en plus de ses rôles biologiques. Il est principalement utilisé dans les alliages, les batteries et les composés optoélectroniques. Chacun des trois composants, avec sa propre histoire et sa propre utilité, montre la diversité des composants chimiques et leur importance dans divers branches scientifiques et technologiques.

Des recherches théoriques et expérimentales ont été menées sur les propriétés physiques des composés binaires YP et YSb. en utilisant la méthode FP-LAPW. A. Bouhemadou a étudié les caractéristiques structurales, les transitions de phase, et les propriétés élastiques des composés YN, YP, YAS et YSb sous différentes pressions, en se basant sur le logiciel CASTEP [1] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en adoptant l'approche des ondes planes avec les pseudo-potentiels PP-PW, et en employant la méthode d'approximation gradient généralisé (GGA). Archana Singh et ses collègues [2] ont déterminé les propriétés structurales, les transitions de phase, et les propriétés élastiques des composés YX (X= N, P, As et Sb) sous l'influence de la pression et dans le volet expérimental, Hayashi et ses collaborateurs [3] ont caractérisé les propriétés structurales et la transition de phase du composé YSb sous pression en utilisant la diffraction des rayons X .De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées sur ces composés binaires[4–6].

Cette thèse se focalise sur le calcul de la variation des propriétés structurales, élastiques et dynamiques en fonction de la concentration (x) des alliages $YP_{1-x}Sb_x$, avec la concentration variée entre 0 et 1, avec un intervalle de 0,25. La structure NaCl a été choisie, étant la phase stable des composés binaires YP et YSb à température ambiante. Nous étudions les paramètres structurales, élastiques et dynamiques des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ en utilisant l'Approximation du Cristal Virtuel (VCA), en fonction de la concentration de Sb [7].

Ce manuscrit expose les calculs de premiers principes effectués à l'aide du package ABINIT et du programme Gibbs2, fournissant les propriétés thermiques des alliages $YP_{1-x}Sb_x$: capacité thermique, entropie, température de Debye, dilatation thermique, et leurs dépendances vis-à-vis à la concentration Sb, de la température, et des pressions.

La suite de cette thèse est organisée comme suit : le premier chapitre pour la théorie fonctionnelle de la densité, le deuxième pour les méthodes de calcul, le troisième pour nos résultats et interprétations, et enfin une conclusion générale.

CHAPITRE 1

La Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT)

1.1 L'équation de Schrödinger.

Il y a trois composants principaux dans un atome : les protons, les électrons et les neutrons. Une force nucléaire relie les protons et les neutrons, qui forment le noyau.

Un groupe des noyaux avec des structures distinctes forme un solide, donc pour N atomes, nous avons un problème de $N + ZN$ molécules dans un état d'interaction électromagnétique. Alors, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{T}_Z + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-Z} + \hat{V}_e + \hat{V}_Z \quad (1.1.1)$$

L'hamiltonien écrit de la manière détaillée suivante si nous remplaçons chaque côté par son équivalent mathématique.

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\vec{R}_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mathbf{i}} \frac{\nabla_{\vec{r}_{\mathbf{i}}}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{i},\alpha} \frac{e^2 Z_{\mathbf{i}}}{|\vec{r}_{\mathbf{i}} - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_{\mathbf{i}} - \vec{r}_{\mathbf{j}}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (1.1.2)$$

L'énergie cinétique du noyau et des électrons est exprimée par les deux premiers termes hamiltoniens, avec M_i , Z_i représentée la masse du noyau et le nombre atomique, m_e la masse d'un électron. R_i la position de noyaux, r_i la position des électrons. D'autres termes décrivent respectivement les interactions coulombiennes entre noyau-électron, électron-électron et noyau-noyau.

L'équation (1.1.1) [8] a été formulée de manière inductive par Schrödinger en 1926, peu de temps après le développement de la Mécanique des Matrices de Heisenberg en 1925 [9]. Cette équation aux dérivées partielles décrit comment la fonction d'onde d'un système quantique évolue au fil du temps.

$$\mathbf{H}\Phi = i\hbar \frac{\delta\Phi}{\delta\mathbf{t}} \quad (1.1.3)$$

L'indépendance de l'hamiltonien avec le temps nous amène à résoudre une équation stationnaire et la représentation de la fonction d'onde est formulée de la manière suivante :

$$\Phi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_i) \phi(\mathbf{t}) \quad (1.1.4)$$

avec

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = \mathbf{E}|\Psi\rangle \quad (1.1.5)$$

\hbar : Constante de Planck.

Φ : Fonction d'onde du système quantique.

$\hat{\mathbf{H}}$: L'opérateur hamiltonien.

$\phi(\mathbf{t})$: L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système.

$$\phi(\mathbf{t}) = e^{i\mathbf{E}\mathbf{t}/\hbar} \quad (1.1.6)$$

1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.

Les deux scientifiques physiciens Born Oppenheimer simplifie la mécanique quantique en expliquant les mouvements nucléaires et électroniques. Dans leur célèbre article de 1927 "Zur Quantentheorie der Molekeln" (Sur la théorie quantique des molécules) [10], les physiciens allemands Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé cette approche, cela suggère que les électrons se déplacent à une vitesse considérablement plus élevée lorsqu'ils traversent les noyaux. Si cette approximation permet une simplification du problème. La base de l'approximation (B-O) repose sur l'idée que les noyaux moléculaires sont significativement plus massifs que les électrons, induisant ainsi un mouvement beaucoup plus lent de ces derniers. Cette disparité de masse suggère que les noyaux peuvent être traités comme des particules immobiles par rapport aux électrons, et que la forme de l'énergie potentielle que les électrons ressentent peut-être considérés comme fixe pendant le mouvement des noyaux. Le calcul de la structure électronique n'est pas encore possible car on peut négliger l'énergie cinétique des noyaux par rapport à celle des électrons en 1^{ère} approximation. L'équation est maintenant :

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \psi_e(r_i, R_\alpha)\varphi_z(R_\alpha) \quad (1.1.7)$$

$\psi_e(r_i, R_\alpha)$: Fonction d'onde électronique.

$$\hat{\mathbf{H}}_e \psi_e = \mathbf{E}_e \psi_e \quad (1.1.8)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \sum_i^N \mathbf{H}_i \quad (1.1.9)$$

La somme des fonctions d'onde individuelles de chaque électron équivaut à la fonction d'onde totale, comme exprimé dans l'équation (1.1.8) et (1.1.9).

$$\mathbf{E}_e = \sum_i^N \mathbf{E}_i \quad (1.1.10)$$

L'équation (1.1.10) décrit l'énergie totale comme la somme des énergies de chaque électron.

$$\hat{\mathbf{H}}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{\mathbf{m}_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 \mathbf{Z}_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.1.11)$$

1.1.2 L'approximation de Hartree.

La méthode des électrons libres (Hartree) [11] repose sur l'idée que l'on peut estimer la fonction d'onde globale de tous les électrons du système en la considérant comme le résultat de la multiplication des fonctions d'onde individuelles de chaque électron libre.

$$\Psi_{\text{approche}} = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_n) \quad (1.1.12)$$

$$\Psi_{\text{approche}} = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.1.13)$$

Le potentiel d'interaction ($V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$) vu par un électron dépend des positions de tous les autres électrons. L'idée derrière l'approximation de Hartree est que ce potentiel d'interaction est remplacé par une fonction qui varie uniquement en fonction des positions individuelles de ses électrons. Cela supprime une grande partie de la complexité mathématique des problèmes physiques, ce qui rend les explications théoriques traitables.

$$\mathbf{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \longrightarrow \mathbf{V} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \mathbf{V}_i(\vec{r}_i) \quad (1.1.14)$$

★ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en considération.

Principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_\alpha \dots \mathbf{r}_\beta \dots \mathbf{r}_n) = -\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_\beta \dots \mathbf{r}_\alpha \dots \mathbf{r}_n) \quad (1.1.15)$$

L'interaction qui fait défaut dans l'approche de Hartree est celle de l'échange, qui traduit l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à la permutation de positions entre deux électrons, ainsi que l'impossibilité pour deux électrons de même spin de se rapprocher[12]

1.1.3 L'approximation de Hartree-fock.

En physique quantique, l'approche Hartree-Fock a été développée afin d'incorporer la considération du spin des électrons dans la résolution de l'équation (1.1.5). L'énergie moyenne des électrons est déterminée en minimisant l'hamiltonien à l'aide de la méthode des variations[13].

Elle En introduisant la fonction de spin dans la fonction d'onde, nous prenons en compte le principe naturel de Pauli. D'une manière générale, le principe de Pauli exige que les fonctions d'onde à plusieurs corps à l'échange de toutes les coordonnées de deux électrons soient antisymétriques. Ils ont montré que le principe de l'équation (1.1.15) est satisfait lorsque la représentation de la fonction d'onde s'exprime sous la forme du déterminant de Slater composé de N-fonctions.

$$\Psi_{\text{approche}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left\{ \begin{array}{cccccc} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{array} \right\} \quad (1.1.16)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: Il s'agit du coefficient de normalisation qui permet de rendre une distribution de probabilité intégrable à 1.

D'après l'approximation de Hartree-Fock qui postule que la fonction d'onde du système prend la forme montrée dans l'équation 1.1.16 et en suivant la procédure variationnelle, l'équation 1.1.12, l'Hamiltonien mono-électronique devient :

$$\mathbf{H}_i = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{e-e} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{ext}} \quad (1.1.17)$$

On peut renommer le terme V_{e-Z} qui avait précédemment une signification de potentiel interne du système en V_{ext} , car il est désormais un potentiel "externe" V_{ext} dû à la présence des noyaux stationnaires à l'extérieur du système. Cette modification permet de simplifier l'Hamiltonien à plusieurs corps.

L'Hamiltonien mono-électronique d'un électron i s'écrit comme.

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-e}(r_i) + V_{\text{ext}} \quad (1.1.18)$$

Il convient de souligner que cette expression pour l'Hamiltonien mono-électronique provient de l'approche de H-F, qui considère que les électrons évoluent indépendamment dans un champ moyen. Souvent, cette approximation est utilisée comme base pour des calculs plus complexes qui tiennent compte des interactions électroniques d'échange-corrélation.

1.2 DFT (Théorie Fonctionnelle de Densité).

Au cours de dernière décennie, la (DFT) a connu un développement rapide et une expansion significative. Cette croissance est due à des mises en oeuvre importantes qui ont rendu les approches DFT extrêmement précises et compétitives comparées aux techniques de fonction d'onde à plusieurs électrons les plus avancées, tout en présentant des coûts de calcul inférieurs. En combinant les approches DFT avec des ordinateurs modernes, il est maintenant possible d'effectuer des calculs précis pour des systèmes moléculaires en un temps raisonnable, ce qui permet des études plus réalistes dans les domaines de la physique et de la chimie. Les données DFT peuvent également être utilisées pour élaborer des champs de force classiques ou des modèles microcinétiques pour obtenir des données supplémentaires pertinentes et de mieux comprendre les effets de facteurs tels que la pression et la température sur les systèmes moléculaires étudiés [14]. La DFT repose sur les hypothèses de Thomas et Fermi [15] Après les étapes de base prises par Dirac, Gombas, Slater, Gaspar [16–19]. Après cela, chacun de Hohenberg et Kohn [20] et Kohn et Sham [21] fournissent une base solide pour la théorie [22].

le problème des N-corps est simplifié en se basant uniquement sur la densité électronique de préférence que sur toutes les fonctions monoélectroniques d'onde . [] Comme le montre l'équation 1.2.

Les travaux de Hohenberg et Kohn [20] ont cependant abouti à la proposition d'un formalisme quantique exact exprimé sous la forme de deux théorèmes.

★ La forme de l'énergie de l'état fondamental d'un mécanisme en interaction avec des polyélectrons assujetti à un potentiel extérieure $\mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ peut être exprimée de Conforment à ce qui suit :

En premier lieu, il est possible de réécrire l'équation (1.2.1) en remplaçant la densité électronique par la structure qui suit :

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{\mathbf{e}-\mathbf{e}}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.2.3)$$

Il est envisageable de combiner Les deux concepts qui décrivent l'énergie cinématique

des électrons et le potentiel pour créer une expression fonctionnelle de la densité des électrons ρ de H-K ($F_{\mathcal{HK}}[\rho(r)]$). La seule dépendance de cette fonctionnelle est la densité des électrons, pas le potentiel externe V_{ext} .

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = \int \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\cdot d\mathbf{r} + \mathbf{F}_{\mathcal{HK}}(\rho) \quad (1.2.4)$$

Où :

$$\mathbf{F}_{\mathcal{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.2.5)$$

$$\mathbf{F}_{\mathcal{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mathbf{E}_{\mathbf{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.2.6)$$

La première partie de l'équation (1.2.6) représente l'énergie cinématique d'un gaz d'électrons à rien d'interactions, et pour la deuxième partie, elle montre l'énergie de répulsion électrostatique des électrons.

$\mathbf{E}_{\mathbf{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$: l'énergie d'échange-corrélation.

Le seul élément inconnu dans cette situation est désormais l'expression d'échange-corrélation $\mathbf{E}_{\mathbf{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$, dont le calcul n'est pas simple.

Il existe une interrelation entre le potentiel $V_{ext}(r)$ et la densité $\rho(r)$.

★ La fonctionnelle $E[\rho_r]$ atteint son niveau minimum pour tout système multiélectronique lorsque la densité électronique ρ_r est en concordance avec l'état de base. L'énergie de cet état est alors égale à la valeur minimale de la fonctionnelle, \mathbf{E}_0 .

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}(\rho_0) = \mathbf{minE}(\rho) \quad (1.2.7)$$

Dans un système polarisé en spin, les caractéristique de cet état, de laquelle l'énergie totale peut être formulée en termes des deux densités de spins, à savoir la densité de spins up et spins down (\uparrow, \downarrow).

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)) \quad (1.2.8)$$

$$\frac{\delta \mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mathbf{0} \quad (1.2.9)$$

Il était nécessaire de trouver les deux termes inconnus de l'équation (1.2.5), $\mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})]$ et $\mathbf{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$. Toutefois, le théorème de (H-K) ne révèle aucune information sur la forme de $F_{\mathcal{HK}}[\rho]$.

1.2.2 Les équations de Kohn-Sham.

L'année 1965, Kohn et Sham [21, 25] ont suggéré la modélisation d'un système composé de N électrons interagissant avec un potentiel externe V_{ext} en utilisant un système supplémentaire de N électrons sans interaction qui évoluait vers un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode permet de reformuler le problème sous la forme d'équations distinctes, connues sous le nom d'équations de K-S :

L'équation de Kohn-Sham : la première exprime le potentiel effectif, qui constitue la totalité de chacun des potentiels $\mathbf{V}_{\mathbf{H}}$ de Hartree, potentiel d'interaction $\mathbf{V}_{\mathbf{XC}}$ d'échange-corrélation, et du potentiel externe $\mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r})$, et la seconde est l'équation de Schrödinger pour une seule particule, tandis que ce dernier exprime la densité électronique.

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{V}_{eff} = \mathbf{V}_{\mathbf{H}} + \mathbf{V}_{\mathbf{XC}} + \mathbf{V}_{ext} \\ \mathbf{H}_{\mathbf{KS}} \Psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \mathbf{V}_{eff} \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_i^{\mathbf{KS}} \Psi_i(\mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{array} \right. \quad (1.2.10)$$

$\mathbf{H}_{\mathbf{KS}}$: Hamiltonien de Système.

$\psi_i(\mathbf{r})$: Les fonctions d'ondes propres à une particule.

$\mathbf{E}_i^{\mathbf{KS}}$: Les énergies propres à une particule.

1.2.3 Résolution des équations de K-S.

Les valeurs et les fonctions propres qui correspondent aux équations de K-S (1.2.2) doivent être trouvées lors de la détermination des équations de K-S.

Les équations K-S sont résolues d'une façon auto-cohérente, ce qui signifie que les informations d'entrée sont mises à jour par la solution des équations et le processus est répété jusqu'à convergence.

La détermination de la densité électronique et de la distribution potentielle dans un matériau à l'aide des équations de Kohn-Shame implique un processus itératif. Cela commence par une estimation initiale des deux quantités, suivie de la résolution des équations de K-S pour chaque électron, en supposant qu'ils n'interagissent pas les uns avec les autres. La densité électronique résultante est ensuite employée pour mettre à jour le potentiel, qui est ensuite utilisé pour résoudre les équations de K-S. Ce cycle se répète jusqu'à ce que la densité électronique et le potentiel convergent vers une solution auto-cohérente, comme illustré dans le diagramme ci-dessous.

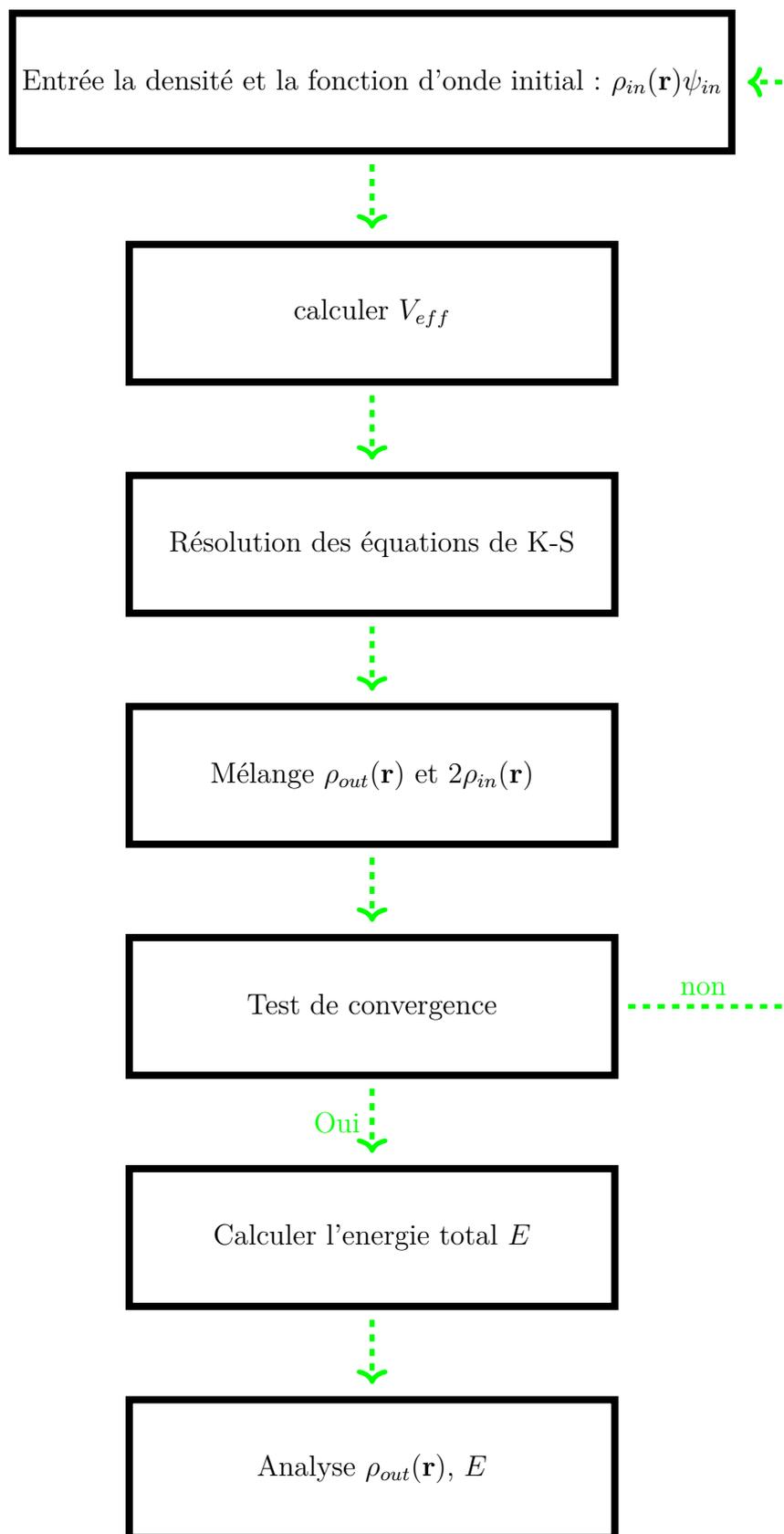


Figure 1.1 – La processus itératif auto-cohérente de la résolution des équations KS

1.2.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation.

