

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

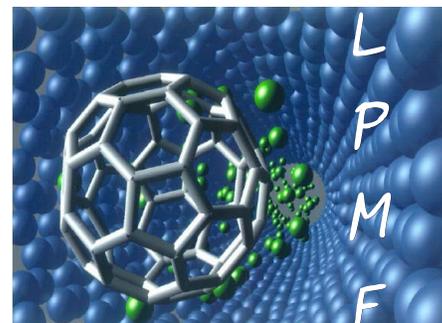
MOHAMED BOUDIAF

(USTO-MB)



Faculté de Physique

Département de Génie Physique



Spécialité : Physique

Option: Physique de la matière condensée

**THESE**

Présentée Par:

Mme Brahmia née Azzi Saliha

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences en  
Physique

**THEME**

**Etude de premier principe de la structure  
électronique des composés Yttrium-V  
(YN, YP, YAs, YSb et YBi)**

Soutenue le : 26 Février 2014 devant le jury:

**PRESIDENT  
RAPORTEUR  
EXAMINATEUR  
EXAMINATEUR  
EXAMINATEUR**

M Hiadsi Said  
M Ferhat Mohamed  
M Zaoui Ali  
M Kadri Abderrahmane  
M Belaidi Abdelkader

Professeur (USTO-MB)  
Professeur (USTO-MB)  
Professeur (Ecole Polytechnique de Lille )  
Professeur (Univ Es-Sénia Oran)  
Professeur (E.N. Polytechnique d'Oran)

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>vi</b>
<b>Dédicace</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Théorie de la fonctionnelle de densité</b>	<b>5</b>
Introduction . . . . .	5
1.1 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) . . . . .	6
1.1.1 La théorie de Kohn et Hohenberg . . . . .	6
1.1.2 Notion de la fonctionnelle de densité . . . . .	7
1.1.3 Les différentes interactions présentes dans la D.F.T . . . . .	7
1.1.4 L'approximation de la densité locale (L.D.A) . . . . .	8
1.1.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .	12
1.2 Théorie des perturbations de la densité fonctionnelle . . . . .	13
Introduction . . . . .	13
1.2.1 Théorie de la réponse linéaire . . . . .	14
<b>2 Méthodes de base de calcul</b>	<b>16</b>
Introduction . . . . .	16
2.1 La méthode du pseudopotentiel . . . . .	17

Introduction . . . . .	17
2.1.1 Construction des pseudopotentiels . . . . .	18
2.1.2 Position du problème . . . . .	20
2.1.3 Transférabilité et conservation de la norme . . . . .	22
2.1.4 Méthode de Bachelet-Hamann-Schluter (BHS) . . . . .	22
2.1.5 Éléments de matrice : . . . . .	25
2.1.6 Pseudopotentiels à norme conservée . . . . .	25
2.1.7 Pseudopotentiels de Vanderbilt (pseudopotentiel ultra-doux, (ultra-soft)) . . . . .	30
2.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) . . . . .	33
Introduction . . . . .	33
2.2.1 La méthode APW . . . . .	33
2.2.2 Principe de la méthode FP-LAPW . . . . .	36
2.2.3 Le rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) . . . . .	37
2.2.4 Construction des fonctions radiales . . . . .	38
2.2.5 Les fonctions radiales non relativistes . . . . .	38
2.2.6 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ . . . . .	40
2.2.7 Détermination des potentiels . . . . .	42
<b>3 Résultats et discussion</b>	<b>43</b>
3.1 Les principales structures étudiées . . . . .	43
3.1.1 La structure Zinc-Blende ZnS . . . . .	43
3.1.2 Structure de type chlorure de sodium NaCl . . . . .	43
3.1.3 Structure de type Chlorure de Cesium CsCl . . . . .	44
3.2 Les propriétés structurales . . . . .	46

---

3.3	Les propriétés électroniques . . . . .	54
3.3.1	Structures de bandes . . . . .	54
3.3.2	Densité d'états . . . . .	62
3.4	Effet de la pression sur les composés Yttriums-V . . . . .	68
3.4.1	Introduction . . . . .	68
3.4.2	Pression de transition . . . . .	68
3.5	Propriétés dynamiques . . . . .	74
3.5.1	Propriétés structurales des Yttriums-V (méthode du pseudopotentiel	74
3.5.2	Spectre de dispersion des phonons à l'équilibre . . . . .	75
	Introduction . . . . .	75
3.5.3	Recherche de la pression de transition des composés Yttriums-V à partir du calcul dynamique . . . . .	81
3.6	Les propriétés thermodynamiques . . . . .	88
	Introduction . . . . .	88
3.6.1	La capacité thermique . . . . .	88
3.6.2	L'entropie . . . . .	94
3.6.3	L'énergie interne . . . . .	99
3.6.4	Le déplacement quadratique moyen . . . . .	103
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>109</b>
	<b>Publications Internationales</b>	<b>116</b>
	<b>Résumé de thèse</b>	<b>117</b>

# Liste des tableaux

3.1	Propriétés structurales de l'YN, Paramètre du réseau $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques; ZnS, CsCl et NaCl. . . . .	48
3.2	Propriétés structurales de l'YP, Paramètre du réseau $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques; ZnS, CsCl et NaCl. . . . .	49
3.3	Propriétés structurales de l'YAs, Paramètre du réseau $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques; ZnS, CsCl et NaCl. . . . .	49
3.4	Propriétés structurales de l'YSb, Paramètre du réseau $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques; ZnS, CsCl et NaCl. . . . .	50
3.5	Propriétés structurales de l'YBi, Paramètre du réseau $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques; ZnS, CsCl et NaCl. . . . .	50
3.6	Gaps optiques de l'YN, l'YP, et l'YAs avec les différentes approximations GGA, mBJ et Engel-Vosko. . . . .	56
3.7	Gaps optiques de l'YSb, et l'YBi avec les différentes approximations GGA, mBJ et Engel-Vosko avec le couplage spin orbite. . . . .	56
3.8	Intéractions spin orbite de l'YSb, et l'YBi avec les différentes approximations GGA, mBJ et Engel-Vosko. . . . .	56

---

3.9	Détermination des pressions de transition ( $P_t$ ) des composés YV comparées aux résultats théoriques antérieurs et aux données expérimentales (Exp.)	70
3.10	Propriétés structurales des Yttriums-V Paramètres du réseau $a_0$ , modules de compression B et leurs dérivées B', dans la structure NaCl, avec la méthode du pseudopotentiel, comparées avec les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW	74

# Table des figures

2.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique (I) et en région interstitielle (II).	34
3.1	Les structures a) : NaCl, b) : ZnS, et c) : CsCl	45
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YN dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA	51
3.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YP dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA	51
3.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YAs dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA	52
3.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YSb dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA	52
3.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YBi dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl. en utilisant l'approche de la GGA	53
3.7	Structure de bande de l'YN dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA	57

3.8	Structure de bande de l'YP dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA . . . . .	58
3.9	Structure de bande de l'YAs dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA . . . . .	59
3.10	Structure de bande de l'YSb dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA . . . . .	60
3.11	Structure de bande de l'YBi dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA . . . . .	61
3.12	Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YN dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA. . . . .	63
3.13	Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YP dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA. . . . .	64
3.14	Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YAs dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA. . . . .	65
3.15	Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YSb dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA. . . . .	66
3.16	Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YBi dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA. . . . .	67
3.17	Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l'YN. . . . .	71
3.18	Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l'YP. . . . .	71
3.19	Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l'YAs. . . . .	72
3.20	Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l'YSb. . . . .	72
3.21	Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l'YBi. . . . .	73

3.22	Courbe de dispersion des phonons du composé YN à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	76
3.23	Courbe de dispersion des phonons du composé YP à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	76
3.24	Courbe de dispersion des phonons du composé YAs à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	77
3.25	Courbe de dispersion des phonons du composé YSb à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	77
3.26	Courbe de dispersion des phonons du composé YBi à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	78
3.27	Densité d'états des phonons (DOS) totale et partielle du composé YN à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	78
3.28	Densité d'états des phonons (DOS) totale et partielle du composé YP à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	79
3.29	Densité d'états des phonons (DOS) totale et partielle du composé YAs à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	79
3.30	Densité d'états des phonons (DOS) totale et partielle du composé YSb à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	80
3.31	Densité d'états des phonons (DOS) totale et partielle du composé YBi à l'équilibre dans la structure NaCl . . . . .	80
3.32	Courbe de dispersion des phonons du composé YN aux pressions p=120, 160, 180, et 190 GPa . . . . .	83
3.33	Courbe de dispersion des phonons du composé YP aux pressions p=60, 70 et 90 GPa . . . . .	84
3.34	Courbe de dispersion des phonons du composé YAs aux pressions p=60, 90, 92 et 100 GPa . . . . .	85
3.35	Courbe de dispersion des phonons du composé YSb aux pressions p=50, 70, et 81 GPa . . . . .	86