La fonctionnelle d'échange-corrélation est utilisée dans la méthode de DFT pour compenser le manque d'informations sur les termes d'échange-corrélation. Cette approximation est élaborée pour déterminer la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de l'appliquer à différents systèmes. Les interactions entre les électrons entraînent trois types d'effets : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique[26].

La grossière estimation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation).

Une expression a été suggérée par K-S [21] en 1965 pour résoudre le problème de leur équation précédente. Le gaz d'électrons présentant une densité électronique non homogène a été divisé en parties de gaz avec une densité homogène, selon cette proposition. Il a été appelé l'approximation de densité locale (LDA). Dans un gaz d'électrons inhomogènes, l'énergie d'échange-corrélation d'un électron à une station r est équivalente à celle d'un gaz homogène ayant la même densité électronique que celle du point r au niveau local.

L'LDA implique la formulation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{XC}^{homo}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.2.11)$$

La fonction ϵ_{XC}^{homo} représente la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons ayant une densité $\rho(r)$.

Le concept d'échange et de corrélation est ainsi divisé en deux.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_C[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.2.12)$$

La grossière estimation du Gradient Généralisé (GGA).

Bien que si cela n'est pas systématique, l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) améliore souvent la description des liaisons, ce qui se traduit par de meilleurs résultats pour les liaisons faibles en termes d'énergies totales et de géométries plus précises. De

plus, par rapport à l'LDA, GGA prend majoritairement mieux en compte les variations de densité électronique.[27–29]

L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradients Approximation.) implique la formulation suivante :

$$\mathbf{E}_{\mathbf{XC}}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \mathbf{f}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla[\rho(\mathbf{r})|])\mathbf{d}^3\mathbf{r} \quad (1.2.13)$$

CHAPITRE 2

Les méthodes de calcul

2.1 Introduction :

La théorie précédemment évoquée offre une solution efficace pour les problèmes à multiples corps, mais la sélection appropriée d'une base de fonctions d'onde pour résoudre les équations de K-S est essentiel. Il est être différents processus pour résolution l'équation de Schrödinger, avec des différences dans l'utilisation du potentiel et des fonctions d'onde utilisées comme assise. À cet effet, il y a plusieurs méthodes de calcul dépend du potentiel utilisé.

En 1960, Phillips et Kleinman ont montré que dans de nombreux cas, l'approximation du pseudo-potentiel peut être justifiée en utilisant un potentiel effectif lié à l'exigence fondamentale du principe de Pauli. Ils ont démontré que le potentiel peut représenter cette exigence selon laquelle les états des électrons de valence doivent être orthogonaux aux états des du cœur en utilisant des bases d'ondes planes orthogonalisées (OPW)[30] pour les électrons dans les solides.

2.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW).

La méthode (APW), telle qu'elle a été initialement formulée par Slater [31, 32], consiste à élaborer une fonction d'essai au sein d'un ensemble de fonctions fondamentales qui varient en fonction de l'énergie, elle est fréquemment utilisée en physique des solides pour la modélisation du potentiel cristallin [33]. Elle postule que le cristal se compose d'une collection de sphères centrées sur les atomes, appelées "muffins tins", qui enferment les électrons. Les espaces entre les muffins tins sont considérés comme vides. Dans cette simplification, Deux types de fonctions caractérisent les fonctions d'onde dans cette simplification.

Les fonctions radiales φ_s , qui décrivent les électrons confinés à l'intérieur des muffins tins, sont obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger pour un potentiel sphérique, qui se présente comme une évaluation du potentiel créé par un atome dans un cristal. En fonction de la position et du type d'atome, ces fonctions ont des formes différentes pour chaque muffin tin.

Les ondes planes φ_I représentent le mouvement des électrons dans les zones interstitielles. Sont des fonctions planes qui décrivent les électrons se déplaçant dans les zones interstitielles entre les muffins tins. Ils sont calculés en utilisant l'expansion en série de Fourier des ondes planes.

$$\begin{cases} \varphi_I(r) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot r}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{iGr} & \text{pour } r > r_{MT} \\ \varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < r_{MT} \end{cases} \quad (2.2.1)$$

V(r) : Rappelé le potentiel Muffine-Tines.

La dernière relation décrit les fonctions d'onde dans une sphère. La variable r représente la position de la sphère dans les coordonnées polaires, le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouine (ZIB) par k, le vecteur de l'espace réciproque par G, le volume de cellule par Ω , et les facteurs d'expansion par A_{lm} and C_G .

Pour U_l représente la résolution numérique de la composante radiale de l'équation de Schrödinger en présence de l'énergie E_l .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (2.2.2)$$

Le potentiel est développée comme suit

$$\begin{cases} V(\vec{r}) = V(r) & \text{pour } r < r_{MT} \\ V(\vec{r}) = 0 & \text{pour } r > r_{MT} \end{cases} \quad (2.2.3)$$

Une fonction radiale qui disparaît à la limite des sphères et est orthogonale à tous les états propres du même hamiltonien est définie par cette équation. La somme des produits des fonctions radiales à différentes énergies est utilisée pour calculer le chevauchement de ces fonctions radiales.

Pour les enrgie E_1 et E_2 on obtient respectivement deux solutions radiales U_1 et U_2 .

$$[E_2 - E_1] r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (2.2.4)$$

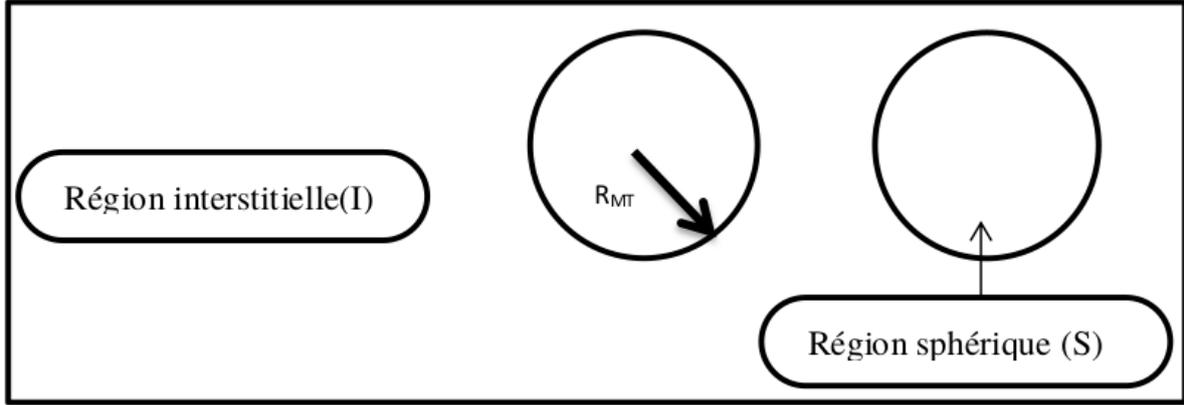


Figure 2.1 – Potentielle Muffin-tin

Les muffin-tins sont des régions sphériques autour des atomes dans un cristal. Les fonctions radiales φ_s ont des formes différentes pour chaque muffin tin, car le potentiel créé par un atome dépend de sa position et de son type.

2.2.1 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

La linéarisation d'Andersen a été la première tentative d'améliorer la dépendance énergétique des équations séculaires [34, 35]. La méthode LAPW représente une progression de la méthode APW. La partition de l'espace est comparable à l'approche de la méthode APW, mais il y a une amélioration pour les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT : ces fonctions sont obtenues comme une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivations par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, Cependant, l'énergie demeure fixe et les fonctions doivent satisfaire aux conditions suivantes :

$$\begin{cases} \varphi_I(r) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot r}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{iGr} & \text{pour } r > r_{MT} \\ \varphi_s(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < r_{MT} \end{cases} \quad (2.2.5)$$

$$\dot{U}_l^\alpha(r, E_l) = \frac{\partial U_l(r, E_l)}{\partial E_l} \quad (2.2.6)$$

Les fonctions radiales \dot{U}_l and U_l sont obtenues par intégration numérique sur un maillage radial à l'intérieur de chaque sphère, comme pour la base (APW) originale. Cependant,

le paramètre E_l du (LAPW) ne doit pas correspondre à la valeur propre de Kohn-Sham. Pourtant, il est plutôt limité à une valeur prévue.

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont calculés en appliquant les conditions de continuité entre la zone sphérique (S) et la zone interstitielle (I). Le coefficient B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l^\alpha(r, E_l)$, ils sont partagés la même nature que A_{lm} .

Les coefficients B_{lm} représentent la dérivée énergétique

L'expression suivante a exprimé ces coefficients :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.2.7)$$

La fonction Bessel d'ordre 'l' est représentée par J_l .

Par conséquent, la méthode des ondes planes augmentés linéarisés (LAPW) est étroitement liée au choix d' E_i . Cette méthode fournit une base satisfaisamment adaptable pour exprimer de manière précise les fonctions d'onde propres avec des énergies propres proches de l'énergie de linéarisation, qui peuvent être maintenues constantes.

2.2.2 Méthode Des Ondes Plane Augmentée Linéarisée à potentiel total (FP-LAPW).

La méthode de onde plane augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW for Full potential linear plane waves.) induit une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une erreur sur les énergies de bande de l'ordre de $(E - E_l)^4$, contrairement à la méthode APW qui reproduit très fidèlement les fonctions d'onde.

La continuité des fonctions d'ondes à la surface des sphères Muffines-Tins est assurée par la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel total [36].

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y(lm) & \text{pour } r < r_{MT} \\ \sum_K V(K) e^{iKr} & \text{pour } r > r_{MT} \end{cases} \quad (2.2.8)$$

De la même manière, la densité de charge est développée de la manière suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & \text{pour } r > r_{MT} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < r_{MT} \end{cases} \quad (2.2.9)$$

2.2.3 Les Ondes Planes (PW : Plane Waves).

Au sein d'un contexte fréquent, une alternative existe pour dériver les fonctions d'ondes multi-électroniques. Selon la théorie de Bloch, dans le cas où l'hamiltonien du système est formulé de la manière suivante :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.2.10)$$

La répétition périodique du réseau direct :

$$\Psi_i(r + R) = e^{ikr} \Psi_i(r) \quad (2.2.11)$$

En se référant à l'équation de kohen-Sham, qui donne plus de détails sur le système hamiltonien, l'équation 1.2.10, La fonction $\Psi_i(\vec{r})$ peut être représentée par [37].

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{i\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2.12)$$

$e^{i\vec{k}\vec{r}}$ est une O-P multipliée par la fonction $U_{i\vec{k}}(\vec{r})$ représenté par l'équation suivante.

$$U_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.2.13)$$

$i\vec{k}$ est le vecteur d'onde de l'indice de bande i .

2.3 Les méthodes du Pseudopotentiel.

La méthode orthogonalisées (OPW : Onde Plane Orthogonale) [30]. L'approche pseudo-potentielle a été créée en recourant à une base constituée d'ondes planes orthogonalisées aux états centraux inférieurs pour étendre les fonctions d'onde de valence.

Selon la méthode du pseudo-potentiels, les électrons de valence interagissent avec le potentiel produit via le noyau et les électrons de coeur.

Le but est d'explorer le système formé de noyaux et d'électrons, afin de calculer E_{xc} . Il existe deux catégories d'électrons : les électrons de coeur et les électrons de valence. Les orbitales de coeur sont les moins fortes en énergie, proches du noyau, très peu réagissant à la milieu et ne sont pas impliqués dans les liaisons chimiques. De plus, les ondes planes sont difficiles à représenter, en raison du fait qu'elles ont habituellement de fortes oscillations dans les environs des noyaux. Les orbitales de valence, en revanche, sont peu localisées et s'étendent ainsi loin du noyau. Les propriétés physico-chimiques sont déterminées par elles au premier ordre.

En éliminant les états du coeur, Fermi [38] a introduit l'idée de simplifier les calculs de la structure électronique. Un pseudo-potentiel réel remplacera les effets des électrons du coeur. Par conséquent, le système considéré ne se compose plus simplement du noyau et des électrons, mais plutôt de l'ensemble [noyau + électrons du coeur] + électrons de valence, qui peuvent être représentés comme des "ions" avec des électrons de valence. Ainsi, l'objectif est de substituer le potentiel entre les électrons et les noyaux par un potentiel plus faible qui prend en considération les électrons du coeur qui blindent le noyau.

Les pseudo-potentiels sont des potentiels qui mènent pour une configuration électronique de source de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure ces fonctions d'ondes propres appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

La limite de la région du coeur est définie par le rayon appelé r_c . À mesure que ce rayon augmente, les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel deviennent plus réguliers[39].

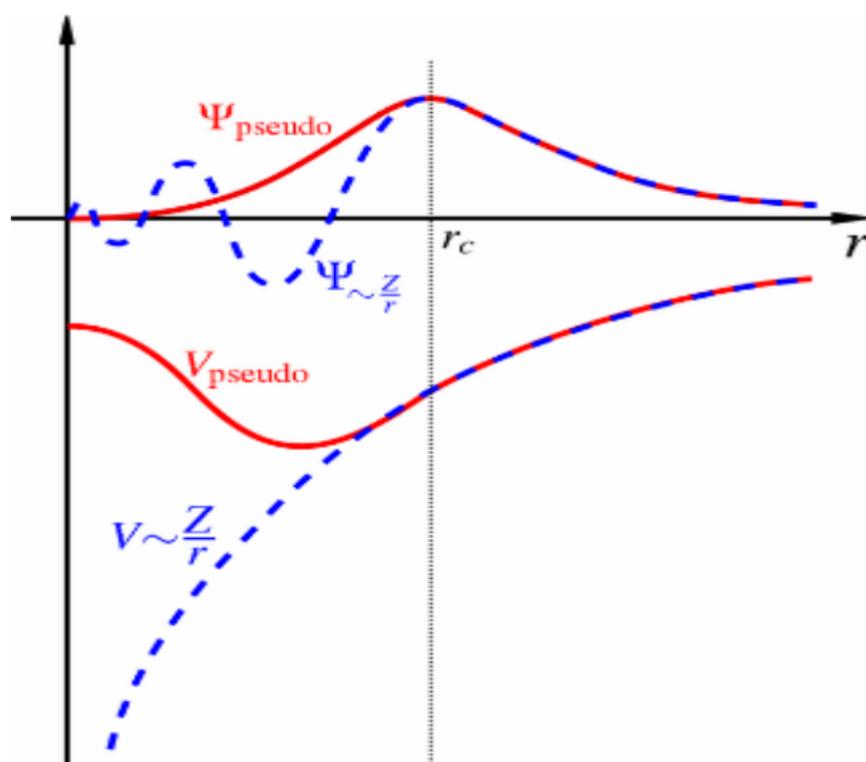


Figure 2.2 – Un pseudo-potential et une pseudo-fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exact.

2.4 Les types de Pseudo-potential.

Il y a quatre catégories principales des pseudo-potentials, chacun avec ses propres points forts et points faibles :

- Les Pseudo-potentials à norme conservé sont les plus fréquents. Ils simplifient les calculs en maintenant la norme des fonctions d'onde. Cependant, pour les systèmes avec de nombreuses interactions, ils peuvent être moins précis.
- Les pseudo-potentials ultra-lisses sont plus précis que les pseudo-potentials conservés dans la norme. Cependant, pour les générer, ils nécessitent plus de calculs.
- Les pseudo-potentials "dual-space Gaussia" n sont une combinaison de pseudo-potentials ultra-lisses et à norme conservés. Ils sont moins coûteux que les pseudo-potentials ultra-lisses, mais plus précis que les pseudo-potentials à norme conservée.

- Pseudo-potentiels projetés PAW ne sont pas conformes à la norme des fonctions d'onde. Cependant, ils sont plus précis que les pseudo-potentiels normaux pour les systèmes interconnectés.

2.4.1 Le pseudopotentiel à norme conservée.

En physique quantique des matériaux, les pseudo-potentiels sont des outils importants. Ils permettent une description approximative des interactions électroniques, ce qui réduit le coût des calculs.

Trois nombres quantiques représentent chaque état distinct de l'équation de Schrödinger atomique, respectivement (mln). La représentation de la fonction d'onde est exprimée de la manière suivante :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l,m}(r)Y_{n,l,m}(\theta, \phi) \quad (2.4.1)$$

Les conditions suivantes sont remplies par les pseudo-potentiels avec norme conservée : Les valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) sont égales pour une configuration spécifique, Au-delà du rayon de coupur sélectionné, r , les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales. La fonction d'onde pseudo ne présente aucun nœud. Pour chaque état de valence, les intégrales de densité de charge réelles et pseudo concordent. Pour $r > r_c$, les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelles et pseudo, ainsi que leurs premières dérivées par rapport à l'énergie, doivent être équivalentes.

- $\varepsilon_{n,l}^{PS} = \varepsilon_{n,l}^{AE}$
- $R_{n,l}^{PS}(r) = R_{n,l}^{AE}(r)$ pour $r > r_c$
- $\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr$

La pseudofonction d'onde est utilisée en vue de déterminer le pseudopotentiel filtré par les électrons de valence $V_{PS}^{scr,l}$. Cette détermination se fait par inversion de l'équation de Schrödinger radiale.

$$V_{sc,l}^{PS}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (2.4.2)$$

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (2.4.3)$$

Chaque élément de le moment angulaire de la fonction d'onde percevra une variation de potentiel distincte dans la région de coeur. Habituellement, on exprime le pseudopotentiel ionique en le décomposant en une composante locale (qui dépend uniquement de (r)) et une composante non locale qui tient compte de la dépendance en (r) . La forme semi-locale du pseudopotentiel est souvent représentée comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(r) \hat{P}_l \quad (2.4.4)$$

Le potentiel local $V_{ion,local}^{PS}(r)$ est caractérisé comme étant la portion locale du pseudopotentiel ionique, dépendant exclusivement de la distance radiale . Simultanément, le potentiel non local $V_{nonlocal,l}^{PS}(r)$ est dédié à la composante particulière du moment angulaire , tenant compte de sa dépendance. La projection du composé liée de la moment angulaires s'effectue à travers l'utilisation de l'opérateur \hat{P}_l (Projection la $l^{ième}$ composante de moment angulaire). Dans l'ensemble, ces caractéristiques délimitent la structure du pseudo-potentiel, faisant clairement la distinction entre la contribution locale et non locale, tout en mettant en évidence la projection associée à la composante de moment angulaire.

En règle générale, $V_{ion,l}^{PS}(r)$ est considéré comme un emplacement potentiel. Le pseudopotentiel qui devrait prendre la place de $V_{ext}(r)$ dans les équations de Kohen-Sham est ce pseudopotentiel ionique [40].

$$V_{nonlocal,l}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}(r) \quad (2.4.5)$$

2.4.2 Le pseudopotentiel de Troulliers Martines (TM)

Troulliers et Martins [41] ont suggéré une méthode pour engendrer des pseudo-potentieles. Ils prolongent la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur du r_c avec une fonction analytique qui se implique comme une puissance de (r) pour les petites (r) . Cette fonction n'a pas de nœuds, ce qui garantit la conservation de la norme de la pseudo-fonctions d'onde.

Dans la région du coeur, les pseudo-fonctions d'onde ont la forme suivante pour chaque moment orbital l :

$$R_l^{ps} = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{pour } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{pour } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.4.6)$$

Une fonction à une variable r est représentée par une expression mathématique appelée polynôme $p(r)$. Il est composé d'une somme de éléments, où tout terme est le produit d'un coefficient numérique et d'une puissance de r .

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 \dots \quad (2.4.7)$$

Pour calculer les coefficients ' C_n ' du polynôme $p(r)$ doit répondre à la stipulation de conservation du norme dans la region du coeur.

$$\int_{r \leq r_c} (R_l^{ps})^2 dr = \int_{r \leq r_c} (R_l)^2 dr \quad (2.4.8)$$

* À pseudo-fonction d'onde continuité et les quatre premières dérivées de celles-ci de r_c .

$$p(r_c) = \ln \left[\frac{P(r_c)}{r_c^{l+1}} \right] \quad (2.4.9)$$

* Sa première dérivée est :

$$p'(r_c) = \frac{P'(r_c)}{P(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (2.4.10)$$

* Sa deuxième dérivée est :

$$p''(r_c) = 2V_{AE}''(r_c) - 2\epsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_c} P'(r_c) - [P'(r_c)]^2 \quad (2.4.11)$$

* Sa troisième dérivée est

$$p'''(r_c) = 2V_{AE}'(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} P'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} P''(r_c) - 2P'(r_c)P''(r_c) \quad (2.4.12)$$

* Sa quatrième dérivée est

$$p''''(r_c) = 2V_{AE}''(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} P'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} P''(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^2} P'''(r_c) - 2[P''(r_c)]^2 - 2[P'(r_c)P''''(r_c)] \quad (2.4.13)$$

★La condition $V''(0) = 0$ qui se convertit à la condition.

$$C_2^2 + C_4(2l + 5) = 0 \quad (2.4.14)$$

Le potentiel effectif influence les fonctions d'onde des électrons de valence, tandis que le pseudo-potentiel intermédiaire « écrané » influe sur les pseudo-fonctions d'onde. Il est simplement nécessaire de renverser l'équation radiale de Schrödinger pour les pseudo-fonctions.

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \quad (2.4.15)$$

Finalement, les contributions des électrons de valenc dans le pseudopotential écrané peuvent être soustrayées pour obtenir le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital l .

$$V_l^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}[\eta^{ps}(r)] \quad (2.4.16)$$

$\eta^{ps}(r)$ est une pseudo-densité électronique créée débutant de pseudo-fonctions d'ondes [37].

2.4.3 Le pseudopotentiel de Vanderbilt (Ultra-soft).

Le concept de conservation des normes, qui a été discuté précédemment, a été radicalement rompu par Vanderbilt et ses collaborateurs [42–44]. Selon leur méthode, les pseudo-fonctions d'onde doivent être similaires aux fonctions d'onde de l'ensemble des électrons en dehors de r_c , tout tel que pour les pseudo-potentiels qui respectant les normes. Cependant, à l'intérieur de V_c , elles peuvent être aussi douces que possible.

Les calculs atomiques entièrement électroniques dans une configuration de référence sont utilisés dans le plan de Vanderbilt [42, 44] pour produire des pseudopotentiels ultra-doux. La plage sur laquelle les états de bande seront calculés est couverte par un ensemble d'énergies de référence, E_{ij} , qui sont généralement de 1 à 3. Ensuite, à chaque E_{ij} , l'équation radiale de Schrödinger est résolue dans r_c , ce qui donne des solutions

régulières.

$$\varphi_{l,m,j}(r) = u_{l,m,j}(r)Y_{l,m,j}(\hat{r}) \quad (2.4.17)$$

La génération d'une pseudofonction d'onde liss.

$$\phi_{l,m,j}(r) = \hat{u}_{l,m,j}(r)Y_{l,m,j}(\hat{r}) \quad (2.4.18)$$

Pour chaque (l, m, j) est limitée à ce qu'elle corresponde en douceur à $\phi_{l,m,j}$. De même, on trouve un potentiel local lisse, V^L , qui représente le potentiel de l'ensemble des électrons en dehors de r_c . Après cela, les orbitals,

$$|\chi_{l,m,j}\rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)]|\phi_{lmj}\rangle \quad (2.4.19)$$

Sont construits. Puisque ϕ et V^L sont respectivement identiques à φ et au potentiel de tous les électrons en dehors de r_c , et que φ rassasié l'équation de Schrödinger en E_{ij} , χ est nul en dehors de r_c

2.4.4 Pseudopotentiel de Hartwigzen-Geodecker-Hutter (HGH).

La partie locale du pseudo-potentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter (HGH) est représentée par l'équation ci-dessous.

$$V_{loc}(r) = \exp\left[-\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)\right] * \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 - \frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left[\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right]\right] \quad (2.4.20)$$

Dans cette relation, (erf) représente la fonction de l'erreur et Z_{ion} correspondant à la différence entre la charge totale et la charge de valence qui est la charge de coeur. La participation non locale $V_l(r, r')$ au pseudo-potentiel est constituée d'une combinaison de termes séparables [45].

$$V_{loc}(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_l^{m=-l} Y_{l,m}(r) P_i^l(r) h_{i,j}^l(r) P_j^l(r') Y'_{l,m}(r') \quad (2.4.21)$$

Les projecteurs Gaussiens (p) de la forme :

$$P_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)}\exp(-\frac{r^2}{2r_l^2})}{r_l^{l+(4i-1)/2}\sqrt{\Gamma(l + \frac{(4i-1)}{2})}} \quad (2.4.22)$$

Les projecteurs répondent aux exigences de normalisation. [45].

$$\int_0^\infty P_i^l(r)P_i^l(r)r^2 dr = 1 \quad (2.4.23)$$

2.5 Code de calcul Abinit

code Abinit [<http://www.abinit.org>] est un logiciel qui peut calculer les propriétés électroniques et structurales de matériaux tels que les molécules et les solides périodiques. Il utilise des pseudopotentiels et une base d'onde plane, ainsi que la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la réponse linéaire pour vibration des réseaux . Abinit peut également être utilisé pour créer des matrices dynamiques, et des tenseurs diélectriques. Le programme Abinit permet de calculer les propriétés des molécules et des solides. Ce code est un logiciel libre, ce qui est un avantage. Abinit est un projet sous licence GNU (GPL <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt>) dont les sources doivent être librement accessibles à tous.

CHAPITRE 3

Résultats obtenus.

3.1 Introduction

A l'aide de pseudo-potentiels à norme conservée double espace et d'ondes planes (PP-PW), nous avons effectué une analyse théorique pour une variété de propriétés physiques, y compris les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des alliages $YP_{1-x}Sb_x$, le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'), les fréquences des phonons aux points de symétrie élevée Γ , X et L, les deux constants diélectriques, la charge effective de Born et des propriétés thermiques.

Le pseudopotentiel est implémenté dans le code ABINIT [46–48]. L'approche du gradient généralisée (GGA-PBE) [27] traite le potentiel d'échange-corrélation selon la théorie des perturbations fonctionnelles de densité (DFPT)[21]. Le code FHI (Fritz-Haber Institut) (GGA-FHI) a été utilisé pour créer le type de pseudo-potentiel de Troullier et Martins, qui a ensuite été utilisé pour décrire l'interaction nucléaire avec les électrons de cœur et de valence [41, 49, 50].

Après avoir effectué un test de convergence, nous utilisons un maillage Monkhorst Pack $8*8*8$ de k_p (k points) pour calculer les propriétés physiques des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ [51, 52]. Nous sélectionnons 80 Hartree comme coupure d'énergie d'onde plane afin d'étendre la fonction d'onde. Les pseudo potentiels virtuels de l'atome ($YP_{1-x}Sb_x$) sont représentés par le formalisme découlant de la loi de Vegard [46] utilisant le calcul de premier principe et le pseudo-potentiel de l'approximation du cristal virtuel (VCA) [53]. C'était fait en combinant les pseudo-potentiels des atomes Sb et P.

$$V_{VCA}^{PS}[x] = xV_{Sb}^{PS} + (1 - x)V_P^{PS} \quad (3.1.1)$$

V_{Sb}^{PS}	Pseudopotentiels de l'atome Sb
V_P^{PS}	Pseudopotentiels de l'atome P
V_{VCA}^{PS}	Pseudo-potentiels virtuels des composés ($YP_{1-x}Sb_x$) VCA.

3.2 Détails des calculs :

Dans cette prédiction, nous avons réalisé une étude théorique de nombreuses propriétés physiques telles que la constante de maille (a), le module (B) et sa première dérivée (B'), la dynamique du réseau ; les fréquences des phonons, la charge effective Z^* et les deux constantes diélectriques. Aux points de symétrie élevée Γ , L et X, les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ainsi que les propriétés structurales et thermiques des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ dans la phase stable B_1 (NaCl) en utilisant un pseudo-potentiel gaussien à double espace et des O-P (PP-PW). Le code ABINIT met en oeuvre le pseudo-potentiel [46, 47, 54, 55]. En utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) [21] avec le potentiel d'échange-corrélation traité selon l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [27]. Le pseudo-potentiel de type Troullier et Martins a été généré par le code FHI (Fritz-Haber-Institut) (GGA-FHI), ce dernier étant utilisé pour décrire l'interaction entre le noyau atomique et les électrons internes et les électrons de valence [41, 49, 50].

Par conséquent, dans l'étude actuelle, nous avons utilisé les deux paramètres d'entrée fondamentaux : la coupure (l'énergie cinétique cutoff) et k_p d'après l'énergie cinétique des ondes planes, ainsi que le réseau de Monkhorst Pack [51, 51, 52]. Nous avons utilisé les valeurs exactes de 80 Hartree pour la coupure (cutoff) et un maillage de $8 \times 8 \times 8$ k_p , respectivement. Pour obtenir les paramètres thermiques tels que le module de compression, l'entropie, la dilatation thermique, la capacité thermique et Θ_D en fonction de la température, en utilisant l'approximation implémenté dans le code Gibbs2 [56].

3.3 Les propriétés structurales

3.3.1 Réseau cristallin (Les réseaux de Bravais)

Un arrangement tridimensionnel répétitif d'atomes, d'ions ou de molécules dans un matériau solide est connu sous le nom de réseau cristallin. De nombreuses les caractéristiques physiques et chimiques d'un cristal, telles que ses points de fusion et d'ébullition, sa densité et sa conductivité électrique, sont régies par sa structure cristalline. Il existe sept

systèmes cristallins(14 réseaux de Bravais) : cubique, tétragonal, orthorhombique, rhomboédrique, triclinique et hexagonal. Chaque système an un ensemble distinct d'opérations de symétrie qui décrivent la position des atomes ou des molécules dans le réseau [57, 58].

Le groupe d'espace sont déterminés par sa symétrie et spécifient la disposition exacte des atomes ou des molécules dans le réseau. Il existe 230 groupes spatiaux possibles qui peuvent décrire la symétrie d'un cristal.

Les systèmes cristallins	Distance interatomique	Angles
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$
tétragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

3.3.2 Configuration électronique

Les alliages $YP_{1-x}Sb_x$ ont établi Y (Yttrium) qui est inclus dans la colonne IIIA et les atomes P, Sb se trouvent dans la colonne VB dans le tableau périodique.

Chaque élément a sa configuration électronique définie comme suit :

L'yttrium est un élément chimique ayant le symbole Y.

configuration électronique : $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$.

Masse atomique : 88,90585 u.

numéro atomique : 39.

famille des terres rares non magnétique.

Le phosphore est un élément chimique ayant le symbole P.

configuration électronique : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$.

Masse atomique : 30,973761998 u.

numéro atomique : 15.

famille non-métal.

L'antimoine est un élément chimique ayant le symbole Sb.

configuration électronique : $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^3$.

Masse atomique : 121.760 u.

numéro atomique : 51.

famille Métalloïde.

Les atome	Segment
Y	Contrôle d'émission, Ampoule CFL et DEL, Ecrans, Fibre optique, Laser
P	Semi-conducteurs, Écrans phosphorés, Laser, Semi-conducteurs optiques Ampoules phosphoriques,
Sb	Industrie électronique, Industrie chimique, Alliages, Batteries Peintures et plastiques

Ce tableau représente les atomes qui composés les alliages $YP_{1-x}Sb_x$ et les domaines d'utilisation de chaque atome.

Les atome	Segment
YP	Industrie des semi-conducteurs, science des matériaux, optoélectronique catalyse[59–61].
YSb	Optoélectronique, dispositifs thermoélectriques, catalyse industrie des semi-conducteurs[59–61].

Il est essentiel de se rappeler que les utilisations particulières des composés binaires dépendent de leurs qualités particulières et de leur efficacité à satisfaire les exigences de cette utilisation. La recherche de tels composés binaires pour des applications pratiques est souvent motivée par des initiatives de exploration et innovation dans les domaines de la science des matériaux et de la technologie des semi-conducteurs.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba	57-71 -	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra	89-103 -	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Figure 3.1 – Les composants des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ dans le tableau périodique.

3.3.3 Structure Chlorure de Sodium NaCl (B_1)

Des équivalents égaux de sodium et de chlorure sont placés de manière alternée sur les points d'un réseau cubique simple dans la phase B_1 créent une structure particulière. Chaque ion à six ions de l'autre espèce sont considérés comme les plus proches voisins grâce à cette disposition. Le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est lié au numéro (225). La structure de Bravais de ce réseau est CFC (CFC : cubique à face centrée), de base avec un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi-diagonale du cube. Chacune de ces bases est présente quatre fois dans chaque cube élémentaire, les atomes de sodium se trouvant à la position (0,0,0) et les atomes de chlorure à la position (0.5,0.5,0.5).

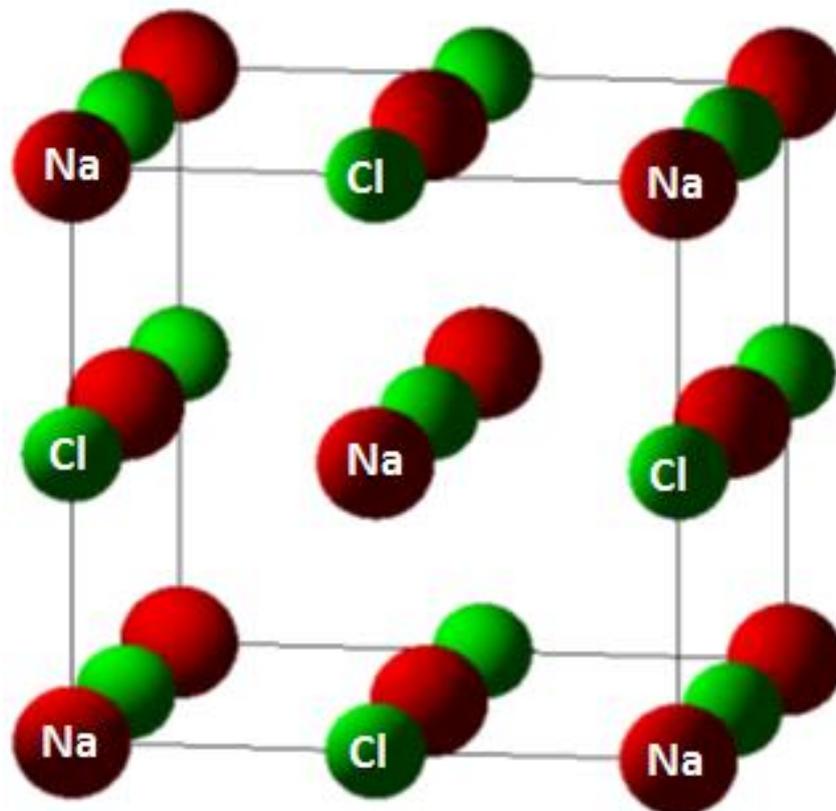


Figure 3.2 – La structure NaCl.