---

3.36	Courbe de dispersion des phonons du composé YBi aux pressions $p=47, 50$ et $60$ GPa . . . . .	87
3.37	Variation de la capacité calorifique du composé YN en fonction de la température. . . . .	91
3.38	Variation de la capacité calorifique du composé YP en fonction de la température. . . . .	91
3.39	Variation de la capacité calorifique du composé YAs en fonction de la température. . . . .	92
3.40	Variation de la capacité calorifique du composé YSb en fonction de la température. . . . .	92
3.41	Variation de la capacité calorifique du composé YBi en fonction de la température. . . . .	93
3.42	Variation du rapport $C_v/T^3$ en fonction de la température. . . . .	93
3.43	Variation de l'entropie du composé YN en fonction de la température. . . . .	96
3.44	Variation de l'entropie du composé YP en fonction de la température. . . . .	96
3.45	Variation de l'entropie du composé YAs en fonction de la température. . . . .	97
3.46	Variation de l'entropie du composé YSb en fonction de la température. . . . .	97
3.47	Variation de l'entropie du composé YBi en fonction de la température. . . . .	98
3.48	Variation de l'entropie des composés Yttrium en fonction de la température. . . . .	98
3.49	Variation de l'énergie interne du composé YN en fonction de la température. . . . .	100
3.50	Variation de l'énergie interne du composé YP en fonction de la température. . . . .	100
3.51	Variation de l'énergie interne du composé YAs en fonction de la température. . . . .	101
3.52	Variation de l'énergie interne du composé YSb en fonction de la température. . . . .	101
3.53	Variation de l'énergie interne du composé YBi en fonction de la température. . . . .	102
3.54	Déplacement quadratique moyen du composé YN en fonction de la température. . . . .	104

---

3.55 Déplacement quadratique moyen du composé YP en fonction de la température. . . . .	104
3.56 Déplacement quadratique moyen du composé YAs en fonction de la température. . . . .	105
3.57 Déplacement quadratique moyen du composé YSb en fonction de la température. . . . .	105
3.58 Déplacement quadratique moyen du composé YBi en fonction de la température. . . . .	106

# Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail.

Je remercie sincèrement mon encadreur Monsieur **M.Ferhat**, Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran, je lui témoigne ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour m'avoir permis de concrétiser l'un de mes plus chers souhaits celui de présenter une thèse de doctorat.

Je tiens également à remercier Monsieur **S.Hiadi**, Professeur à l'Université USTO-MB de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury..

Je remercie, mon ancien professeur en graduation, Monsieur le Professeur **A.Kadri** de l'Université d'Es-Sénia Oran, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur **A.Zaoui**, Professeur à l'école polytechnique de Lille, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je remercie Monsieur **A.Bélaidi**, Professeur à l'école polytechnique d'Oran d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie tous les membres du laboratoire **LPMF**, à commencé par Monsieur **A.Moussaoui** pour ses encouragements, je remercie tous les membres pour leur amitié sincère, leur soutien moral dans les moments difficiles, nous avons formé une vraie famille .

Mes remerciements sincères à mes amies et soeurs H.Boublenza, I.Messaoudi, N.Belmiloud, Z.Choualhi, N.Hamou, H.Heddar, Y.Si Abderrahmane, H.Hadjit et F.Ghaleb.

Je remercie particulièrement mes amis et frères H.Bénaïssa, A.Aidouni, F.Boutaïba, W.Adli, M.Maazouz, M.Bendeddouche, merci pour votre amitié sincère.

Un grand merci à L.Kehal, Y.Chibane, M.Briki sans oublier M.Adlane, et à tous les autres membres.

Je vous souhaite à tous une grande réussite sur tous les plans, votre souvenir restera à jamais gravé dans ma mémoire et dans mon coeur.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail, à la mémoire de mon défunt frère décédé récemment,

à la mémoire de mon défunt père,

à ma chère mère ;

à mon mari, et à ma belle mère

à toute ma famille et belle famille,

à mes chers enfants Mohamed Yassine et Sara Wissam, ,

à mes amis

# Introduction Générale

La technologie des semi-conducteurs a fait un immense progrès, tout au long de ces dernières années. Le domaine de la réalisation des matériaux a été largement étendue grâce à l'utilisation des éléments de la table périodique, pour former des composés binaires, des alliages ou des super-réseaux.

L'industrie recourt de plus en plus à des métaux aux qualités spécifiques, permettant des applications de haute performance. Les métaux rares constituent une palette riche d'environ cinquante éléments dans laquelle puisent aujourd'hui les métallurgistes pour élaborer de nouveaux matériaux. Parmi les métaux rares nous pouvons citer les terres rares.

Les terres rares, qui permettent de réaliser des matériaux clefs, jouent un grand rôle dans les technologies du quotidien : si leurs premiers usages ont été la pierre à briquet et les céramiques, on les trouve maintenant, dans des applications aussi stratégiques que les alliages à hautes performances des turbines aéronautiques, les verres techniques servant, entre autres applications, à la vision de nuit, ou encore les dopants par laser, utilisés dans le domaine de la santé, notamment en chirurgie, ceci grâce à leurs propriétés réfractaires et à leur utilisation dans la fabrication des aimants, dans les télévisions en couleur, le son portable, les turbines des jets, les pots catalytiques des automobiles, les batteries des téléphones portables, les alliages magnétiques, etc.

Groupe d'éléments de la classification périodique, les terres rares sont au nombre de 17, elles comprennent des minéraux tels que l'Europium, le Dysprosium, le Terbium, le Thulium, le Lutetium et l'Yttrium.

Ce dernier, l'Yttrium est un élément chimique, de symbole Y et de numéro atomique 39. C'est un élément de transition d'apparence métallique, qui possède un comportement

chimique proche de celui des lanthanides, et classé historiquement parmi les terres rares, avec le Scandium et les Lanthanides.

En 1787, Carl Axel Arrhenius, un lieutenant de l'armée et chimiste amateur, découvre une roche noire lourde dans une ancienne carrière proche du village suédois d'Ytterby (dans l'archipel de Stockholm), il le baptise ytterbite. Deux ans plus tard, Johan Gadolin, de l'université d'Åbo, l'identifie comme un nouvel oxyde ou "terre" et publie son analyse complète en 1794. Ces travaux sont confirmés en 1797 par Anders Gustaf Ekeberg qui baptise le nouvel oxyde yttria. Dans les décennies qui suivent, on pense que les terres peuvent être réduites pour obtenir des éléments purs, ce qui signifie que la découverte d'une nouvelle terre était équivalente à la découverte d'un nouvel élément, qui aurait alors été dans ce cas l'Yttrium (on donnait aux oxydes une terminaison en -a et aux éléments en -ium). Jusqu'aux années 1920, le symbole chimique utilisé pour l'Yttrium était Yt, puis le Y s'est imposé dans les usages.

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

L'utilisation la plus importante de l'Yttrium est la fabrication de luminophores, tels ceux utilisés dans les téléviseurs à tube cathodiques ou les LEDs. Ses autres applications incluent la production d'électrodes, d'électrolytes, de filtres électroniques, de lasers et de matériaux supraconducteurs, et des applications médicales variées.

Ainsi, du point de vue technologique et fondamental, il est intéressant d'étudier les matériaux formés à partir de l'élément Y avec d'autres éléments, tels ceux appartenants à la colonne V pour former les composés YN, YP, YAs, YSb et YBi.

Peu de travaux ont été réalisés sur cette famille [1]-[14], la plus part se résume à une étude traditionnelle des propriétés structurales et électroniques de ces matériaux, à la recherche de leurs phases la plus stable qui est la phase NaCl, par un calcul de l'énergie totale statique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Ces travaux comportent aussi le calcul de la pression de transition de la phase NaCl à

la phase CsCl par un calcul de l'enthalpie libre de Gibbs à hautes pressions, permettant ainsi la détermination des pressions de transition, ainsi que l'étude de la stabilité mécanique de ces matériaux sous pressions, par le calcul des constantes élastiques [15].

Dans le cadre de notre thèse, nous nous sommes intéressés, non seulement à l'étude de la structure électronique des composés Yttrium-V (YN, YP, YAs, YSb et YBi), (propriétés structurales et électroniques), nous avons recherché la phase la plus stable parmi trois structures NaCl, CsCl et Zinc Blende, puis nous avons déterminé les pressions de transitions par un calcul de l'enthalpie sous hautes pressions.

Nous avons également entrepris de faire une recherche de la stabilité de ces matériaux, par une étude dynamique, ceci grâce à un calcul des phonons à hautes pressions.