3.3.4 Structure chlorure de césium CsCl (B_2)

Dans la phase B₂, quatre ions chlorure entourent chaque ion césium de manière tétraédrique, et quatre ions chlorure entourent chaque ion césium de manière tétraédrique, réciproquement. Une structure cubique à faces centrées est formée par cette organisation tétraédrique des ions. L'agencement des ions dans la structure cristalline de CsCl garantit que la charge électrique totale est neutre et maintient la cohésion du cristal grâce à la force électrostatique entre les ions opposés. Les coordonnées des atomes Cs et Cl :

- Les positions des atomes de Cs sont $(0, 0, 0)$.
- Les positions des atomes de Cl sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

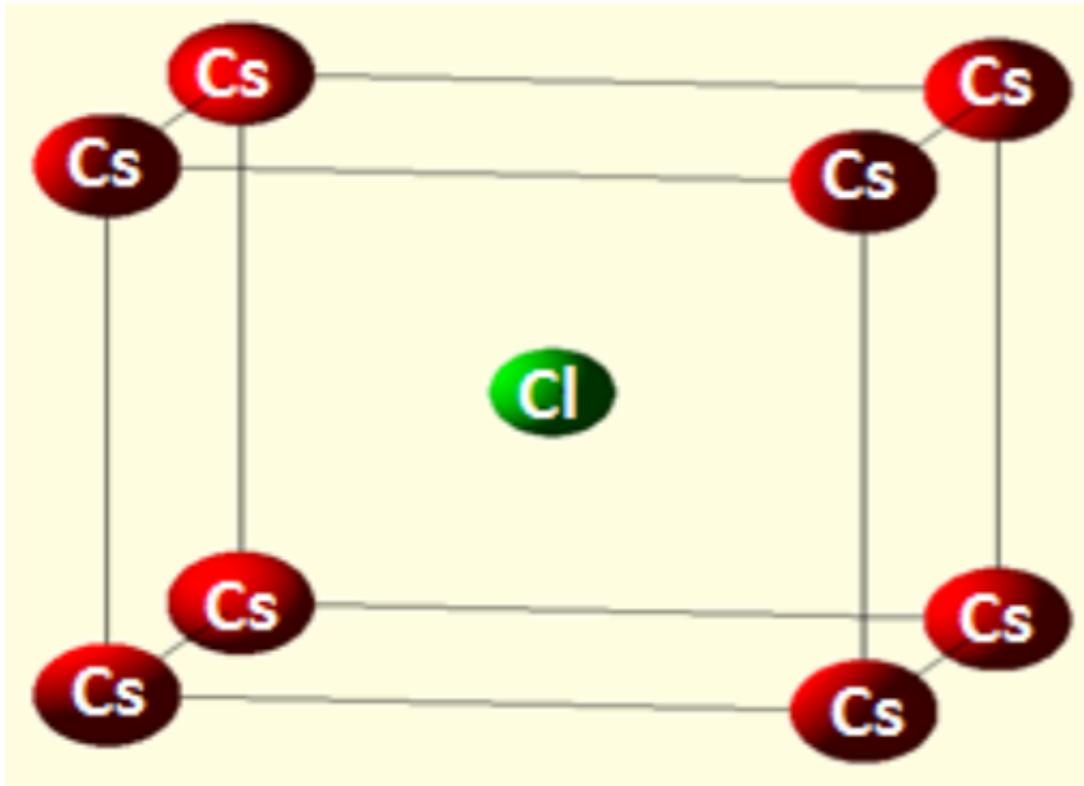


Figure 3.3 – La structure CsCl.

3.3.5 Structure cristalline des alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

Les alliages $YP_{1-x}Sb_x$ cristallisent dans la phase B1, et la constante de réseau est déterminée dans le tab :structural et est d'environ : 5,659 Å, 5,834 Å, 5,977 Å, 6,091 Å et 6,185 Å pour $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1, respectivement. Nous choisissons $x = 0.25$ et 0.5 comme exemple pour démontrer la substitution des atomes de Sb. Nous avons représenté la structure cristalline de ces alliages, comme le montre les Figures 3.4 et 3.5.

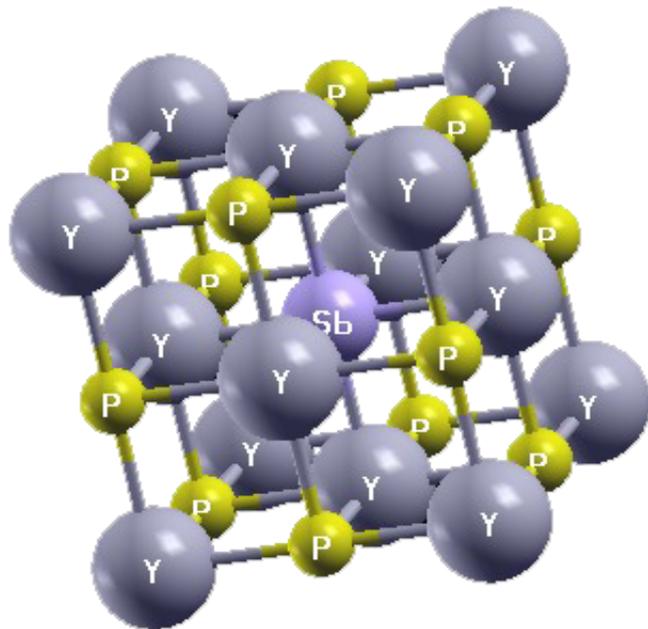


Figure 3.4 – Structure cristalline des alliages $YP_{0.75}Sb_{0.25}$.

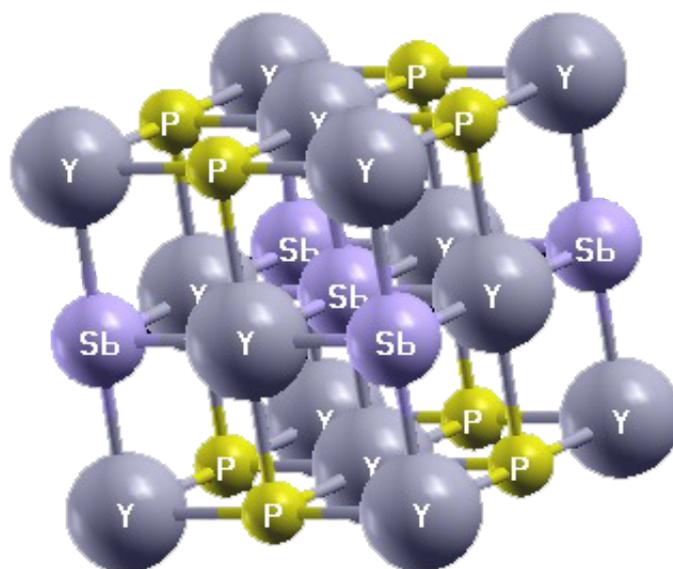


Figure 3.5 – Structure cristalline des alliages $YP_{0.5}Sb_{0.5}$.

Table 3.1 – Constant de maille $a(\text{Å})$, module de compression B (GPa) et sa première dérivée B' (GPa) des alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

		Ce travail	Autre travail	Expérimentale.
YP	a	5.659	5.659 [46] 5.659 [62], 5.673 [6], 5.683 [1] 5.6439 [5]	5.652 [63]
	B	81.250	81.250 [46], 79.99 [62], 86.285 [1], 87 [5], 84.6[6]	-
	B'	3.500	3.500 [46], 3.64 [62], 3.805 [1], 3.68 [5]	-
$YP_{0.75}Sb_{0.25}$	a	5.834		-
	B	70.492		-
	B'	3.636		-
$YP_{0.50}Sb_{0.50}$	a	5.977		-
	B	63.875		-
	B'	3.683		-
$YP_{0.25}Sb_{0.75}$	a	6.091		-
	B	59.422		-
	B'	3.672		-
YSb	a	6.185	5.185 [62],6.14 [64],6.205 [5],6.1224 [1]	6.155 [3]
	B	55.776	55.776 [62], 61 [64], 63.39 [5],62 [1]	58 [3]
	B'	3.682	3.682 [62], 3.55 [64],3.308 [5],3.9 [1]	6.2 [3]

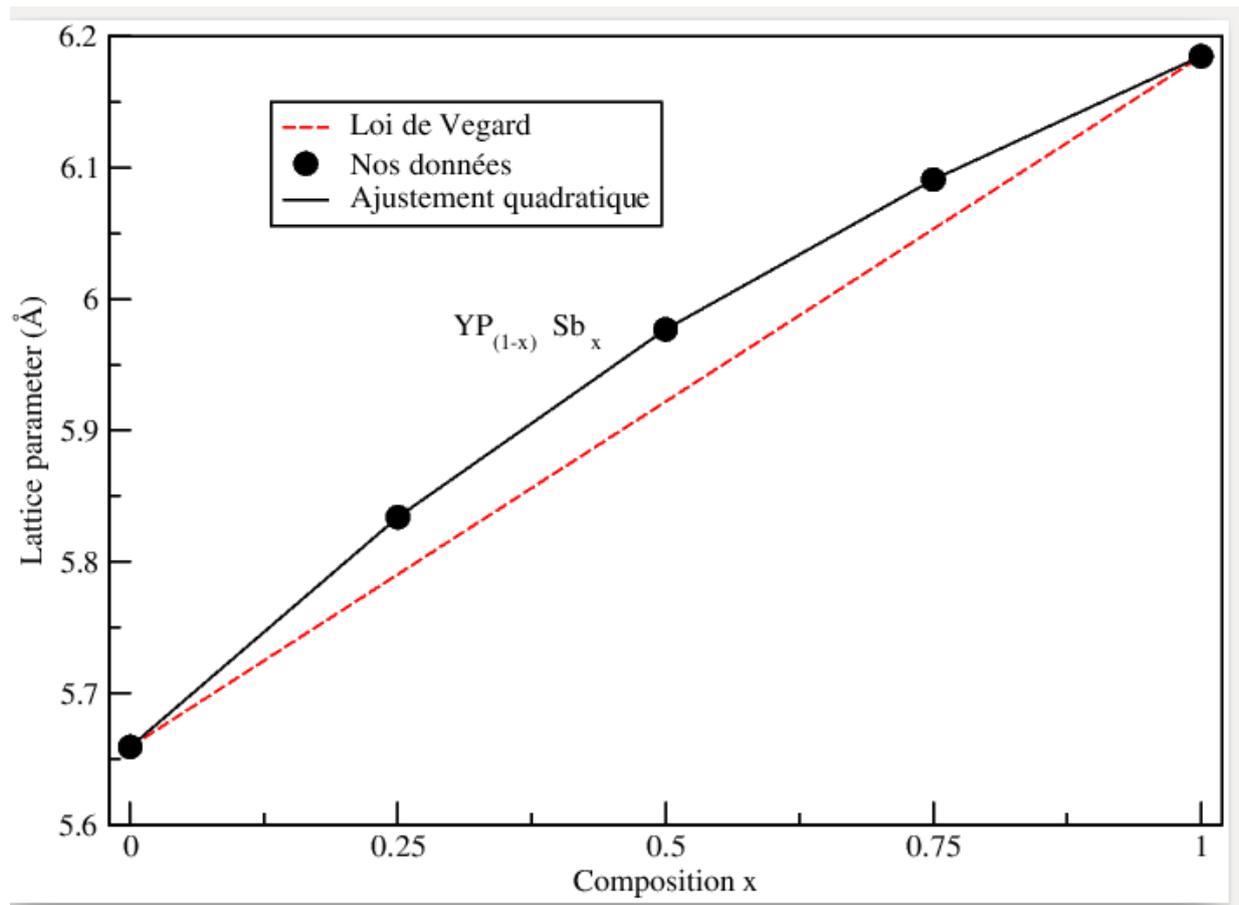


Figure 3.6 – Les résultats de la constante de réseaux (a) en fonction de la composition (x) en comparaison par la loi de Vegard.

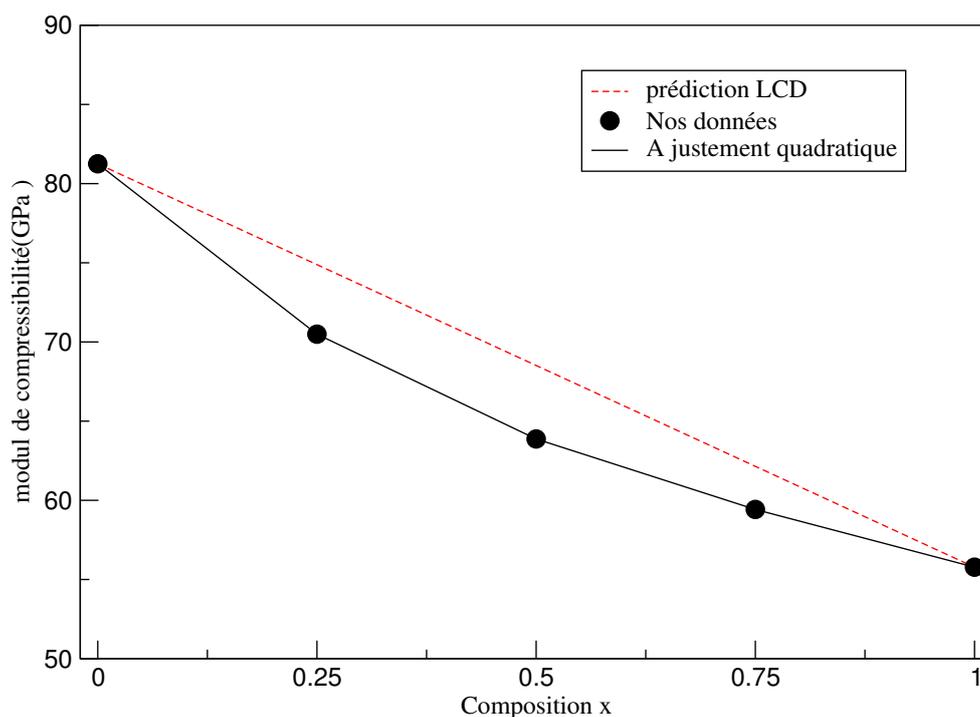


Figure 3.7 – Une comparaison entre le module de compressibilité volumique selon les variations de la composition (x) avec la prédiction de LCD.

Dans notre étude, nous avons enquêté sur Les propriétés structurales des alliages d'yttrium désignés sous le nom de $YP_{1-x}Sb_x$. Nous avons examiné des paramètres tels que le paramètre (a), le module (B), et (B'), et avons comparé nos résultats avec à la fois des calculs théoriques et des données expérimentales provenant de diverses sources [1, 3, 5, 6, 46, 62–64], qui sont résumées dans le tableau 3.1.

Pour déterminer le paramètre de réseau des alliages d'yttrium dans la structure cristalline B1. On a eu recours à l'équation d'état de Murnaghan [65], en optimisant l'énergie totale. Les résultats sont graphiquement représentés dans la Figure 3.6. En variant la composition (x) du Sb de 0 à 1 par incréments de 0,25, nous avons observé les paramètres de réseau suivants : 5,659 Å, 5,834 Å, 5,977 Å, 6,091 Å et 6,185 Å, respectivement. Nous avons ensuite comparé ces résultats à la loi de Vegard et constaté que nos données, obtenues à l'aide de la méthode GGA-FHI, correspondaient bien à la fois à d'autres modèles théoriques et à des observations expérimentales.

En examinant la Tableau 3.1, on remarque que le paramètre a du composé YP, correspondant à $x = 0$ ($a = 5,659$ Å), est inférieur à celui de YSb, pour lequel $x = 1$ ($a = 6,185$

Å). Par conséquent, on peut conclure que $a_{YSb} > a_{YP}$. Cette différence entre les paramètres du réseau cristallin pourrait être expliquée de manière plus simple en considérant les rayons atomiques respectifs de l'antimoine (Sb) et du phosphore (P), qui sont de 1,15 Å et de 0,85 Å. En général, nos données sur la constante de réseau ont été ajustées à l'aide d'une équation quadratique.

$$a_0(x) = 5.659 + 2.723x - 2.197x^2 \quad (3.3.1)$$

Comme on peut le voir dans le tableau 1, pour une concentration $x = 0$, cela signifie le composé binaire YP et pour $x = 1$, cela signifie le composé YSb. Les valeurs obtenues du paramètre de maille sont proches des autres données théoriques et expérimentales, mais pour $x = 0.25$, 0.50 et 0.75 elles sont déterminées pour la première fois. Nous espérons qu'elles seront utilisées dans les expériences futures.

La figure (3.7) montre le changement du module "B" suivant la concentration x (l'effet de l'ajout de Sb atomes) et les valeurs prédites par la dépendance linéaire de la composition (LCD). Le module d'élasticité est un indicateur de la capacité d'un matériau à résister à la compression. Il est calculé en divisant la pression hydrostatique par la variation de volume qui en résulte. Le modèle de dépendance linéaire de la composition (LCD) est un modèle simple qui prédit les propriétés des alliages en fonction des propriétés de leurs composants individuels. Le modèle DLC suppose que les propriétés de l'alliage varient linéairement avec la concentration de ses composants.

La figure montre comment la module de compressibilité des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ évolue en fonction de l'accroissement des atomes Sb(x). Les valeurs mesurées sont comparées à celles prédites par un modèle simple appelé modèle de dépendance linéaire de la composition (LCD). Le modèle DLC prédit que la rigidité de l'alliage évoluera linéairement avec la concentration d'atomes de Sb. Cependant, la figure montre que le modèle LCD n'est précis qu'à de très faibles et le plus élevé de Sb (Cet modèle est cohérent avec les résultats obtenus à des concentrations très faibles et très élevées d'atomes Sb, $x=0$ et 1). À des concentrations de Sb plus élevées, la rigidité de l'alliage s'écarte de la prédiction du modèle LCD. Cela suggère que les interactions entre les atomes de Sb deviennent plus essentielles pour des concentrations plus élevées et que le modèle LCD ne tiens pas

compte de pleinement en compte ces interactions.

$$B(x) = 81.25 + 50.782x - 25.308x^2 \quad (3.3.2)$$

3.4 Les propriétés élastique

Le premier principe permet d'évaluer les propriétés élastiques (les constantes C_{ij}) qui représentent la réponse du cristal aux forces externes, basé sur la capacité à calculer l'énergie totale de l'état fondamental par la méthode de premier principe.

Les propriétés élastiques sont une mesure de la capacité d'un cristal à se déformer sous l'action d'une force extérieure. Elles sont caractérisées par les constants élastiques, qui sont des coefficients qui relient les différentes déformations du cristal [46].

Les alliages d'yttrium ont une structure cubique, ce qui signifie qu'ils ont des atomes disposés de manière régulière dans une configuration en forme de cubes. Il appartient au groupe de symétrie appelé groupe spatial Fm3m décrit l'arrangement des atomes dans un cristal cubique. La rigidité d'un matériau est mesurée par ses constants élastiques. Les alliages d'yttrium ont trois constants élastiques indépendants : C_{11} (Représente le comportement élastique longitudinal), C_{12} et C_{44} (Représentent le caractère de cisaillement élastique appliquée sur les plans (100), (010) et (001)) [7, 66].