En effet, l'étude statique basée sur la détermination de l'énergie totale de plusieurs structures à l'équilibre, ne garantit pas que la structure dont l'énergie minimale est la plus basse est bien la structure la plus stable (du point de vue dynamique), car il se pourrait qu'il existe une autre structure non étudiée qui aurait une énergie totale encore plus basse. D'autre part, le calcul de l'énergie totale de la phase de transition à hautes pressions, n'est pas toujours évident, car s'il y'a des structures qui présentent des énergies totales presque égales (d'une différence de quelques meV), il serait impossible d'affirmer par cette méthode, vers quelle structure la transition va se produire, comme c'est le cas pour le Polonium qui présentait cette problématique, (deux structures à hautes pressions présentant des énergies totales presque similaires), qui n'a pu être résolu que par un calcul dynamique des phonons [16]. Nous pouvons citer aussi l'exemple du PtC [17], et d'autres exemples [18]-[21] qui prouvent bien que cette méthode est la plus indiquée pour l'étude des hautes pressions.

La faiblesse de la méthode statique réside dans le fait de ne pas tenir compte d'une réalité physique évidente qui est la dynamique des atomes. La stabilité mécanique ne reflète qu'une stabilité locale. Par conséquent, l'étude dynamique à hautes pressions est la méthode la mieux adaptée pour l'étude de la stabilité structurale. Ainsi le calcul des phonons, nous permet d'obtenir des informations cruciales.

En dernier lieu, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques de ces matériaux en étudiant l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques telle que l'entropie, l'énergie interne, la capacité calorifique et le déplacement quadratique

moyen des atomes.

Notre manuscrit a été structuré de la manière suivante; le premier chapitre est un rappel de la théorie de la fonctionnelle de densité qui est à la base des méthodes utilisées dans nos calculs.

Le deuxième chapitre expose les méthodes de base de calcul soient la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k, et la méthode du pseudopotentiel Pwscf implémentée dans le code ESPRESSO.

Le troisième chapitre regroupe nos principaux résultats et leurs interprétations. Enfin notre travail sera achevé par une conclusion générale.

# Chapitre 1

## Théorie de la fonctionnelle de densité

### Introduction

La résolution de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \tag{1.1}$$

était limitée aux systèmes formés par un nombre de molécules relativement petit.

Si l'on considère un nombre  $N$  d'électrons, les fonctions d'ondes décrivant le système vont dépendre de  $N$  coordonnées, donc la fonction d'onde globale dépendra de  $3N$  variables, ce qui devient impossible à résoudre.

Pour cela on résoudra le problème par la méthode d'approximation à un électron ou on tient compte de l'effet de tous les électrons sur un électron ou l'on suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un potentiel moyen dû à tous les autres électrons et dans un autre potentiel dû aux ions.

Cette approximation est encore insuffisante et doit être améliorée. L'amélioration apportée est la théorie de la fonctionnelle de densité (Hohenberg et Kohn 1965)[22], qui traite le cristal à partir des données fondamentales, le paramètre de maille ( $a$ ) et le nombre de proton ( $Z$ ).

Cette théorie permet de surmonter cette difficulté en remplaçant la fonction d'onde de Schrödinger à  $3N$  variables, par une distribution de densité électronique de l'état fon-

damentale dans l'espace tridimensionnel, ce qui permet de traiter de façon réaliste les problèmes à N corps.

## 1.1 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Principe : Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental :

$$E = E(\rho) \tag{1.2}$$

### 1.1.1 La théorie de Kohn et Hohenberg

La théorie de la fonctionnelle de densité [22], [23], est basée sur ce théorème[24] qui stipule, qu'à l'état fondamentale, la valeur propre d'une observable est une fonctionnelle unique de la densité. Ainsi, le potentiel extérieur est déterminé à une constante près, si nous connaissons la densité de l'état fondamental.

L'Hamiltonien sera connu si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées. Le caractère variationnel de la fonctionnelle de la densité est donnée par la relation :

$$E(\rho) = \langle (\Psi)_\rho | (T + W + V) | (\Psi)_\rho \rangle \tag{1.3}$$

V est le potentiel extérieur, T L'énergie cinétique et W l'énergie d'interaction entre particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur .

A l'état fondamental :

$$E_0 = E(\rho_0), \tag{1.4}$$

$\rho_0$  étant la densité de charge des électrons à l'état fondamental .

$E_0$  est la valeur minimale que peut prendre  $E(\rho)$ .

### 1.1.2 Notion de la fonctionnelle de densité

On peut écrire la relation (1.3) sous la forme :

$$E(\rho) = \langle (\Psi)\rho | (T + W) | (\Psi)\rho \rangle + \langle (\Psi)\rho | V | (\Psi)\rho \rangle \quad (1.5)$$

D'après Hohenberg et Kohn, il existe une fonction unique de la densité de charge  $\rho(r)$ , indépendante du potentiel extérieur, tel que :

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int V(r)(\rho)dr^3 \quad (1.6)$$

Où  $F_{HK}$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, elle est identique pour toutes les particules .

### 1.1.3 Les différentes interactions présentes dans la D.F.T

La forme de  $F_{HK}$  est donnée par :

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{e-e}(\rho) \quad (1.7)$$

Où

$T(\rho)$  : Energie cinétique.

$V_{e-e}(\rho)$  : énergie d'interaction mutuelle entre électron-électron.

$$T = \sum_i^N n_i \langle \Psi_i | -\left(\frac{1}{2}\right)V^2 | \Psi_i \rangle \quad (1.8)$$

$\Psi_i$  : Orbitales électroniques.

$n_i$  : Nombre d'occupation.

Soit une famille d'électrons non interagissant dans un potentiel complexe mais de même densité, on aura :

$$F[\rho(r)] = T_{non-int}\rho(r) + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]. \quad (1.9)$$

$J[\rho(r)]$  : Energie d'interaction de coulomb classique.

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int [\rho(r_1)\rho(r_2)/n^2] d^3n_1 d^3n_2 \quad (1.10)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation.

L'énergie d'échange représente l'énergie coulombienne, électrostatique des électrons. L'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie totale du système à plusieurs corps et l'énergie calculée par l'approximation de Hartree Fock .

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale y compris celle d'échange et de corrélation est une fonctionnelle unique de la densité de charge électronique.

La théorie de la fonctionnelle de densité réduit le problème de l'état fondamental à plusieurs électrons à la forme d'un problème d'un seul électron traité par une procédure self-consistante, en utilisant les équations de Kohn et Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

### 1.1.4 L'approximation de la densité locale (L.D.A)

La L.D.A suppose qu'en un point  $r$ , l'énergie d'échange et de corrélation par atome, d'un gaz électronique homogène, notée  $\epsilon_{xc}(r)$  est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène, mais ayant la même densité  $\rho(r)$

L'énergie totale d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{xc}(r) = \int \epsilon_{xc}(r)\rho(r)d^3r \quad (1.11)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) \quad (1.12)$$

qui représente : la densité homogène d'un gaz d'électrons , elle traduit deux contributions :

$$\epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) = \epsilon_x \rho(r) + \epsilon_c \rho(r) \quad (1.13)$$

elle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner (1938), Kohn et Sham, de Hedin (1971), de Vosko (1980) ou de Perdew(1981)[25].

### Modèle de Ceperley et Alder

La fonctionnelle de l'énergie d'échange de Dirac  $\xi(\rho(r))$ , est donnée par :

$$\xi_x \rho(r) = -C_x (\rho(r))^{1/3} \quad (1.14)$$

où Le potentiel d'échange est donné par la relation

$$C_x = \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \quad (1.15)$$

Le potentiel d'échange est donné par la relation

$$\nu_s = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (1.16)$$

la fonctionnelle de l'énergie de corrélation, paramétrée est donnée par  $\epsilon_c \rho(r)$

Ceperley et Adler ont effectué un calcul Monté-carlo, en prenant l'énergie de corrélation paramétrée par Perdew et Zunger [26].

Ainsi en posant :

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3} \quad (1.17)$$

On obtient le potentiel de corrélation  $\nu_c$  :

1. pour  $r_s < 1$  :

$$\nu_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s (\ln(r_s)) - 0.084 r_s \quad (1.18)$$

2. Pour  $r_s \geq 1$  :

$$\nu_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.444\sqrt{r_s}}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334)^2} \quad (1.19)$$

Ce modèle offre des avantages par rapport aux autres modèles ceci pour les motifs suivants :

- Ces résultats sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- Les valeurs résultantes sont convenables dans des limites de faible densité.
- Il est possible de faire une extension à la polarisation de spin.

### Modèle de Hedin et Lundqvist

Dans cette approximation [27], les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément. Le terme d'échange est défini par la relation :

$$\epsilon_x = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{-3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (1.20)$$

ou  $r_s$  est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (1.21)$$

le potentiel d'échange devient :

$$\nu_x(r_s) = \xi_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \epsilon_x(r_s) \quad (1.22)$$

L'énergie de corrélation :

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[ (1+x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (1.23)$$

avec :

$$x = \frac{r_s}{A}$$

$A = 21$  et  $C = 0.045$

Le potentiel de corrélation

$$\nu_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\epsilon_c(r_s)}{3dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (1.24)$$

### Energie totale de Kohn et Sham

La fonctionnelle de l'énergie totale donnée par Kohn et Sham et donnée par :

$$E(\Psi_1) = 2 \sum \int \Psi_i \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \Psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[(R_i)] \quad (1.25)$$

**E** : L'énergie de Kohn et Sham.

$\Psi_i$  : La fonction d'onde associée aux états électroniques,

$E_{ion}$  : L'énergie de coulomb associé aux ions localisés aux positions,

$V_{ion}$  : Le potentiel électronique total associé à l'interaction ion-électron,

$\rho(r)$  : La densité de charge électronique,

$E_{xc}[\rho(r)]$  : L'énergie d'échange et de corrélation.

La densité de charge  $\rho(r)$  est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.26)$$

seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, elle correspond à l'énergie totale du système à l'état fondamental. Il suffit donc de déterminer les fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale E.

### Les équations de Kohn et Sham

Le but de ces équations [28] est la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale, elles sont déterminées d'une manière autocohérente, à partir d'une équation similaire à celle de Schrodinger

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.27)$$

$i$  : représente le niveau de l'état d'énergie du système qui sera donc caractérisé par la fonction d'onde, par la valeur propre particulière de Kohn et Sham  $\epsilon_i$  et par le potentiel de Hartree-Fock des électrons, qui est donné par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)_1 \rho(r)_2}{|r_1 - r_2|} d\rho(r)_1 d\rho(r)_2 \quad (1.28)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation par :

$$V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (1.29)$$

Les équations de Kohn et Sham permettent l'étude d'un système à plusieurs électrons, où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créée par tous les autres.

$$H(\Psi_i) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \Psi_i(r) = E(\Psi_i(r)) \quad (1.30)$$

L'approximation de la densité locale (LDA) donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle n'est pas suffisamment précise pour décrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation).

Cette approximation produit aussi une surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides. D'autre part, il existe aussi beaucoup d'exemples, où la LDA présente un mauvais ordre énergétique, même qualitativement, des phases cristallines pour certains matériaux.

### 1.1.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est de plus en plus remplacée par la GGA. Cette approximation a été développé en vue d'améliorer la qualité des résultats de la LDA et de remédier à certaines anomalies obtenues par la LDA dans certains cas, où il y'avait contradiction avec les résultats expérimentaux.

Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) où l'énergie d'échange et de corrélation est

en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (1.31)$$

La GGA est donné par différentes paramétrisations, nous pouvons citer entre autres celle de Perdew et Wang(1992)[29] , et Perdew et al(1996)[30].

Des séries de tests sur différents systèmes ont montré des résultats prometteurs.

## 1.2 Théorie des perturbations de la densité fonctionnelle

### Introduction

L'étude de la variation de l'énergie totale d'un matériau autour de sa position d'équilibre permet d'avoir accès à un très grand nombre de ses propriétés physiques, non seulement structurales, électroniques, mais aussi vibrationnelles. Or, les propriétés vibrationnelles d'un solide ont un grand impact sur ses caractéristiques physiques, comme par exemple l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température ou les effets de dilatation thermique.

La connaissance du spectre des phonons a un rôle important dans la détermination des différentes propriétés des matériaux comme les transitions de phases, la stabilité thermodynamique, les propriétés thermiques.

La méthode utilisée permet un calcul sur un point  $q$  quelconque : elle est basée sur l'extension perturbative de la DFT (Density Functional Perturbative Theory) [31], [32], qui permet de calculer les réponses du système à des perturbations (phonons, constantes élastiques...), et consiste à expliciter la matrice dynamique à partir de la densité électronique. Elle est implémentée dans le code Pwscf.

Nous savons que les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions

d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons).

Dans un solide réel, il y a deux types de phonons : des phonons "acoustiques" et "optiques". Les phonons acoustiques, associés à des vibrations en phase correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons acoustiques de type longitudinal et transverses sont souvent écrits de manières abrégée LA et TA respectivement.

Les phonons optiques associés à des vibrations des atomes en opposition de phase sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille. Ils sont appelés "optiques" parce que dans les cristaux ioniques (comme par exemple le chlorure de sodium) ils sont très facilement excités par des ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge). Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps.

Les phonons optiques qui interagissent de cette manière avec la lumière sont dits actifs dans l'infrarouge. Les phonons optiques qui sont actifs en spectrométrie Raman peuvent aussi interagir avec la lumière au travers de la diffusion Raman. Les phonons optiques de type longitudinal et transverses sont souvent écrits de manières abrégée LO et TO respectivement.

### 1.2.1 Théorie de la réponse linéaire

Les électrons sont soumis au potentiel :

$$V(r) = V_r + \sum_i \lambda_i V'_i(r) \quad (1.32)$$

$$E(\lambda) = \min(F[n] + \int V_\lambda(r)n(r)dr) \quad (1.33)$$

$$\int n(r)dr = N \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) V'_i(r) dr \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial^2 E(\lambda)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\delta n_\lambda(r)}{\delta \lambda_j} V'_i(r) dr \quad (1.36)$$

En pratique, on procède comme pour le calcul de l'état fondamental : on calcule les modes de vibration sur une grille de Monkhorst-Pack suffisamment fine pour assurer la convergence, puis, en utilisant des techniques d'interpolation, on détermine les modes en un point quelconque. On peut alors tracer le spectre des phonons ainsi que les structures de bande vibrationnelle le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Il faut souligner que cette méthode ne nécessite aucun paramètre ajustable.

Calcul direct par la DFPT : La méthode présentée permet de calculer la variation du potentiel auto cohérent sous l'action d'un mode directement calculé des éléments de matrice du couplage électron-phonon. Elle est implémentée dans le code Pwscf.

La principale difficulté est d'ordre numérique : ce calcul nécessite de stocker les fonctions d'ondes ainsi que la variation de potentiel, ce qui s'avère coûteux pour les systèmes ayant un grand nombre d'atomes par cellule unité. De plus, un excellent maillage de la zone de Brillouin est nécessaire pour assurer la convergence numérique.

# Chapitre 2

## Méthodes de base de calcul

### Introduction

Les recherches théoriques et expérimentales dans le domaine des sciences des matériaux ont connu un grand progrès, grâce à l'apport précieux de la physique numérique, qui a permis la découverte de techniques de calculs performantes.

Celles-ci nous permettent non seulement de tester les modèles théoriques, mais aussi de prévoir les propriétés des matériaux ou encore d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience.

Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories.

- Les méthodes empiriques
- Les méthodes semi-empiriques
- Les méthodes ab-initio.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des semi-conducteurs, dont la largeur du gap qui caractérise le niveau de conduction.

Méthodes de base de calcul des structures de bande d'énergie : Les anciennes méthodes sont :

- Le modèle de l'électron quasi libre
- Le modèle de l'électron quasi lié.

Les méthodes avancées ou ab-initio sont :

- La méthode du pseudopotentiel
- La méthode des ondes planes augmentées A.P.W
- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW

## 2.1 La méthode du pseudopotentiel

### Introduction

L'utilisation du pseudopotentiel [33] dans le formalisme de la fonctionnelle de densité [24], [28], a prouvé son efficacité ces dernières années dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [34],[35].

Ce succès est surtout attribué à l'introduction des potentiels à normes conservées (Hamann et al 1979, Bachlet et al 1981, 1982)[36],[37],[38] qui possèdent une propriété désirée de transférabilité. En effet, il est possible d'obtenir des résultats qui s'accordent avec l'expérience en utilisant les approximations LDA ou GGA pour l'échange et la corrélation.

Le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du coeur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du coeur sont insensibles à la configuration électronique voisine. Cette hypothèse reste correcte dans plusieurs cas dans l'état physique du solide.

Le pseudopotentiel est construit à partir du potentiel atomique. Ainsi l'état propre du pseudopotentiel doit correspondre à l'état de valence du potentiel atomique. Il est possible d'utiliser un développement d'ondes planes dans les calculs des structures électroniques à cause de la présence d'un potentiel lisse dans la région du coeur.

Le remplacement du potentiel ionique par un faible potentiel permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en utilisant un certain nombre d'ondes planes.

Ensuite, on a besoin de développer les fonctions d'ondes dans un potentiel ionique total. Les oscillations rapides des fonctions d'ondes de valence dans le coeur de l'atome ont été réduit et les états des électrons du petit coeur sont absents.

L'approximation de pseudopotentiel (Phillips 1958 [39], Heine et Cohen 1970 [40] et Yin et Cohen 1982 [34]), permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en utilisant un nombre réduit des états d'ondes planes.