- $C_{11} - C_{12} > 0$
- $C_{11} + 2 C_{12} > 0$
- $C_{44} > 0$

Les trois inégalités mentionnées ci-dessus fournissent les conditions de stabilité mécanique d'un cristal cubique. Ces disparités suggèrent que la rigidité du cristal doit être positive dans chaque direction. Le cristal est mécaniquement instable et peut se déformer spontanément si l'une des inégalités n'est pas satisfaite.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.4.1)$$

D'autre part, le C_{11} représente la rigidité d'un matériau dans la direction longitudinale, tandis que le C_{12} représente la rigidité d'un matériau dans la direction transversale. L'équation ci-dessus indique que le module de compression B est égal à la somme de ces deux rigidités.

$$B(x) = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.4.2)$$

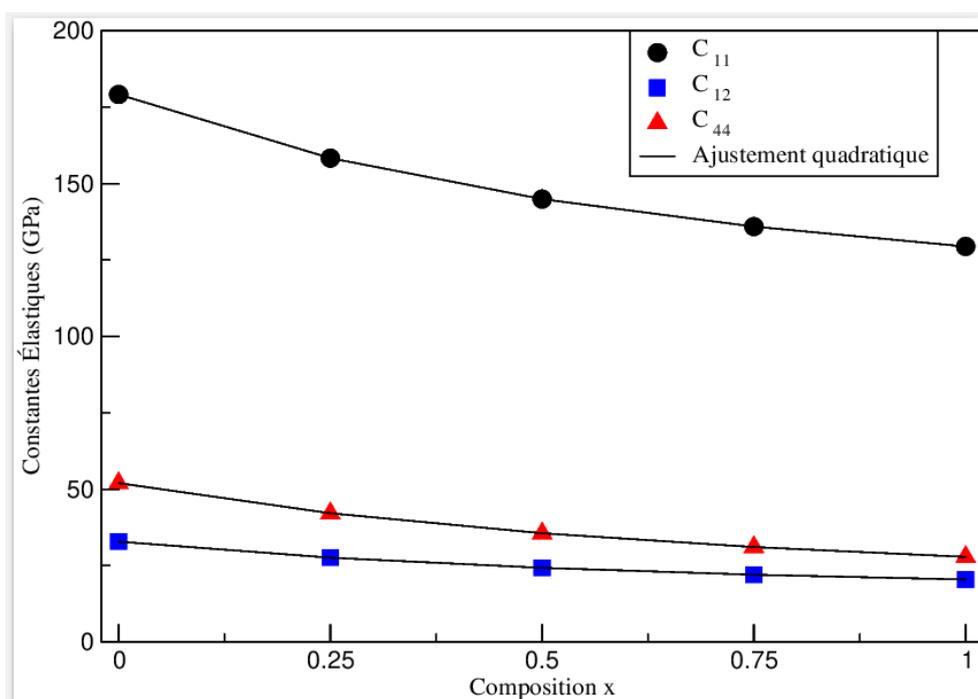


Figure 3.8 – Les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) dans la structure B1.

Table 3.2 – Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des alliages d'Yttrium $YP_{1-x}Sb_x$ dans la structure B1.

		Ce travail	Autre travail	Expérimentale
<i>YP</i>	C_{11}	179.15257	182.4341 [46] , 204.66[67], 116.0 [68], 205 [69], 199.4 [70],	-
	C_{12}	32.85	32.853[46],20.07[67], 31.0 [68], 39 [69], 28.7[70]	-
	C_{44}	51.989	52.011 [46] , 40.46 [67], 86.28[68], 21[69], 46.3[70]	-
<i>YP_{0.75}Sb_{0.25}</i>	C_{11}	158.313		-
	C_{12}	27.603		-
	C_{44}	42.143		-
<i>YP_{0.50}Sb_{0.50}</i>	C_{11}	144.925		-
	C_{12}	24.272		-
	C_{44}	35.592		-
<i>YP_{0.25}Sb_{0.75}</i>	C_{11}	135.925		-
	C_{12}	22.038		-
	C_{44}	31.091		-
<i>YSb</i>	C_{11}	129.411	151 ^{GGA} [71] ,170 ^{LDA} [71],157.2 [72]	-
	C_{12}	20.457	18 ^{GGA} [71] , 19 ^{LDA} [71], 23.14[72]	-
	C_{44}	27.864	21 ^{GGA} [71] , 23 ^{LDA} [71] ,27.58[72]	-

On observe à partir du tableau 3.2, les alliages d'Yttrium $YP_{1-x}Sb_x$ ont une résistance à la compression plus élevée que la force de cisaillement. C'est parce que les valeurs de C_{11} sont plus grandes que celles de C_{12} et de C_{44} pour toutes les valeurs de x. En outre, nous observons une diminution de tous les C_{11} , C_{12} et C_{44} lorsque nous comparons nos données des constants élastiques dans chaque valeur de La composition x (x variait de 0 à 1 par paliers de 0,25). Cela indique que les alliages d'Yttrium $YP_{1-x}Sb_x$ perdent leur résistance à la cisaillement et à la compression à mesure que la concentration (x) augmente.

Ceci est sans doute dû au fait que les atomes Sb sont plus grands que ceux de Y. À mesure que la concentration des atomes Sb augmentent, la distance moyenne entre les atomes

dans l'alliage augmente. Cela rend l'alliage moins rigide et plus sensible à la déformation. Nos données sur les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} ont été ajustées à l'aide d'une équation quadratique.

$$\begin{cases} C_{11}(x) = 179.152 - 87.68x - 37.939x^2 \\ C_{12}(x) = 032.850 - 22.091x - 9.698x^2 \\ C_{44}(x) = 51.989 - 47.405x - 23.280x^2 \end{cases} \quad (3.4.3)$$

3.5 Les propriétés dynamiques.

Les phonons représentent les oscillations des atomes au sein d'une substance solide. $3N$ est le nombre possible de modes de vibration, où N est le nombre d'atomes dans la cellule élémentaire. Trois de ces modes sont acoustiques, ce qui signifie qu'ils ne dépendent pas de la polarisation du cristal. Les $3(N-1)$ autres modes sont optiques, ce qui signifie qu'ils dépendent de la polarisation du cristal. Dans le cas des composés binaires, où $N=2$, il y a trois modes acoustiques et trois modes optiques [73].

Les spectres des phonons sont calculés en utilisant la méthode de réponse linéaire dans le cadre de la DFT. Les phonons sont des vibrations du réseau cristallin ou des ondes élastiques. La méthode de réponse linéaire quantifie l'énergie d'une vibration du réseau cristallin. Les vibrations du réseau sont décrites par la réponse à une distorsion de la cellule élémentaire. Les atomes se déplacent par rapport à leurs positions d'équilibre, ce qui provoque cette distorsion, correspondant à l'état fondamental[60].

Les modes de fréquence représentent les branches acoustiques et optiques (transversales et longitudinales) et la relation de dispersion des phonons, W , selon le vecteur d'onde, dans la théorie de la dynamique des réseaux. La figure 3.9 représente le spectre complet des phonons des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ à travers les points avec une grande symétrie. En utilisant l'approximation VCA, pour tous les alliages étudiés, nous prenons en compte deux atomes dans la cellule primitive. Cela signifie que les courbes de dispersion des phonons présentent six modes pour chaque vecteur d'onde, avec trois branches acoustiques et trois branches optiques dans toute la zone de Brillouin. Cela indique que les alliages $YP_{1-x}Sb_x$ sont dynamiquement stables [74]. Les fréquences du centre de zone de Brillouin

(Γ) sont nécessaires pour les propriétés dynamiques du réseau solide, car diverses méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour les étudier [75]. D'après la figure 3.9 dans la zone centre (Γ) de toutes les concentrations, il est évident qu'il y a une bande interdite distincte entre le mode optique inférieur et le mode optique supérieur. Suite de la réflexion du son de la bande interdite depuis la surface, les espaces séparés peuvent être utilisés comme filtres sonores et miroirs [76]. Cependant, comme l'yttrium a la plus grande masse, les modes acoustiques et optiques vibrent par les atomes ($P_{1-x}Sb_x$). D'après notre connaissance, c'est la première fois que cette caractéristique est étudiée, et il n'y a pas de recherche expérimentale ou théorique [77, 78].

Pour les propriétés dynamiques, en particulier la charge effective, elle peut être déterminée en connaissant le déplacement atomique qui modifie la polarisation. La définition de la charge effective de Born Z^* est le résultat d'un changement de polarisation provoqué par le déplacement atomique résultant de l'interaction coulombienne dans un champ électrique nul. De plus, l'interaction coulombienne du fractionnement entre le mode phonon optique transversal (TO) et le mode phonon optique longitudinal (LO) est reliée par la connaissance de Z^* [79]. En utilisant la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) employée dans ABINIT code, les fréquences des phonons des alliages ont été étudiées dans notre étude $P_{1-x}Sb_x$.

Le tableau 3.3 montre nos données aux points avec une grande symétrie Γ , L et X par rapport à d'autres résultats [16, 19, 36]. Nos données pour YP ($x = 0$) et YSb ($x = 1$) concordent très bien avec les autres données théoriques. Les valeurs restantes des alliages $YP_{0.75}Sb_{0.25}$, $YP_{0.5}Sb_{0.5}$ et $YP_{0.25}Sb_{0.75}$ sont prédites, il n'y a aucune étude antérieure dans la littérature à notre connaissance.

J'espère voir des études expérimentales pour chacun d'eux bientôt. La figure 5 montre la courbe de nos données pour les fréquences des phonons aux points avec une grande symétrie Γ , X et L en fonction du changement de la concentration x de Sb. Nous constatons que les modes optiques et acoustiques diminuent tous deux avec l'augmentation de la composition x .

Table 3.3 – Fréquences des phonons (cm^{-1}) des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ avec une concentration x modifiée entre 0 et 1 par pas de 0,25.

	YP	$YP_{0.75}Sb_{0.25}$	$YP_{0.50}Sb_{0.50}$	$YP_{0.25}Sb_{0.75}$	YSb
TO(Γ)	244.144	198.266	177.235	164.934	156.746
Autres	244.615 [62] 235.69 [80] 225 [6]				156.746 [62]
LO(Γ)	260.626	243.013	211.524	193.190	180.264
Autres	260,626 [62] 250.69 [80] 299 [6]				180.264 [62]
TA(X)	113.063	95.273	80.811	69.911	60.443
Autres	113.063 [62] 116.54 [80] 114 [6]				60.443 [62]
LA(X)	145.322	122.55	102.635	87.544	72.305
Autres	145.322 [62] 149.72 [80] 147 [6]				72.305 [62]
TO(X)	251.557	199.428	176.837	164.281	155.894
Autres	251.557 [62] 246.41 [80] 267 [6]				155.894 [62]
LO(X)	278.860	212.648	184.885	170.014	161.923
Autres	278.860 [62] 277.90 [80] 280 [6]				161.923 [62]
TA(L)	130.650	124.129	120.291	117.559	110.739
Autres	130.650 [62] 130 [6]				110.739 [62]
LA(L)	213.862	175.552	143.679	124.018	115.235
Autres	213.862 [62] 115 [6]				115.235 [62]
TO(L)	240.155	199.079	177.206	151.426	132.459
Autres	240.155 [62] 246 [6]				132.45 [62]
LO(L)	302.559	219.677	188.000	179.938	172.871
Autres	302.559 [62] 306 [6]				172.871 [62]

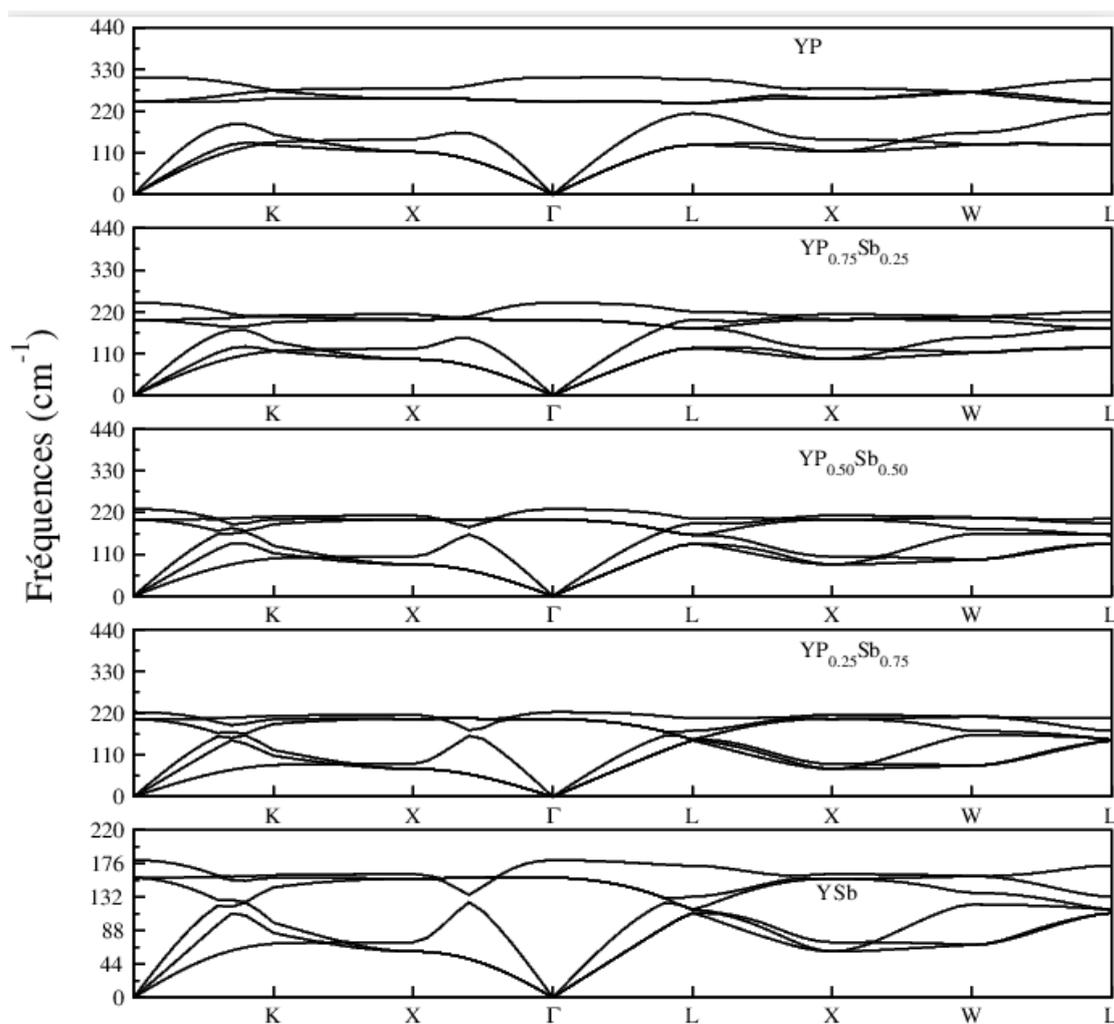


Figure 3.9 – Courbes de dispersion des phonons aux points de symétrie élevés des alliages $_{1-x}\text{Sb}_x$.

TA et LA Représentent les modes acoustiques (transversal et longitudinal) respectivement.

TO : Mode transversal optique.

LO : Mode longitudinal optique.

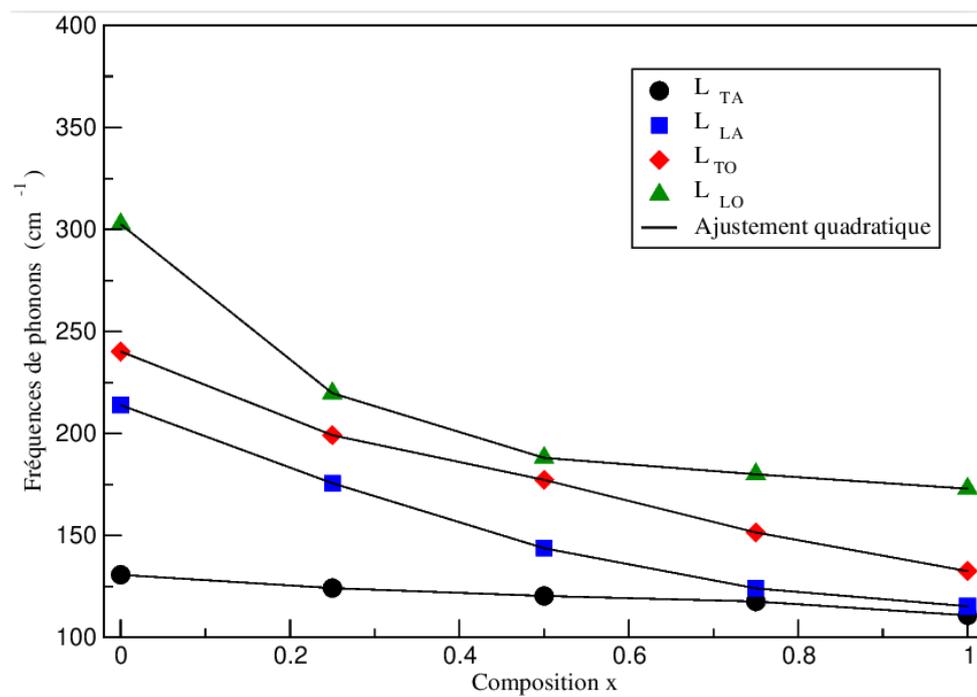


Figure 3.10 – Les fréquences du phonon pour le point de haute symétrie " L " des alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

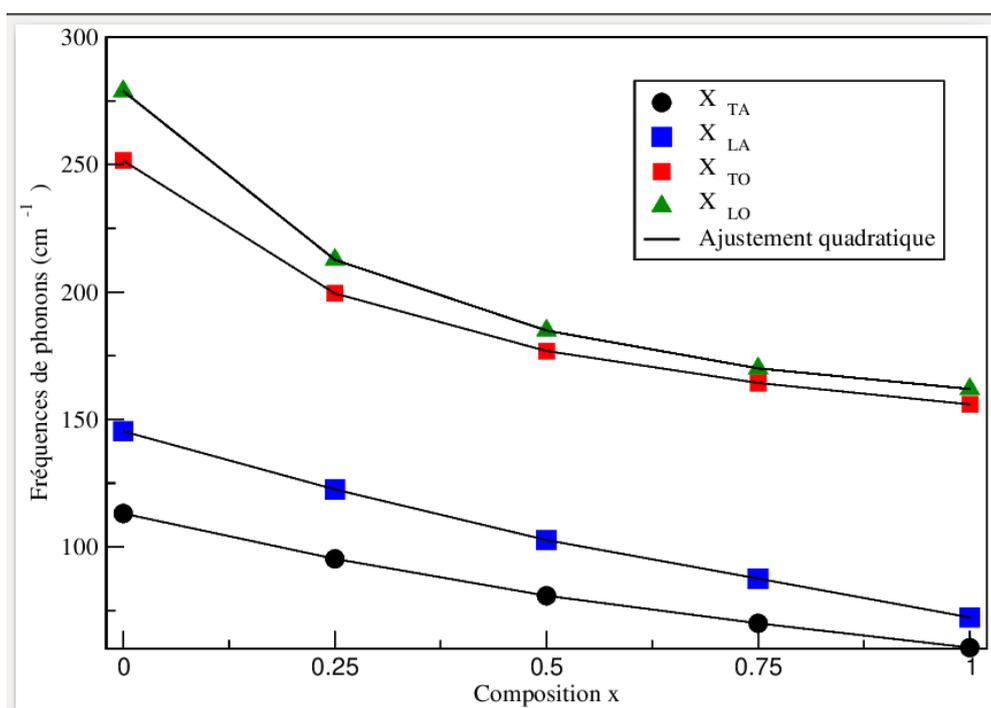


Figure 3.11 – Les fréquences du phonon pour le point de haute symétrie " X " des alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

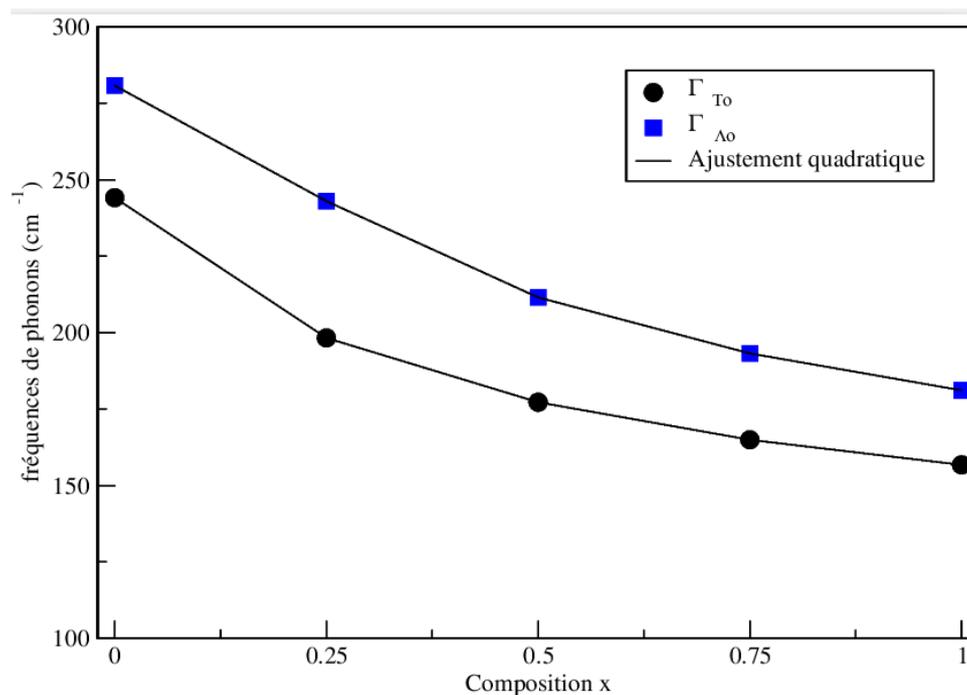


Figure 3.12 – Les fréquences du phonon pour le point de haute symétrie Γ des alliages $\text{YP}_{1-x}\text{Sb}_x$.