Ainsi, l'efficacité du pseudopotentiel a évolué considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Ceci a été possible grâce aux conditions suivantes :

- le pseudopotentiel utilisé doit être aussi lisse que possible, car il doit permettre l'expansion des pseudofonctions d'ondes de valence en utilisant le plus faible nombre d'ondes planes possible.

- il doit être aussi transférable que possible pour assurer la fiabilité des résultats dans les applications de l'état solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent du potentiel atomique ;

- la pseudodensité de charge construite en utilisant les pseudo-fonctions d'ondes doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

### 2.1.1 Construction des pseudopotentiels

La conservation de l'effet des électrons de coeur sur les électrons de valence se fait en construisant des pseudopotentiels, définissant des pseudoatomes [41, 42, 43, 44]. La construction d'un pseudopotentiel peut se résumer de la façon suivante :

1. construction de la fonction d'onde tout électron à partir de calculs atomiques ;
2. pseudisation de la fonction d'onde : la pseudofonction d'onde n'a pas de noeuds, elle est identique à la fonction d'onde vraie au-delà d'un rayon de coupure ( $r_c$ )
3. passage de la pseudofonction d'onde au pseudopotentiel écranté : le pseudopotentiel écranté contient toute la contribution des électrons de valence ;
4. désécrantage du pseudopotentiel : enlève la contribution des électrons de valence (ne traite qu'une partie des électrons de coeur) ;
5. choix du rayon de coupure ( $r_c$ ) : un pseudopotentiel est dit doux lorsque peu d'ondes planes sont nécessaires pour le décrire. Il est à noter que si le rayon de coupure augmente, alors la douceur du pseudopotentiel augmente et sa transférabilité diminue. Par transférabilité d'un pseudopotentiel, il faut entendre sa capacité à décrire cor-

rectement un atome dans différents environnements chimiques.

Les pseudopotentiels utilisés dans le cadre de cette étude sont non-locaux et ultra doux. Un pseudopotentiel non-local utilise un potentiel différent pour chaque composante angulaire des fonctions d'onde. Dans ce cas, il est fonction de la distance par rapport au noyau et du moment angulaire  $l$ . Un pseudopotentiel ultra-doux est à norme non-conservée. L'avantage majeur de leur utilisation est qu'ils permettent de réduire considérablement le nombre d'ondes planes nécessaires afin de mener à bien un calcul. Leur utilisation rend plus aisé le traitement des éléments de transitions contenant des orbitales  $d$  localisées. L'étude du système constitue de pseudo-ions et d'électrons de valence ressentant l'effet des électrons de coeur, via un pseudopotentiel, peut donc être réalisée à partir d'une base d'ondes planes telle que la fonction d'onde  $\varphi_i^k(\mathbf{r})$  s'écrive :

$$\varphi_i^k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_{i,G} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_i} \quad (2.1)$$

ou  $\mathbf{G}$  est un vecteur de l'espace réciproque et  $c_{i,G}$  les coefficients du développement et  $\Omega$  le volume de la maille unitaire. La précision d'une telle méthode est contrôlée par un critère d'arrêt,  $E_c$  (énergie de coupure). En effet, pour que la description de la fonction d'onde soit exacte, il faut considérer un nombre infini de fonctions de base. La démarche consiste alors à faire en sorte que l'erreur commise sur le calcul de l'énergie totale soit négligeable.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_c \quad (2.2)$$

En principe, ce critère d'arrêt doit être augmenté jusqu'à ce que la valeur absolue de l'énergie totale ait convergé. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à des différences d'énergie totales. En raison d'une convergence plus rapide des grandeurs relatives, nous pourrions utiliser un  $E_c$  et donc un nombre d'onde planes dans la base raisonnables. Plus cette énergie de coupure sera de valeur élevée, plus le nombre d'ondes planes incluses dans la base sera important et plus la résolution dans l'espace réel sera fine. La résolution dans l'espace direct sera telle que :

$$\text{Résolution} \leq \frac{\pi}{\sqrt{2E_c}} \quad (2.3)$$

Le nombre d'ondes planes pour une énergie de coupure donnée peut être déduite de l'expression suivante :

$$N_{OP} = \frac{\Omega E_c^{3/2}}{6\pi^2} \quad (2.4)$$

### 2.1.2 Position du problème

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.5)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.6)$$

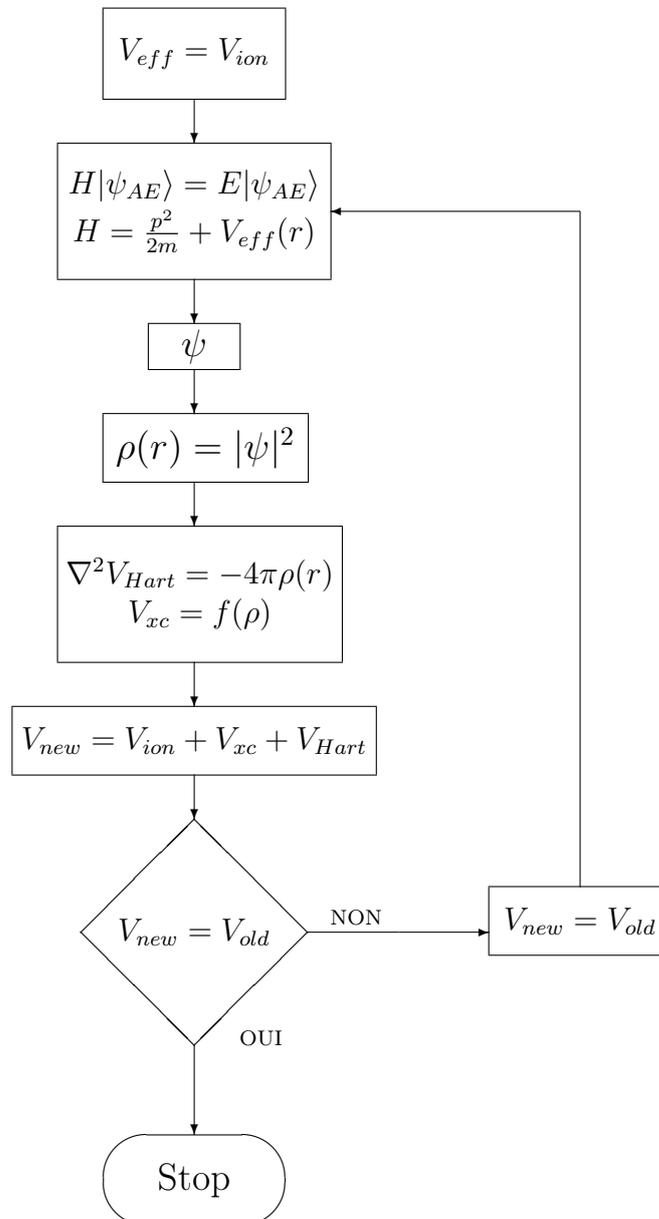
$$v^{eff} = v^{ext} + v_{Hart} + v_{xc} \quad (2.7)$$

L'équation de Schrodinger (equation 2.5) peut être résolue pour un atome moyenant une approximation sur  $v^{ext}$  (les électrons du coeur peuvent être traités comme chimiquement inertes et fortement localisés). Comme solution, nous avons  $\Psi_{ps}$  et  $E_{AE}$ , c'est à dire, la fonction d'onde tous électrons et l'énergie de référence tous électrons. On commence a choisir une fonction d'onde  $\Psi_{ps}$  tels que :

$$\Psi_{ps} = \Psi_{AE} \quad \text{pour} \quad r < r_c \quad (2.8)$$

$r_c$  étant le rayon du coeur, cette condition garantie que la pseudo fonction d'onde ( $\Psi_{ps}$ ) possède les mêmes propriétés que la fonction d'onde tous électrons ( $\Psi_{AE}$ ) spécialement en termes de liaisons chimiques, c'est à dire que  $\Psi_{ps}$  est paramétrisée (fonction de  $r$  et des  $a_i$ ). Puisque  $\Psi_{ps}$  est déterminée,  $\rho$  peut être calculé (equation 2.6), ainsi que  $V_{Hart}$  et  $V_{xc}$  (puisque'ils sont fonction de  $\rho$ ), le seul problème qui reste est  $V_{ext}$ ,  $V_{ext}$  est paramétrisé de façon que grace à un processus de calcul autocohérent et à une condition de transférabilité, on obtient un potentiel qui peut être utilisé sans modification pour n'importe quel autre environnement (c'est à dire qu'il est transférable).

## Génération des Pseudopotentiels



Par exemple, si nous avons généré un pseudopotentiel pour le carbone (C), ce pseudopotentiel peut être utilisé avec succès pour la molécule méthane (CH<sub>4</sub>), pour le diamant, le graphite, TiC, etc. Toutes les méthodes de génération de pseudopotentiels ab-initio suivent cette démarche.

### 2.1.3 Transférabilité et conservation de la norme

Pour rendre le potentiel transférable, c'est à dire pouvant être utilisé avec succès dans n'importe quel autre environnement chimique (massif, surface, etc.), une condition importante doit être vérifiée, la conservation de la norme :

$$\int_0^{r_c} \Psi_{AE}^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} \Psi_{ps}^2 r^2 dr \quad (2.9)$$

C'est à dire que dans la région du coeur ( $0 < r < r_c$ ) la pseudo fonction d'onde doit être égale à la fonction d'onde tous électrons ( $\Psi_{ps} = \Psi_{AE}$ ), ou d'une autre façon, les deux fonctions d'ondes doivent générer la même densité de charge au niveau du coeur.

### 2.1.4 Méthode de Bachelet-Hamann-Schluter (BHS)

En premier lieu les équations Kohn-Sham sont résolues pour un atome, la solution des équations KS donne un potentiel  $V^\nu(r)$  ayant une singularité Coulombienne en  $r = 0$ , un potentiel de départ est généré pour chaque moment angulaire ( $j$ ) éliminant cette singularité

$$V_{1j}^\nu(r) = V^\nu(r) + \left[ 1 - f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) + C_j^\nu f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \right] \quad (2.10)$$

où

$$f(r, r_{cj}) = \exp \left[ - \left( \frac{r}{r_{cj}} \right)^\lambda \right] \quad (2.11)$$

Les  $C_j^\nu$  sont déterminées de façon que  $\varepsilon_j = E_A$ . La seconde étape consiste à normaliser la fonction d'onde, si  $V_{1j}^\nu(r)$  a pour fonction  $\omega_{1j}^\nu$ , une nouvelle fonction d'onde est créée :

$$\omega_{2j}^\nu = \gamma_j^\nu \left[ \omega_{1j}^\nu + \delta_j^\nu r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \right] \quad (2.12)$$

$V_{2j}^\nu(r)$  est déterminée à partir de la partie radiale de l'équation de Schrodinger :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{j(j+1)}{cr^2} + V_{2j}^\nu - \varepsilon_j \right] \omega_{2j}^\nu \quad (2.13)$$

$$V_{2j}^\nu = +\frac{1}{2\omega_{2j}^\nu} \frac{d^2}{dr^2} \omega_{2j}^\nu - \frac{j(j+1)}{cr^2} + \varepsilon_j \quad (2.14)$$

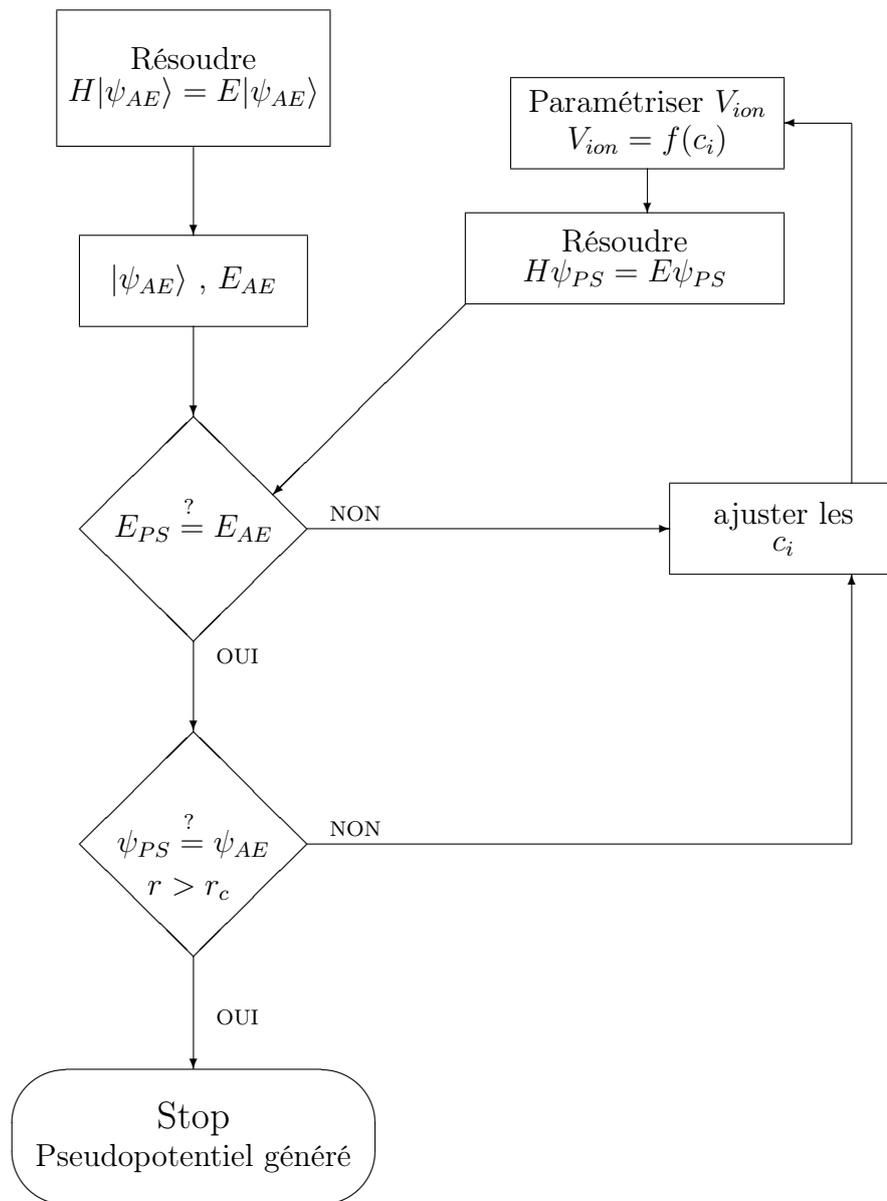
$\gamma_j^\nu$ ,  $\delta_j^\nu$  sont ajustées de façon que  $\omega_{2j}^\nu = \Psi_{AE}$  à l'extérieur du coeur.

$V_{2j}^\nu$  est complètement déterminée en remplaçant  $\omega_{2j}^\nu$  par son expression, il est donnée par :

$$V_{2j}^\nu = V_{1j}^\nu \frac{\delta_j^\nu r^{l+1} f}{2\omega_{2j}^\nu} \left[ \frac{\lambda^2 \left(\frac{r}{r_{cj}}\right)^{2\lambda} - [2\lambda l + \lambda(\lambda + 1)] \left(\frac{r}{r_{cj}}\right)^\lambda}{r^2} + 2\varepsilon_j - 2V_{1j}^\nu \right] \quad (2.15)$$

# Génération des pseudopotentiels

Modèle de Bachelet, Hamann et Schluter (BHS)



Finalement

$$V_{ext} = V_{2j}^{\nu} - V_{xc} - V_{Hart} \quad (2.16)$$

$V_{ext}$  est paramétrisé de la façon suivante :

$$V_{ext} = V_{core} + \sum_l \Delta V_l^{ext} P_l \quad (2.17)$$

( $P_l$  étant un opérateur de projection du moment angulaire  $l$ ) avec

$$V_{core} = \frac{-Z_v}{r} \left[ \sum_i C_i^{core} erf \left[ (\alpha_i^{core})^{1/2} r \right] \right] \quad (2.18)$$

et

$$\Delta V_l^{ext} = \sum_i (A_i) + r^2 A_{i+3} e^{-\alpha_i r^2} \quad (2.19)$$

Les paramètres  $C_i$ ,  $\alpha_i$  et  $A_i$  sont déterminés par un processus self-consistant et par la conservation de la norme, ces paramètres sont tabulés pour tous les éléments de la classification périodique [45]

### 2.1.5 Éléments de matrice :

Les éléments de matrice de l'équation séculaire s'écrivent de la façon suivante :

$$\langle k_1 | H | K_2 \rangle = \frac{1}{2} k_i^2 \delta_{k_1, k_2} + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(q) V_{\alpha}^{ext}(k_1, k_2) + \frac{4\Pi}{q^2} \rho(q) + \int e^{iqr} V_{xc} dr \quad (2.20)$$

avec  $k_1 = k + G_i$  et  $k_2 = k + G_j$  et  $q = G_i - G_j$ ,  $S_{\alpha}(q)$  étant le facteur de structure de l'atome  $\alpha$ , et  $G_m$  étant un vecteur du réseau réciproque.