3.6 Les propriétés diélectriques et la charge effective de Born

Le tenseur de charge effective de Born et le tenseur diélectrique sont parmi les mesures les plus importantes qui nous permettent de comprendre le comportement d'un matériau travers à un champ électrique. Une force atomique produite par le tenseur de charge effective montre la réponse à un changement dans un champ électrique macroscopique. Il est possible de le diviser en trois parties distinctes : un tenseur isotrope symétrique, une partie symétrique restante sans traces et une partie antisymétrique. La polarisation du premier ordre est fournie par le tenseur diélectrique [81, 82].

En exploitant l'approximation généralisée du gradient (GGA) ainsi que l'approximation du cristal virtuel (VCA), telles qu'incorporées dans le code ABINIT, nous avons procédé au calcul de la charge effective Z^* , qui est associée à la réponse dynamique du système ainsi qu'aux constantes diélectriques statiques et électroniques (ϵ_0 et ϵ_∞). Le tableau 3.4

présente nos valeurs de calculs comparés à d'autres données disponibles pour le composé binaires YP et YSb. Cependant, il convient de noter qu'aucun résultat préalable n'est disponible pour les composés $YP_{1-x}Sb_x$, où $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$.

En se référant au Tableau 3.4, il est observé que la valeur des charges effectives de Born Z^* diminue à mesure que la composition x augmente.

Pour la première valeur (la plus basse) avec $x = 0$, Z^* (YP) est de 3,211, tandis que pour $x = 1$ (la valeur maximale), Z^* (YSb) est de 2,914.

En contraste, les constantes diélectriques statiques et électroniques (ϵ_0 et ϵ_∞) augmentent simultanément avec l'accroissement des concentrations en x . On remarque que la constantes diélectriques électroniques ϵ_∞ augmente plus que la constantes diélectriques statiques ϵ_0 qui augmente à toutes les concentrations x .

Table 3.4 – Résumé des valeurs de la charge effective de Born Z^* constantes diélectriques électroniques et statiques.

		Ce travail	Autres	Expérimental.
YP	Z^*	3.211	3.2111 [46]	-
	$\varepsilon(0)$	21.451	21.4498 [46]	-
	$\varepsilon(\infty)$	13.2143	13.2148 [46]	-
$YP_{0.75}Sb_{0.25}$	Z^*	3.1215	-	-
	$\varepsilon(0)$	21.9261	-	-
	$\varepsilon(\infty)$	14.5949	-	-
$YP_{0.50}Sb_{0.50}$	Z^*	3.0424	-	-
	$\varepsilon(0)$	22.1699	-	-
	$\varepsilon(\infty)$	15.5648	-	-
$YP_{0.25}Sb_{0.75}$	Z^*	2.9734	-	-
	$\varepsilon(0)$	22.2516	-	-
	$\varepsilon(\infty)$	16.2185	-	-
YSb	Z^*	2.914	-	-
	$\varepsilon(0)$	22.2604	-	-
	$\varepsilon(\infty)$	16.6722	-	-

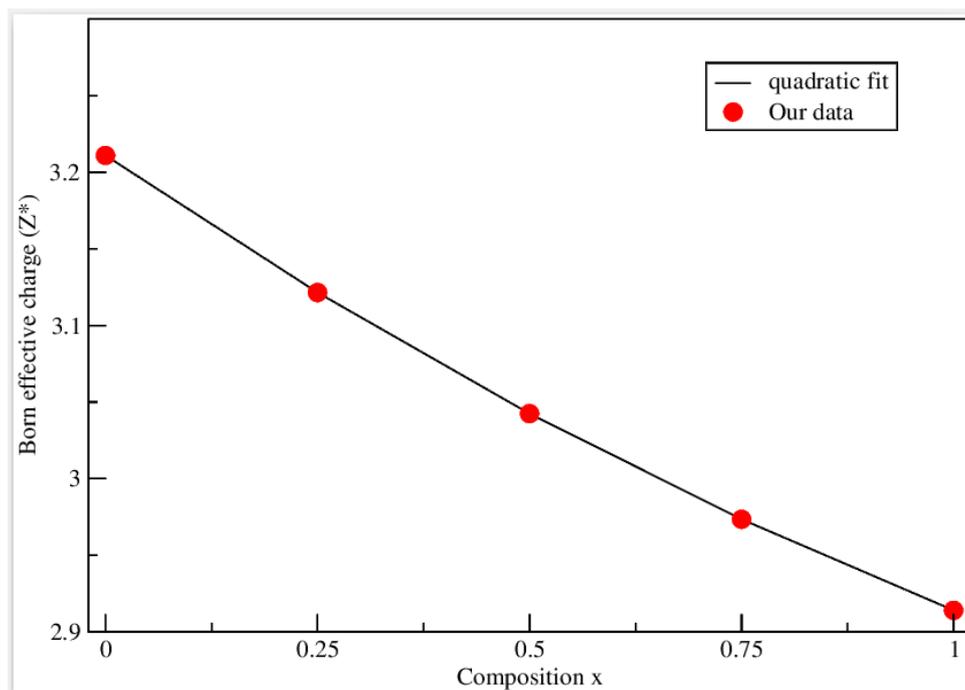


Figure 3.13 – La charge effective de Born des alliages $\text{YP}_{1-x}\text{Sb}_x$ en fonction de (x).

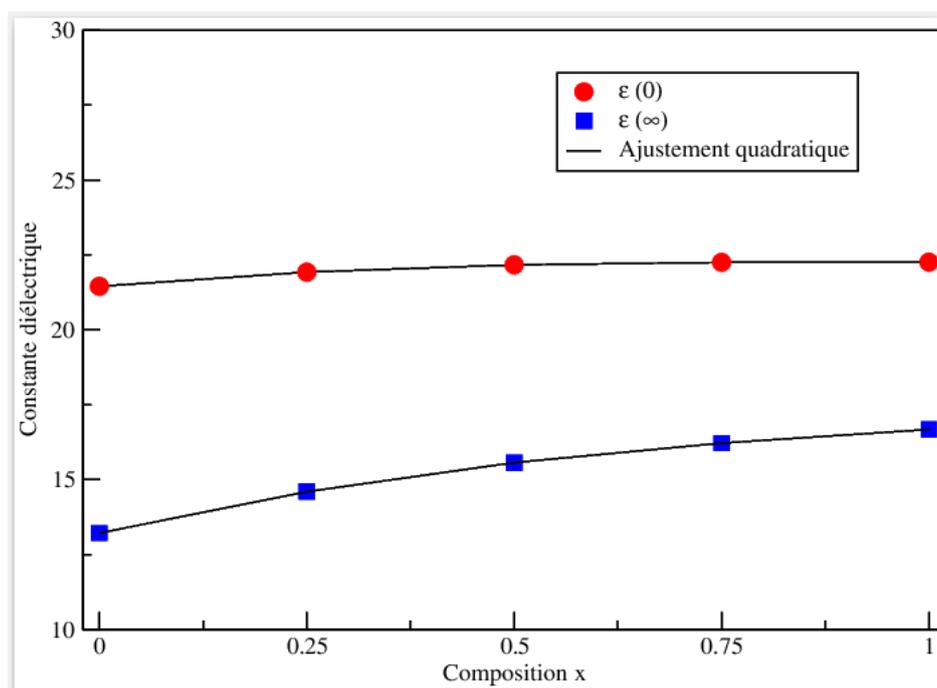


Figure 3.14 – les constantes diélectriques des alliages $\text{YP}_{1-x}\text{Sb}_x$ en fonction de la composition (x).

3.7 Les propriétés thermiques

Les propriétés thermodynamiques des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ ont été calculées en utilisant le logiciel ABINIT [<http://www.abinit.org>] et le programme Gibbs2 [83], en appliquant le modèle Debye avec son approximation quasi-harmonique [47]. Ces propriétés sont dérivées des relations énergie-volume pour différentes températures, couvrant une plage allant de 0,0 à 1300 K.

Parmi les propriétés thermodynamiques calculées la capacité calorifique C_V , la température Θ_D , l'entropie S , et le coefficient α . De plus, les quantités thermodynamiques sont calculées en fonction de la température et la concentration x . La température Debye revêt une importance fondamentale pour un matériau, influençant diverses propriétés telles que la capacité thermique, les températures de fusion, et l'élasticité [84, 85].

3.7.1 Volume et module de compressibilité

Le volume calculé des alliages étudiés $YP_{1-x}Sb_x$ à basse température, le volume est presque constant entre 0 et 100K ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Lorsque $T > 100K$, la température augmente linéairement. Le paramètre de réseau augmente à toutes les concentrations de Sb, car le volume des cristaux augmente avec la température. L'augmentation du volume avec la température à chaque concentration correspond à une augmentation du paramètre du réseau. Il est possible d'interpréter que l'augmentation des concentrations de Sb et l'augmentation de la température ont des effets sur les volumes similaires.

La figure 3.15 montre la variation du volume en fonction de la température à des concentrations Sb données.

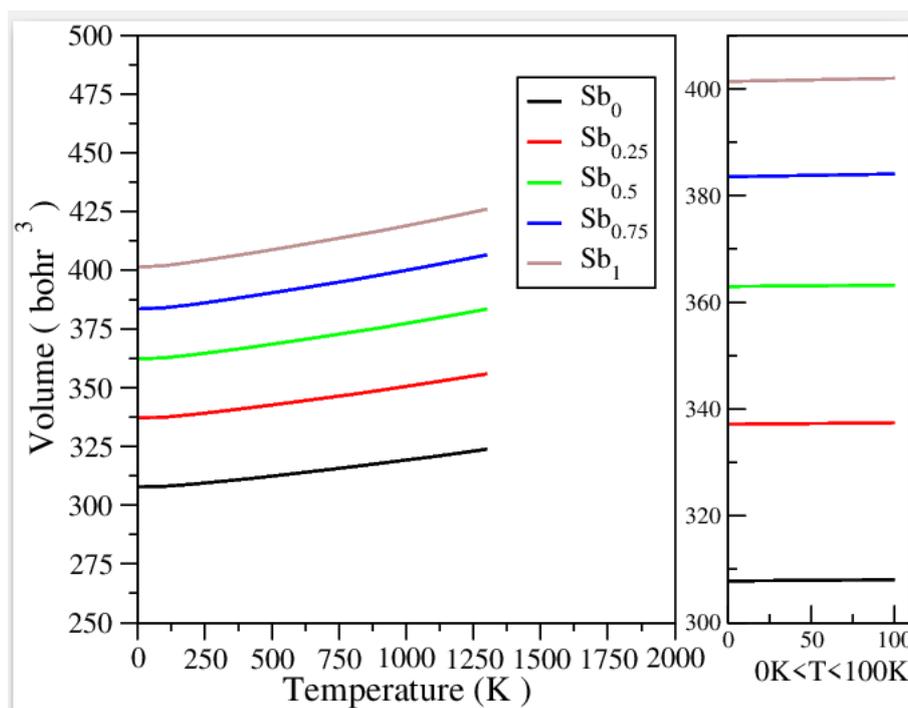


Figure 3.15 – Variation du volume des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la température et des concentrations Sb.

La variation de module de compressibilité B en fonction de la température pour les alliages $YP_{1-x}Sb_x$ de toutes les compositions à une pression nulle ($P = 0$ GPa) est présenté à la figure 3.16. Le module de compressibilité indique comment le composé réagit à la contrainte hydrostatique. Il convient de noter que le module "B" est approximativement constant à basse température ($T = 0, 100$ K) et diminue à mesure que la température augmente. Le module "B" réduit à mesure que la concentration en Sb augmente à température fixe. Ceci indique que la concentration en Sb augmente la compressibilité de l'alliage. Nous pouvons conclure que l'augmentation de x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) et la diminution de la température ont des effets sur le module d'élasticité presque identiques.

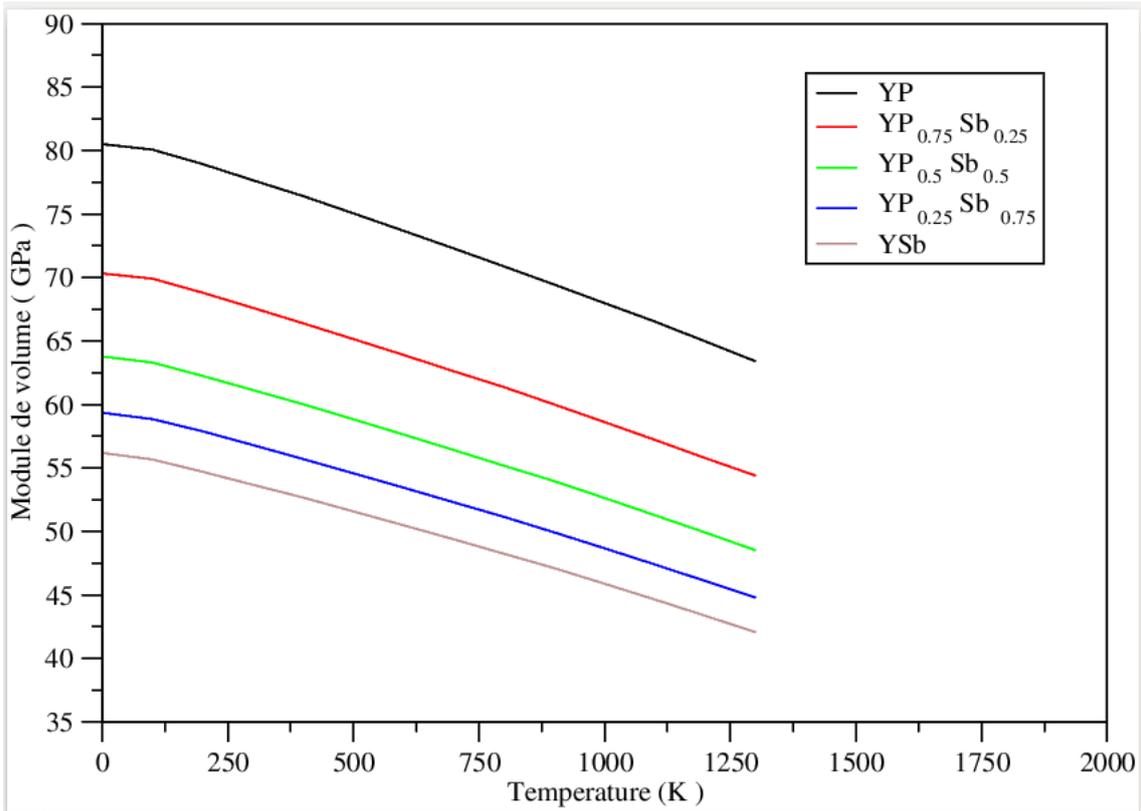


Figure 3.16 – Variation du module "B" en fonction de "T" et de la concentration de atomes de Sb des alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

3.7.2 La capacité calorifique C_v et C_p

L'énergie interne totale minimisée de la cellule unitaire, la valeur de la condition de pression hydrostatique et le terme dynamique sont représentés par la fonction de Gibbs hors équilibre, $G^*(V; P, T)$. [56, 86]

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (3.7.1)$$

- $E(V)$ L'énergie interne totale minimisée pour l'unité cellule.
- PV La Valeur de la condition de pression hydrostatique.
- A_{vib} Le terme dynamique exprimé dans l'application du modèle de Debye de la densité d'états des phonons, décrit dans [56, 86]

$$A_{vib} = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}) - D(\theta/T) \right] \quad (3.7.2)$$

n représente le nombre d'atomes par unité de formule. Pour un solide isotrope, la valeur de $D(\theta/T)$ est [86].

$$D(\theta/T) = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n)^{\frac{1}{3}} \rho_\sigma \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3.7.3)$$

k_B le facteur de Boltzmann, relie l'énergie thermique et la température.

B_s est une mesure de la capacité d'un matériau à résister à la compression (Le module de masse adiabatique).

La compressibilité statique, B_s , peut être approximée.

$$B_s \cong B_V = V \frac{d^2 E(v)}{dV^2} \quad (3.7.4)$$

Comme nous le verrons plus loin, après avoir résolu la relation 3.7.4, il est possible de trouver l'équation thermique de $V(P, T)$. Cela vous permettra d'obtenir les formules suivantes pour le paramètre à évaluer, etc. [87].

$$B_T(P, V) = V \left(\frac{\delta G^*(V; P, T)}{\delta V^2} \right)_{P, T} \quad (3.7.5)$$

La capacité calorifique d'un solide dépend de sa structure. Il est généralement plus élevé pour les matériaux métalliques que pour les matériaux non métalliques. La capacité calorifique des matériaux est cruciale, parce qu'il an une variété d'utilisations, telles que la conception de systèmes de chauffage et de refroidissement, la modélisation de réactions chimiques et la compréhension des propriétés des solides. C_v égale.

$$C_v = 3nk \left\{ 4D(\theta/t) - \frac{(3\theta/T)}{e^{\theta/T} - 1} \right\} \quad (3.7.6)$$

Le programme Gibbs2 est basé sur la DFT utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques des alliages telles que l'entropie, paramètre de dilatation thermique α et la capacité calorifique C_v , C_p . Les contributions vibrationnelles des capacités calorifiques spécifiques des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ à un volume constant C_v induit par un changement de température peuvent être déterminées à l'aide d'ABINIT. La figure 3.17 montre les résultats, à $P = 0$. La capacité calorifique C_v approche de zéro à pression nulle et $T=0$

K. Les valeurs de C_v augmentent par T^3 entre 0 et 200 K en raison du modèle quasi-harmonique de Debye et s'approchent de zéro lorsque la température disparaît. De 200 à 500 K, C_v augmente lentement avec l'augmentation de la température et des asymptotes jusqu'à une valeur constante de $49,755 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en $T=750 \text{ K}$, connue sous le nom de limite Dulong-Petit [88].

Ainsi, C_V fluctue en fonction des concentrations de Sb et connaît une légère augmentation avec l'accroissement de la concentration. Globalement, à mesure que la température s'élève, toutes les concentrations présentent une augmentation d'environ la même capacité calorifique.

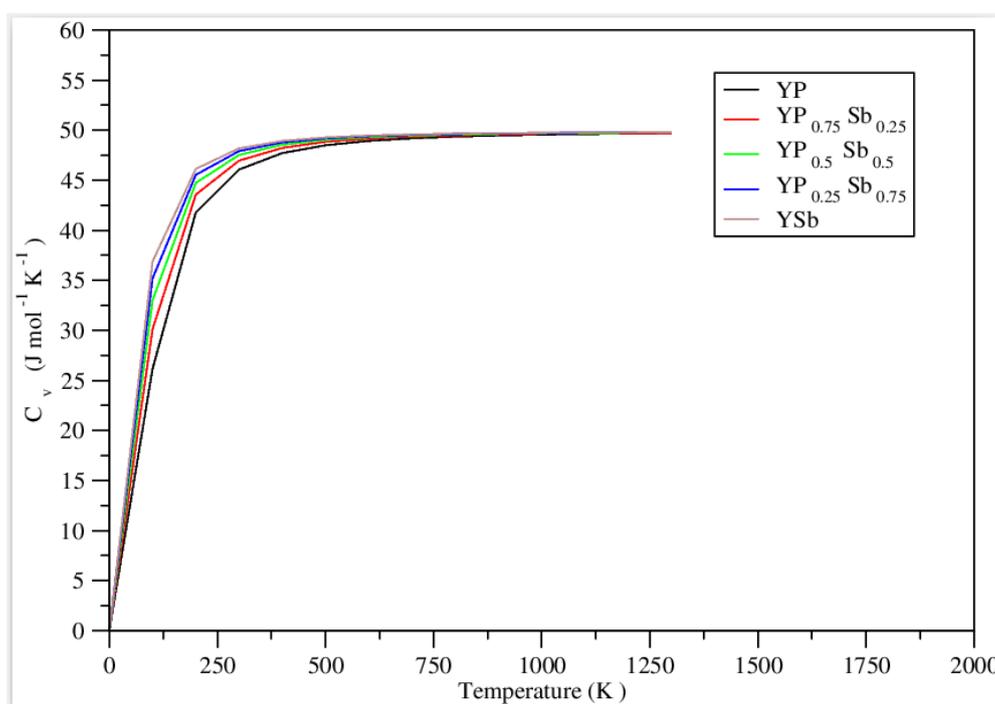


Figure 3.17 – La capacité thermique C_v des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la température et la concentration de Sb.

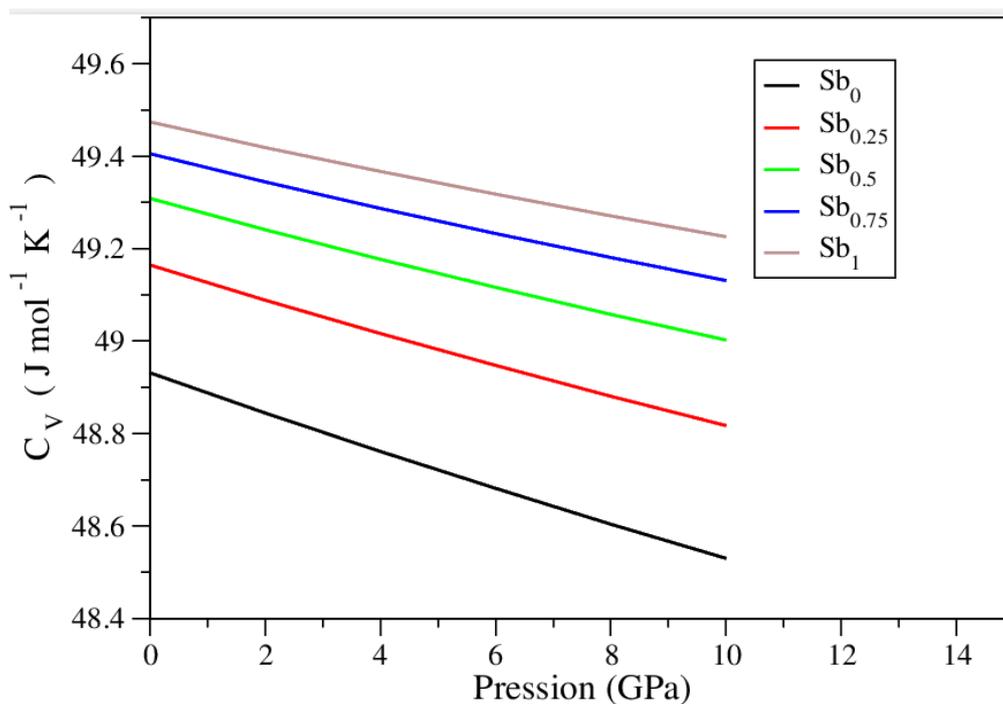


Figure 3.18 – La capacité thermique C_v des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ est influencée par la pression et la concentration de Sb..

La figure 3.18 illustre la variation de la capacité thermique C_v des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la pression, à une température constante. Selon cette représentation graphique, il est évident qu'à une certaine composition de Sb, la diminution du C_v est approximativement linéaire avec l'élévation de la pression. De plus, à pression constante, on observe une augmentation du C_v en corrélation avec la concentration de Sb.

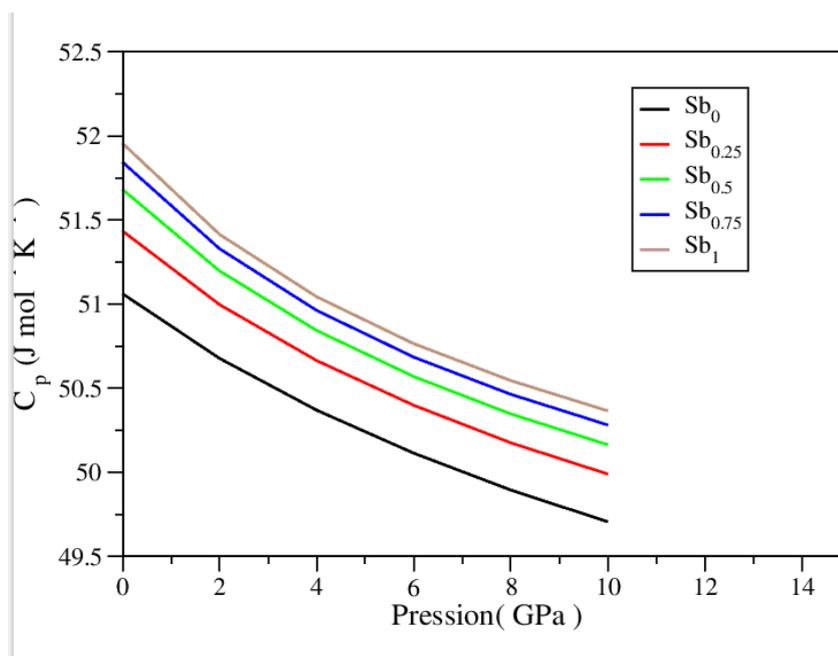


Figure 3.19 – La capacité thermique C_p des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la pression et la concentration de Sb.

La Figure 3.19 illustre les variations de la capacité calorifique C_p en fonction de la pression et de la concentration en Sb à une température donnée. L'évolution de C_p est similaire à celle de C_v pour une température et une concentration données : C_p diminue approximativement de manière linéaire avec l'augmentation de la pression et augmente avec la concentration en Sb à une température et une pression données.

3.7.3 Température de Debye θ_D .

Étant donné que θ_D reflète les oscillations du réseau cristallin, elle revêt une importance cruciale en physique des solides. Plusieurs méthodes peuvent être employées pour évaluer cette température caractéristique, telles que le point de fusion, le coefficient de dilatation, la rayons X, infrarouge, thermique et électrique, ainsi que la compressibilité [89]. La courbe 3.20 présentée la variation de θ_D en fonction de T, pour des concentrations en antimoine (Sb) allant de 0 à 1 par incréments de 0,25, dans les alliages $YP_{1-x}Sb_x$ à pression constante. Cette représentation montre que θ_D dépend à la fois de la concentration en Sb et de la température, pour des valeurs de T comprises entre 0 et 1300 K.

Pour toutes les concentrations, la température de Debye reste pratiquement fixé de 0 à 100 K, puis diminue de manière quasi linéaire avec l'élévation de la température de 100 à 1300 K. À une température fixe, la croissance de la concentration en Sb entraîne une diminution proportionnelle de la température de Debye. Par conséquent, on observe que YP possède une température de Debye plus élevée que YSb.

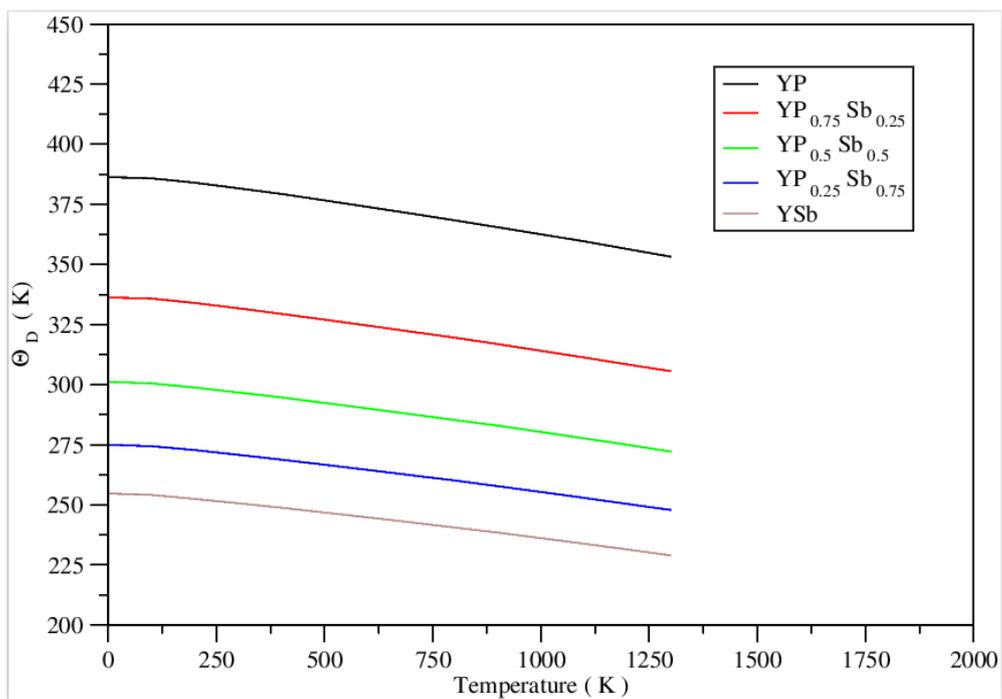


Figure 3.20 – Variation de θ_D par rapport à la température et à la concentration Sb pour les alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

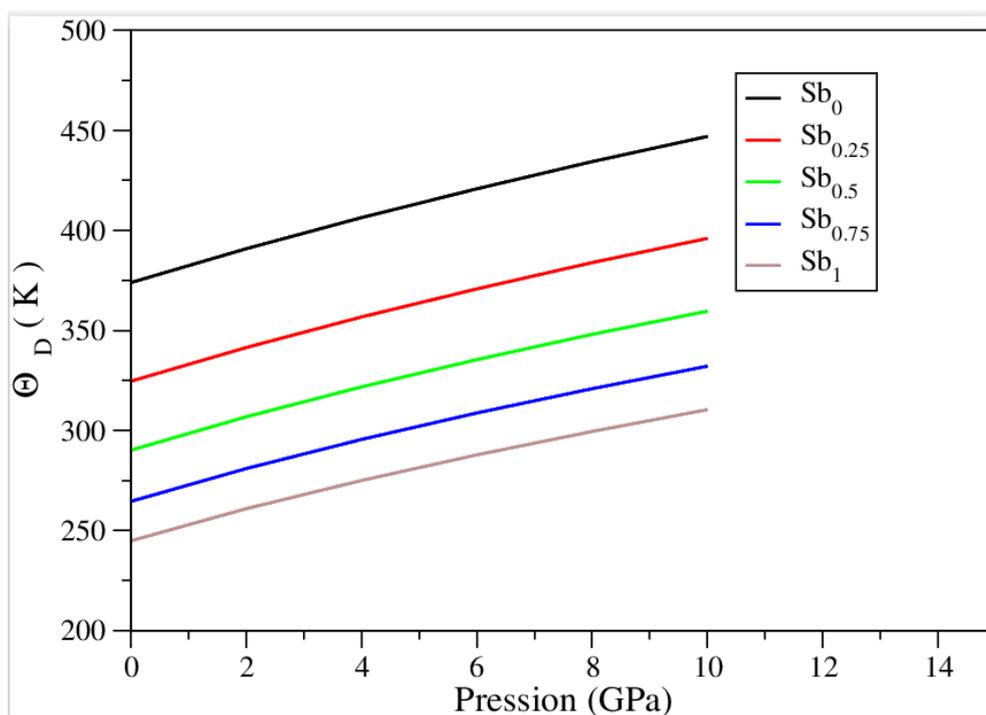


Figure 3.21 – Les variations de température de Debye θ_D par rapport à la pression et à la concentration Sb pour les alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

3.7.4 Entropie S.

La mesure de la désordre ou de la randomisation d'un système est l'entropie (S). En thermodynamique et en physique statistique, c'est une grandeur essentielle. L'entropie est le nombre de configurations possibles d'un système pour un état donné, en termes simples. Un (système) a une entropie plus élevée lorsqu'il est plus désordonné.

Dans le modèle de Debye quasi-harmonique, l'entropie (S) est définie par la relation suivante .

$$S = nK[4D(\theta/T) - 3\ln(1 - e^{-\theta/T})] \quad (3.7.7)$$

La figure 3.22 montre la variation de l'entropie S par rapport à la température et à la concentration en Sb.

L'entropie S rend compte de la dispersion de l'énergie et de la matière. À une échelle microscopique, l'entropie peut être caractérisée comme le désordre du système [54]. On

constate que lorsque la concentration en Sb augmente, l'entropie S augmente rapidement. Pour toutes les concentrations, l'entropie augmente avec la température, comme il est possible de l'observer. Cette augmentation s'explique par le fait que la contribution vibratoire augmente avec l'élévation de la température [90].

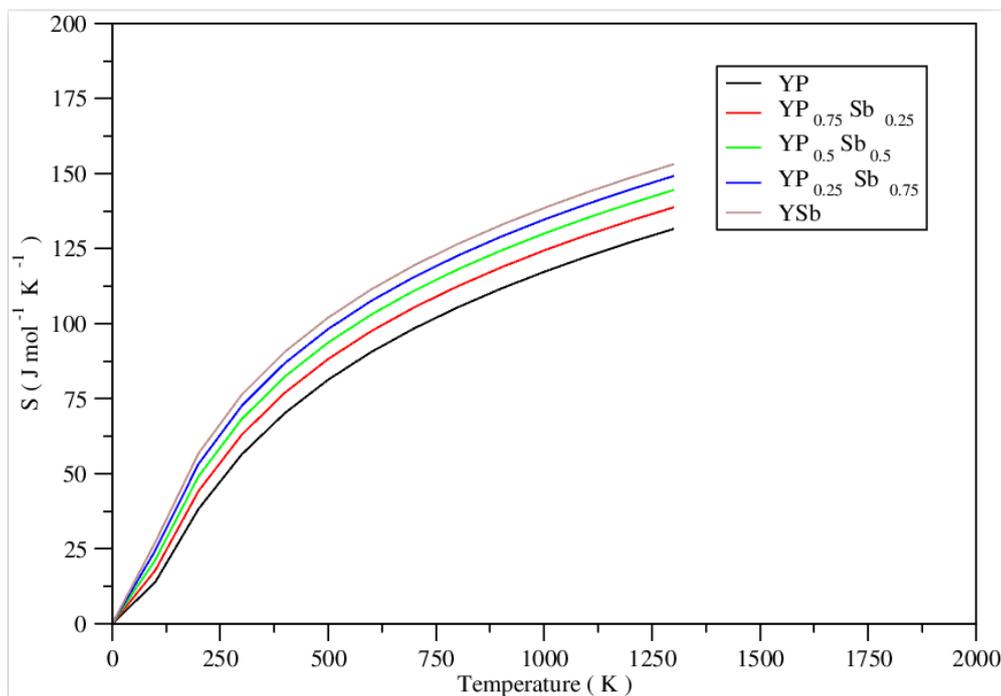


Figure 3.22 – Variation de l'entropie S en fonction de la température et la concentration Sb des alliages $YP_{1-x}Sb_x$.

3.7.5 Le coefficient d'expansion thermique α .

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (3.7.8)$$

γ Le paramètre Gruneisen, qui est défini comme.

$$\gamma = \frac{-d \ln \theta(V)}{d \ln(V)} \quad (3.7.9)$$

En sachant le paramètre Gruneisen, il est possible de calculer facilement le module de compressibilité adiabatique.

$$B_S = B_T(1 + \alpha \gamma T) \quad (3.7.10)$$

La figure 3.23 montre la variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température et de la concentration Sb. Elle augmente lentement à de faibles températures, de 0 à 250 K, selon T^3 ; mais au-delà de 250 K, elle augmente lentement. Tandis que la température augmente, l'augmentation devient plus lisse. Nos prédictions sont similaires à celles d'autres auteurs qui ont utilisé des calculs de premier principe pour d'autres alliages ternaires, ce qui signifie que ces résultats sont utiles pour le bon fonctionnement des dispositifs thermoélectriques [91].