### 2.1.6 Pseudopotentiels à norme conservée

#### Construction

La première étape de la construction d'un pseudopotentiel consiste à déterminer les énergies propres et les états propres d'un atome isolé dans une configuration de référence, habituellement son état fondamental lorsque la charge totale est nulle. Une symé-

trie sphérique est ensuite imposée à toutes les grandeurs, réduisant les fonctions d'onde et le potentiel effectif  $V_{eff}$  à leur partie radiale [46, 47], puis les pseudo-fonctions d'onde sont construites, en utilisant par exemple la méthode de Hamann [48] ou de Troullier et Martins [49, 50]. Le schéma de Hamann, qui est considéré comme minimal, requiert :

- que les pseudo-fonctions d'onde aient les mêmes énergies propres que les fonctions d'onde de valence ;
- que leurs dérivées logarithmiques (et donc les potentiels correspondants) soient égales, pour chaque moment orbital  $l$ , au-delà du rayon de coupure choisi  $r_{cl}$  ;
- que les pseudo-fonctions d'onde ne présentent aucun nœud

Afin que le pseudopotentiel soit régulier à l'origine, les pseudo-fonctions d'onde doivent être deux fois derivable et vérifier  $\psi_l^{ps}(r) \sim r^{l+1}$   $r \rightarrow 0$  [47] . La méthode de Troullier et Martins impose des contraintes supplémentaires. Dans cette dernière, les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital  $l$ , ont la forme suivante dans la région du cœur :

$$\psi_l^{ps} = r^{l+1} \exp^{p(r)} \quad (2.21)$$

avec

$$p(r) = c_0 + c_2^2 + c_4^4 + c_6^6 + c_8^8 + c_{10}^{10} + c_{12}^{12} \quad (2.22)$$

Les coefficients  $c_n$  sont déterminés à partir de :

- la conservation de la norme ;
- l'égalité des fonctions d'onde de valence et des pseudo-fonctions d'onde, ainsi que de leurs quatre premières dérivées pour  $r = r_{cl}$  ;
- l'annulation de la dérivée première des pseudo-fonctions d'onde pour  $r = 0$ .

Cette approche permet d'obtenir des pseudopotentiels plus lisses pour les électrons 2p, 3d, 4d et 5d, ce qui lui confère un avantage pour l'étude des éléments comme l'oxygène et les métaux de transition. Dans les autres cas, les deux schémas donnent des performances très similaires [47]. Leurs principales différences résident dans le fait que la méthode de Hamann nécessite des rayons de coupure plus petits et que les pseudo-fonctions d'onde y approchent les fonctions d'onde de valence exponentiellement au-delà de  $r_{cl}$ , au contraire de la méthode de Troullier et Martins, dans laquelle l'égalité est stricte pour  $r \geq r_{cl}$ .

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudopotentiel intermédiaire écrané , qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde comme le potentiel effectif agit sur les fonctions

d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_l^{ps,scr}(r) = \epsilon_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2\psi_l^{ps}}{dr^2}(r) \quad (2.23)$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital  $l$  est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_l^{ps}(\mathbf{r}) = V_l^{ps}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - V_{xc}[\rho^{ps}(r)] \quad (2.24)$$

où  $\rho_{ps}$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde.

Les effets relativistes (couplage spin-orbite, décalage des niveaux dans les éléments lourds, ...) peuvent être pris en compte [51, 53], mais ils ne donnent lieu la plupart du temps qu'à des corrections mineures [45] et sont par conséquent rarement considérés.

### Séparation de Kleinmann-Bylander

Les pseudopotentiels à norme conservée, construits à partir de l'équation 2.24, ont une forme générale dite semi-locale, car bien que les  $V_l^{ps}$  soient locaux en  $r$ , ils dépendent de manière non-locale des variables angulaires, à travers le moment orbital  $l$ . Le pseudopotentiel total peut s'exprimer de la manière suivante [54] :

$$V_{pp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_L Y_L^*(\mathbf{r}) V_l^{ps}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') Y_L(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

où les fonctions  $Y_L$  sont les harmoniques sphériques, et où  $L = (l, m)$  regroupe les nombres quantiques  $l$  et  $m$ . Or, loin de l'atome, les  $V_{ps}^l$  se réduisent au potentiel de Coulomb, en  $-1/r$ , et perdent leur dépendance angulaire, devenant ainsi locaux. Il s'avère alors intéressant de séparer le pseudopotentiel en deux contributions :

$$V_{pp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{pp}^{loc}(\mathbf{r}) + \sum_{L=0}^{L_{max}} Y_L^*(\mathbf{r}) \Delta V_l^{ps}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') Y_L(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

où  $\Delta V_l^{ps}(\mathbf{r}) = V_l^{ps}(\mathbf{r}) - V_{pp}^{loc}(\mathbf{r})$  peut être vu comme une correction au pseudopotentiel local dans la région du cœur. Il est alors possible de limiter ces corrections en tronquant la somme à un moment orbital  $l_{max}$  donné (une valeur typique de  $l_{max}$  est 2). Si l'on prend  $V_{pp}^{loc}(r) = V_{l_{max}}^{ps}(r)$ , l'un des termes de la sommation est supprimé, ce qui réduit d'autant le coût du calcul [47].

$$V_{pp}^{KB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{pp}^{loc}(\mathbf{r}) + \underbrace{\sum_L \frac{|\Delta V_l^{ps} \psi_L^{ps}\rangle \langle \psi_L^{ps} \Delta V_l^{ps}|}{\langle \psi_L^{ps} | V_l^{ps} | \psi_L^{ps} \rangle}}_{V_{pp}^{NL}} \quad (2.27)$$

Le terme  $V_{pp}^{NL}$  désigne cette partie non-locale, dans laquelle les intégrales de produits de l'équation 2.25 sont remplacées par des produits d'intégrales. Leur nombre passe ainsi d'une évolution proportionnelle à  $N_{pw}^2$  à une augmentation variant comme  $N_{pw}$  [55].

Malgré son intérêt pratique, la forme de Kleinman-Bylander (KB) des pseudopotentiels présente l'inconvénient de conduire, dans certains cas, à des résultats non-physiques. Lorsque la forme semi-locale est utilisée, les énergies des états propres croient, pour chaque moment orbital  $l$ , avec le nombre de nœuds des fonctions d'onde correspondantes. Or, la forme KB ne permet plus de vérifier cette condition, ce qui peut se traduire par l'apparition d'états présentant des nœuds, dont l'énergie est inférieure à celle de l'état sans nœud. Une autre possibilité est que, parmi deux états voisins, l'un présente deux nœuds de plus que l'autre. La présence de ces états fantômes conduit alors à une modification significative des propriétés physiques calculées [54]. Il est néanmoins possible de contourner ces problèmes grâce à une généralisation de la forme KB, une des façons de procéder étant d'utiliser, pour la partie non-locale des pseudopotentiels, des projecteurs supplémentaires sur différents états de référence [56, 59]. Une analyse détaillée de la forme KB a même permis la mise en place d'un cadre théorique afin de prévoir et d'éviter ce genre de problème [54].

## Reformulation de l'énergie et du potentiel effectif

L'utilisation de pseudopotentiels nécessite la modification des expressions analytiques définies Précédamment. Pour des raisons de simplicité, nous supposons ici que le système étudié ne comporte qu'une seule espèce. La généralisation à plusieurs espèces des

considérations qui suivent est immédiate, même si elle s'accompagne d'une plus grande lourdeur quant à sa formulation. A partir de maintenant, les notations  $\psi_i$  et  $\rho$  désigneront respectivement les pseudo-fonctions d'onde de valence et la pseudo-densité qui leur est associée.

Tout d'abord, la partie locale du pseudopotentiel permet de construire, par sommation sur les différents atomes, un premier potentiel :

$$V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{N_a} V_{pp}^{loc}(|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_l)|) \quad (2.28)$$

associé à un terme d'énergie :

$$E_{ion}^{loc} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{loc}^{ion}(r) \quad (2.29)$$

qui remplacera l'interaction noyaux-électrons dans le terme  $E_{ext}$ . La partie non-locale est donnée sous la forme suivante :

$$V_{NL} = \sum_{nm,l} D_{nm}^0 |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \quad (2.30)$$

et donne lieu au terme d'énergie suivant :

$$E_{NL} = \sum_{nm,l} D_{nm}^0 \langle \psi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \psi_i \rangle \quad (2.31)$$

qui pourra, de par sa forme, être regroupé avec le terme d'énergie cinétique. Les coefficients  $D_{nm}^0$  et les fonctions  $\beta_n^I(r) = \beta_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$  constituent une reformulation plus légère du terme  $V_{pp}^{NL}$  de l'équation 2.27. Nous l'avons choisie afin de rendre plus aisée la compréhension des pseudopotentiels de Vanderbilt, exposés ci-après. Les  $\beta_n^I$  composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction radiale qui s'annule hors de la région du cœur. Les indices  $n$  et  $m$  courent sur le nombre total  $N_\beta^{NC}$  de ces fonctions. Un pseudopotentiel à norme conservée est ainsi entièrement caractérisé par la donnée de  $V_{pp}^{loc}$ , des  $\beta_n$  et des coefficients  $D_{nm}^0$ . A partir de là, l'énergie totale du système peut être

reformulée pour tenir compte de l'utilisation de pseudopotentiels :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{NL} | \psi_i \rangle}_{T_e^0 + E_{NL}} + E_H + E_{ext} + E_{xc} \quad (2.32)$$

où le terme  $E_{ext}$  contient maintenant la partie locale à travers  $E_{ion}^{loc}$  :

$$E_{ext} = E_{ion}^{loc} + \sum_{I < J} \frac{Z_I^* Z_J^*}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.33)$$

Les  $Z_I^*$  et  $Z_J^*$  désignent ici la charge totale des ions, qui est celle des noyaux à laquelle on a retranché la charge des électrons de cœur.