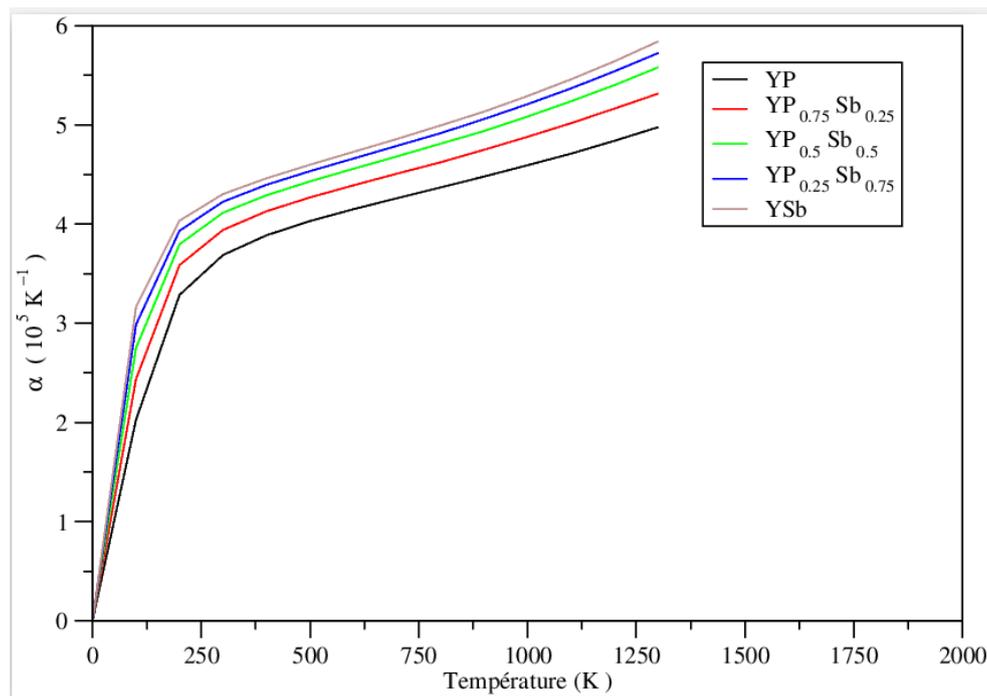


Figure 3.23 – Présentation du coefficient de dilatation thermique des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ en variant la température et la concentration x.

3.8 Conclusion générale.

Le code ABINIT, la théorie fonctionnelle de densité (DFT) et l'approximation GGA et VCA sont utilisées pour étudier quelques propriétés physiques sachant les propriétés structurales, l'élastique, dynamique et thermodynamique. (Nous avons utilisé le code Gibbs2, qui utilise le modèle quasi-harmonique Debye) dans la plage $0 < T < 1300$ K des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$ dans la structure (B1 : la phase stable) où ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Les résultats fournissent une compréhension détaillée des propriétés physiques des alliages ternaires $YP_{1-x}Sb_x$, cette étude est une introduction pour les expérimentateurs. Dans les composés binaires YP et YSb, où x prend respectivement les valeurs de 0 et 1, les paramètres tels que la constante de maille a , le module de compressibilité B , et sa première dérivée B' ont été calculés et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques existants. Les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour ces composés montrent une résistance à la compression plus élevée que le cisaillement. Les propriétés dynamiques ont également été déterminées, avec des courbes de dispersion des phonons révélant six modes, comprenant trois branches acoustiques et trois optiques à travers toute la zone Brillouin.

Le calcul de la charge effective Born Z^* et des constantes diélectriques statiques et électroniques ε_0 et ε_∞ a montré des valeurs en accord satisfaisant avec les données existantes pour ces composés binaires.

De plus, la température de Debye θ_D , l'entropie S et le coefficient d'expansion thermique α présentent une concordance notable avec d'autres résultats rapportés dans la littérature.

Les résultats sont prédits sans travaux expérimentaux ou théoriques dans les alliages $YP_{1-x}Sb_x$. Le paramètre a , $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , est déterminé en fonction de la concentration de l'atome de Sb et correspond très bien à la loi de Vegard. La différence entre le changement de module B en fonction de la concentration (x) et les valeurs prédites obtenues à partir de la dépendance linéaire de la composition (LCD) est examinée. Les constants élastiques diminuent à mesure que la concentration (x) diminue, ce qui signifie que les alliages d'yttrium $YP_{1-x}Sb_x$ perdent leur résistance à la compression et au cisaillement à mesure que la concentration (x) augmente. L'ensemble complet des spectres de phonons des alliages $YP_{1-x}Sb_x$ présente des modes de fréquence positifs indiquant la

stabilité dynamique de toutes les concentrations.

Les modes optiques vibrent via les atomes ($P_{1-x}Sb_x$), tandis que les modes acoustiques vibrent via les atomes d'yttrium. Les fréquences aux points de symétrie élevée réduisent à mesure que la concentration x des atomes de Sb augmente. La valeur calculée de la charge effective Z^* , diminue avec l'augmentation de la composition (x), tandis que la constante électronique et statique (ε_0 et ε_∞) augmente avec l'augmentation des concentrations de x .

À toutes les concentrations de Sb, nous avons découvert que le volume augmente avec l'augmentation de la température. De plus, la concentration de Sb augmente les rendements en volume. De plus, le module B diminue à mesure que la température augmente et diminue pour toutes les concentrations de Sb. La capacité thermique C_v augmente avec la température à pression nulle et reflète la concentration Sb. La capacité calorifique C_v diminue à mesure que la pression augmente à une température fixe. La capacité thermique C_v augmente avec la concentration Sb pour une pression et une température spécifiques.

La capacité calorifique de C_p diminue en raison de ses concentrations et des pressions fixes. À pression nulle, θ_D est presque constante de 0 à 100 K et diminue presque linéairement à 100 à 1300 K. θ_D augmente avec la pression à chaque fois que la concentration de Sb augmente (en proportions variées), à une concentration et à une température spécifiques. Cependant, la concentration de θ_D diminue avec la pression et la température. Les coefficients d'expansion thermique α et d'entropie S augmentent avec la température et augmentent également avec la concentration de Sb. Les propriétés thermiques de ces alliages ternaires n'ont pas été étudiées auparavant. Nous espérons que cette modeste étude encourageront de nouvelles approches de recherche théorique et expérimentale.

Bibliographie

- [1] A Bouhemadou. Elastic constants and high pressure structural transitions in yttrium pnictides. *Computational materials science*, 43(4) :1112–1116, 2008.
- [2] Archana Singh, Vipul Srivastava, Mahendra Aynyas, and Sankar P Sanyal. High pressure structural phase transition and elastic properties of yttrium pnictides. *Physica B : Condensed Matter*, 404(12-13) :1852–1857, 2009.
- [3] J Hayashi, I Shirovani, K Hirano, N Ishimatsu, O Shimomura, and T Kikegawa. Structural phase transition of scsb and ysb with a nacl-type structure at high pressures. *Solid state communications*, 125(10) :543–546, 2003.
- [4] C Stampfl, W Mannstadt, R Asahi, and Arthur J Freeman. Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides : Density-functional theory lda, gga, and screened-exchange lda flapw calculations. *Physical Review B*, 63(15) :155106, 2001.
- [5] B Amrani and F El Haj Hassan. Theoretical study of iii-v yttrium compounds. *Computational materials science*, 39(3) :563–568, 2007.
- [6] S Azzi, A Zaoui, H Boublenza, IS Messaoudi, and M Ferhat. Phonon instabilities leading to structural phase transition in yn and yp : A first-principles study. *Journal of alloys and compounds*, 588 :133–137, 2014.
- [7] Ahd Louafi, Yassine Chaouche, and Amira El Hassasna. A dft study on the structural, elastic and phonons properties of yp1- xsbx alloys. *Applied Physics A*, 127(7) : 506, 2021.

-
- [8] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6) :1049, 1926.
- [9] EP Adams. E. schrödinger, mémoires sur la mécanique ondulatoire. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 39(11) :854–854, 1933.
- [10] Max Born and J Robert Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. «, 1927.
- [11] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge university press, 1928.
- [12] Julien Claudot. *Développements et applications de méthodes pour la description de l'énergie de corrélation dans les molécules et les solides*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2018.
- [13] Samir Zerroug. *Propriétés mécaniques optiques et électroniques des semi conducteurs II-X (X= S, Se et Te)*. PhD thesis, 2018.
- [14] Joseph Morin and Jean Marie Pelletier. *Density functional theory : Principles, applications and analysis*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2013.
- [15] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [16] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [17] P Gombâs. *Die statistische theorie des atoms und ihre anwendungen*. springer-verlag, 1949.
- [18] John C Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical review*, 81(3) : 385, 1951.

- [19] Rezső Gáspár. Über eine approximation des hartree-fockschen potentials durch eine universelle potentialfunktion. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 3 (3) :263–286, 1954.
- [20] P Hohenberg and WJPR Kohn. Density functional theory (dft). *Phys. Rev*, 136 (1964) :B864, 1964.
- [21] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [22] Ágnes Nagy. Density functional. theory and application to atoms and molecules. *Physics Reports*, 298(1) :1–79, 1998.
tudetudetude
- [] Rezkallah Tebeur. tude des propriétés structurales et magnétiques de semi-conducteur zno dopé avec les métaux de transition. 2017.
- [24] Abdelkader KHOUIDMI et al. *Etude ab-initio des propriétés physiques des doubles pérovskites Ba₂BNbO₆ (B : Lanthanide)*. PhD thesis, 2018.
- [25] Robert A Harris. Induction and dispersion forces in the electron gas theory of interacting closed shell systems. *The Journal of chemical physics*, 81(5) :2403–2405, 1984.
- [26] Amel SOUIDI. *Etude des propriétés spintroniques du double Perovskite type ABCO₆*. PhD thesis, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [27] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [28] JH Wood and A Michael Boring. Improved pauli hamiltonian for local-potential problems. *Physical Review B*, 18(6) :2701, 1978.
- [29] F Rosicky, P Weinberger, and F Mark. Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 9 (17) :2971, 1976.

- [30] Conyers Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12) :1169, 1940.
- [31] John C Slater. An augmented plane wave method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 92(3) :603, 1953.
- [32] MM Saffren and J Co Slater. An augmented plane-wave method for the periodic potential problem. ii. *Physical Review*, 92(5) :1126, 1953.
- [33] DD Koelling and GO Arbman. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 5(11) :2041, 1975.
- [34] O Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8) :3060, 1975.
- [35] Koelling. Dd & arbman, go. *J. Phys. F*, 1975 :5–2041, 1975.
- [36] Ý NAGAZDOV Á KRIST. Počítačové modelování vlastností sigma fází.
- [37] Langueur HASSINA. *Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs I VI V*. PhD thesis, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas, 2014.
- [38] Enrico Fermi. Displacement by pressure of the high lines of the spectral series. *Nuovo Cimento*, 11 :157, 1934.
- [39] Hermann G Grimmeiss. Silicon-germanium—a promise into the future? *Semiconductors*, 33 :939–941, 1999.
- [40] N Richard. Actinides and lanthanides under pressure : the pseudopotential approach ; actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel. 2002.
- [41] Norman Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3) :1993, 1991.
- [42] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11) :7892, 1990.

- [43] Kari Laasonen, Roberto Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*, 43(8) :6796, 1991.
- [44] Kari Laasonen, Alfredo Pasquarello, Roberto Car, and Changyol Lee. Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials prb 1993 47 10142-10153.
- [45] Christian Hartwigsen, Sephen Goedecker, and Jürg Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Physical Review B*, 58(7) :3641, 1998.
- [46] Chaouche Yassine and Souadkia Mourad. Structural, elastic and dynamical properties of $\text{yp}_{1-x}\text{as}_x$ alloys from first principles calculations. *Pramana*, 93 :1–9, 2019.
- [47] Xavier Gonze, J-M Beuken, Razvan Caracas, F Detraux, M Fuchs, G-M Rignanese, Luc Sindic, Matthieu Verstraete, G Zerah, F Jollet, et al. First-principles computation of material properties : the abinit software project. *Computational Materials Science*, 25(3) :478–492, 2002.
- [48] Xavier Gonze. A brief introduction to the abinit software package. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5-6) :558–562, 2005.
- [49] N Troullier and JoséLuís Martins. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications*, 74(7) :613–616, 1990.
- [50] Martin Fuchs and Matthias Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119(1) :67–98, 1999.
- [51] James D Pack and Hendrik J Monkhorst. " special points for brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4) :1748, 1977.
- [52] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12) :5188, 1976.

- [53] L Nordheim. The electron theory of metals. *Ann. Phys*, 9 :607, 1931.
- [54] Xavier Gonze, GM Rignanese, M Verstraete, JM Beuken, Y Pouillon, R Caracas, F Jollet, M Torrent, G Zerah, M Mikami, et al. Z. für kristallogr. *Cryst. Mater*, 220 :558, 2009.
- [55] Xavier Gonze, Bernard Amadon, P-M Anglade, J-M Beuken, François Bottin, Paul Boulanger, Fabien Bruneval, Damien Caliste, Razvan Caracas, Michel Côté, et al. Abinit : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12) :2582–2615, 2009.
- [56] MA Blanco, E Francisco, and V Luana. Gibbs : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1) :57–72, 2004.
- [57] Mario Pitteri and Giovanni Zanzotto. On the definition and classification of bravais lattices. *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, 52(6) : 830–838, 1996.
- [58] Mark Robert Michel. *Electronic structure study of copper-containing perovskites*. PhD thesis, UCL (University College London), 2010.
- [59] M Shoaib, G Murtaza, R Khenata, M Farooq, and Roshan Ali. Structural, elastic, electronic and chemical bonding properties of ab (a= sc, y, la ; b= n, p, as, sb, bi) from first principles. *Computational materials science*, 79 :239–246, 2013.
- [60] Yassine Chaouche. Etude ab initio des spectres des phonons et les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs. 2017.
- [61] HF Franzen and AV Hariharan. The high-temperature vaporization thermodynamics of lanthanum and yttrium monophosphides as determined by knudsen effusion. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(10) :975–984, 1980.
- [62] Chaouche Yassine and Benkhedir Mohammed Loutfi. First-principles calculations of the dynamical and thermodynamic properties of yttrium compounds yx (x= n, p, as and sb). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 37 :336–344, 2016.

- [63] Jian Meng and Yufang Ren. Studies on the electrical properties of rare earth monophosphides. *Journal of Solid State Chemistry*, 95(2) :346–351, 1991.
- [64] P Rodríguez-Hernández and A Muñoz. Theoretical study of the pressure-induced structural phase transition of scsb and ysb. *International journal of quantum chemistry*, 101(6) :770–773, 2005.
- [65] Francis Dominic Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9) :244–247, 1944.
- [66] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical review B*, 90(22) :224104, 2014.
- [67] Shouxin Cui, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, and Hong Liu. First-principles study of high-pressure phase transformations in labi. *Solid state communications*, 149(25-26) :996–999, 2009.
- [68] Max Born, Kun Huang, and M Lax. Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7) :474–474, 1955.
- [69] Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11) :809, 1947.
- [70] Kin Mun Wong, SM Alay-e Abbas, A Shaukat, Yaoguo Fang, and Yong Lei. First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of o-vacancies at the zno polar and non-polar surfaces. *Journal of Applied Physics*, 113(1), 2013.
- [71] A Bouhemadou and R Khenata. Ab initio study of structural phase stability and elastic properties of scsb and ysb under pressure effect. *Physics Letters A*, 362(5-6) : 476–479, 2007.
- [72] Wenxia Feng, Shouxin Cui, Haiquan Hu, Guiqing Zhang, Zengtao Lv, and Zizheng Gong. First-principles study of phase transition and elastic properties of scsb and ysb compounds. *Phase Transitions*, 83(6) :450–456, 2010.

- [73] Mourad Souadkia. *Etude des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn et GeSn*. PhD thesis, 2008.
- [74] Yassine Chaouche. Dynamic and thermodynamic properties of antiperovskite compound binca3. *Bulletin of Materials Science*, 44(2) :111, 2021.
- [75] Nihat Arıkan, Hamza Yaşar Ocak, Gökçen Dikici Yıldız, Yasin Göktürk Yıldız, and Rahmi Ünal. Investigation of the mechanical, electronic and phonon properties of x2scal (x= ir, os, and pt) heusler compounds. *Journal of the Korean Physical Society*, 76 :916–922, 2020.
- [76] Murat Çanlı, Esin İlhan, and Nihat Arıkan. First-principles calculations to investigate the structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the full-heusler alloys x2scga (x= ir and rh). *Materials Today Communications*, 26 : 101855, 2021.
- [77] Gökçen Dikici Yıldız, Yasin Göktürk Yıldız, Selgin Al, Ahmet İyigör, and Nihat Arıkan. Computational investigations of mechanic, electronic and lattice dynamic properties of yttrium based compounds. *International Journal of Modern Physics B*, 32(20) :1850214, 2018.
- [78] Nihat Arıkan, Gökçen Dikici Yıldız, Yasin Göktürk Yıldız, and Ahmet İyigör. Electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of hfirx (x= as, sb and bi) compounds : insights from dft-based computer simulation. *Journal of Electronic Materials*, 49 :3052–3062, 2020.
- [79] Ph Ghosez, J-P Michenaud, and Xavier Gonze. Dynamical atomic charges : The case of abo3 compounds. *Physical Review B*, 58(10) :6224, 1998.
- [80] F Soyalp and Ş Uğur. Structural, electronic and phonon properties' investigation of yp and yas compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(4) :791–798, 2008.
- [81] Xinjie Wang and David Vanderbilt. First-principles perturbative computation of dielectric and born charge tensors in finite electric fields. *Physical Review B*, 75(11) : 115116, 2007.

- [82] Xavier Gonze, Douglas C Allan, and Michael P Teter. Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24) :3603, 1992.
- [83] Alberto Otero-de-la Roza, David Abbasi-Pérez, and Víctor Luaña. Gibbs2 : A new version of the quasiharmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications*, 182(10) :2232–2248, 2011.
- [84] Amal Moussali, Mahdad Benzardjab Amina, Benattou Fassi, Ibrahim Ameri, Mohammed Ameri, and Y Al-Douri. First-principles calculations to investigate structural and thermodynamic properties of ni₂laz (z= as, sb and bi) heusler alloys. *Indian Journal of Physics*, 94 :1733–1747, 2020.
- [85] Sobhit Singh, Irais Valencia-Jaime, Olivia Pavlic, and Aldo H Romero. Elastic, mechanical, and thermodynamic properties of bi-sb binaries : Effect of spin-orbit coupling. *Physical Review B*, 97(5) :054108, 2018.
- [86] M Flórez, JM Recio, E Francisco, MA Blanco, and A Martín Pendás. First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides. *Physical Review B*, 66(14) :144112, 2002.
- [87] Richard Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5) :349, 1952.
- [88] AT Petit and PL Dulong. Study on the measurement of specific heat of solids. *Ann. Chim. Phys*, 10 :395, 1819.
- [89] U Piespergen. Heat capacity and debye temperatures. In *Semiconductors and semi-metals*, volume 2, pages 49–60. Elsevier, 1966.
- [90] L Hamioud, A Boumaza, S Touam, H Meradji, S Ghemid, F El Haj Hassan, R Khenata, and S Bin Omran. First-principles calculations of the structural, electronic, optical and thermal properties of the bn x as_{1-x} alloys. *Philosophical Magazine*, 96(16) :1694–1711, 2016.

-
- [91] William López-Pérez, P Castro-Diago, L Ramírez-Montes, Alvaro González-García, and R González-Hernández. Effects of scandium composition on the structural, electronic, and thermodynamic properties of $sc_x y_{1-x}$ metallic alloys. *Philosophical Magazine*, 96(5) :498–510, 2016.