Au niveau des équations de Kohn-Sham, le changement se traduit par une reformulation du potentiel effectif et l'ajout du potentiel non-local :

$$\underbrace{\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \underbrace{V_H(r) + V_{NL} + V_{ion}^{loc}(r) + V_{xc}(r)}_{V_{eff}^{PP}} \right]}_{H_{NC}^{KS}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N_e \quad (2.34)$$

### 2.1.7 Pseudopotentiels de Vanderbilt (pseudopotentiel ultra-doux, (ultrasoft))

#### Non-conservation de la norme et implications

Lorsque les orbitales de valence sont localisées, comme par exemple dans les métaux de transition, le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des électrons peut devenir très élevé, même si on utilise des pseudopotentiels à norme conservée, puisque dans un tel cas le rayon de coupure  $r_c$  doit rester relativement faible.

Des tentatives ont eu lieu afin de réduire l'énergie de coupure [57, 58], sans toutefois permettre la simulation de systèmes étendus. En se débarrassant de la contrainte de relaxation de la norme, Vanderbilt a construit une nouvelle classe de pseudopotentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du coeur [59]. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'ultrasoft. Ce changement a pour effet

de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, cette opération est assurée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par une condition généralisée :

$$\langle \psi_i | S(\{R_I\}) | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.35)$$

où la matrice  $S$  dépend des positions des atomes et s'exprime de la manière suivante :

$$S(\{R_I\}) = I + \sum_{nm,I} q_{nm,I} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \quad (2.36)$$

$$q_{nm} = \int dr Q_{nm}(r) \quad (2.37)$$

et où  $I$  représente la matrice identité. Les fonctions  $Q_{nm}(r)$  sont appelées fonctions d'augmentation et sont strictement localisées dans la région du coeur. Elles constituent la donnée supplémentaire nécessaire pour caractériser pleinement un pseudopotentiel de Vanderbilt.

La densité électronique tient compte de cette augmentation par une reformulation adéquate :

$$\rho(r) = \sum_i \left\{ |\psi_i(r)|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(r) \langle \psi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \psi_i \rangle \right\} \quad (2.38)$$

Elle se compose ainsi d'une partie non-localisée et nécessitant peu d'ondes planes (premier terme de l'éq. 2.27), à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions  $Q_{nm}^I(r) = Q_{nm}(r - R_I)$ , une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes.

D'autre part, deux énergies de référence sont considérées pour chaque moment orbital, afin d'éviter l'apparition des états fantômes précédemment cités et d'augmenter la transférabilité des pseudopotentiels. Ceux-ci sont donc associés à deux fois plus de projecteurs que les pseudopotentiels à norme conservée ( $N_\beta^V = 2N_\beta^{NC}$ ).

Cette modification de la densité n'a pas d'influence sur l'expression formelle de l'énergie. Il n'en va pas de même pour sa dérivée fonctionnelle, qui est affectée par la présence des fonctions d'augmentation dans la densité électronique. En effet, à cause d'elles, on a maintenant :

$$\frac{\delta\rho(r')}{\delta\psi_i^*(r)} = \psi_i(r')\delta(r' - r) + \sum_{nm,I}^I Q_{nm}^I(r')\beta_n^I(r)\langle\beta_m^I|\psi_i\rangle \quad (2.39)$$

et donc :

$$\frac{\delta E_{tot}}{\delta\psi_i^*(r)} = \int dr' \frac{\delta E_{tot}}{\delta\rho(r')} \frac{\delta\rho(r')}{\delta\psi_i(r)} \quad (2.40)$$

$$\frac{\delta E_{tot}}{\delta\psi_i^*(r)} = \int dr' \frac{\delta E_{tot}}{\delta\rho(r')} \frac{\delta\rho(r')}{\delta\psi_i(r)} \quad (2.41)$$

$$= V_{eff}^{PP}(r)\psi_i(r) + \sum_{nm,I} \beta_n^I(r)\langle\beta_m^I|\psi_i\rangle \int dr' V_{eff}^{PP}(r')Q_{nm}^I(r') \quad (2.42)$$

où  $V_{eff}^{PP}$  est défini comme dans l'équation 2.34. Les équations de Kohn-Sham doivent être modifiées en conséquence et prendre en compte les conditions d'orthonormalisation généralisées. Elles deviennent :

$$\underbrace{\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{PP} + \sum_{nm,I} D_{nm}^I |\beta_n^I\rangle\langle\beta_m^I| \right]}_{H_V^{KS}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i S |\psi_i\rangle \quad (2.43)$$

avec :

$$D_{nm}^I = D_{nm}^0 + \int dr V_{eff}^{PP}(r)Q_{nm}^I(r) \quad (2.44)$$

La définition des coefficients  $D_{nm}^I$  permet de regrouper les contributions du potentiel non-local et des fonctions d'augmentation en un seul terme. On remarquera toutefois que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde, et devront être mis à jour à chaque pas lors de la résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham [60].

L'utilisation des pseudopotentiels de Vanderbilt mène à une complexification notable de la description du système. Tout d'abord, deux fois plus de projecteurs sont nécessaires pour construire le pseudopotentiel. Ensuite, l'utilisation de l'opérateur  $S$  rend les conditions d'orthonormalisation dépendantes des positions des ions. Enfin, la présence des

coefficients  $D_{nm}^l$  entraîne un surcoût en calculs.

## 2.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### Introduction

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [63], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [64], [65].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [66] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel 2.45 à la surface de la sphère muffin-tin MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r), & \text{à l'intérieur de la sphère;} \\ \sum_k V_k e^{ikr}, & \text{à l'extérieur de la sphère.} \end{cases} \quad (2.45)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (full-potential LAPW). Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

#### 2.2.1 La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [64]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme Muffin-Tin (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ .

Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Fig 2.1).

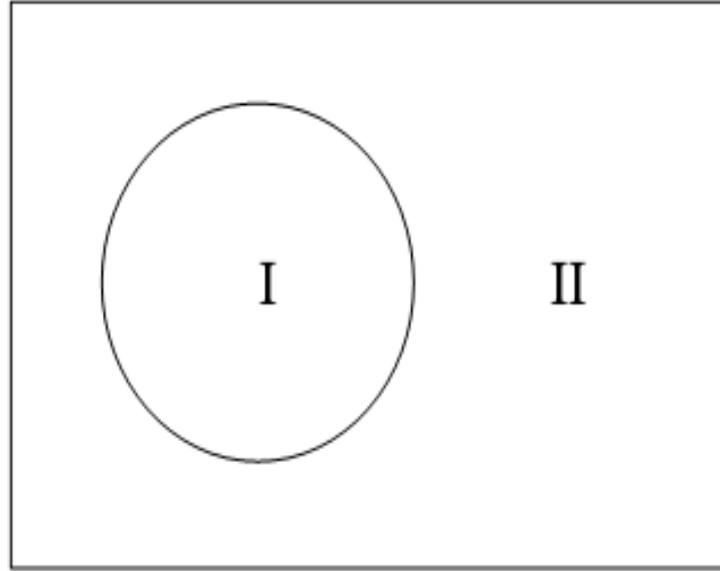


FIGURE 2.1 – Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique (I) et en région interstitielle (II).

Alors la fonction d'onde  $\Phi(r)$  est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha; \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha. \end{cases} \quad (2.46)$$

où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.47)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (I.28) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [12] comme le montre l'équation de Schrödinger

suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (2.48)$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.29) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (2.49)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ .

Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ .

En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l R_\alpha$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.30). En effet, suivant la valeur du

paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha R_\alpha$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [52] et par Andersen [63]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### 2.2.2 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (I.28) et la fonction  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2.50)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha. \end{cases} \quad (2.51)$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de

sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.52)$$

où  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [67] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### 2.2.3 Le rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes.

Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

## 2.2.4 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{max}$  compris entre 7 et 9.

## 2.2.5 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.53)$$

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $l = 0$ . La condition aux limites

$$rU_l(0) = 0$$

ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.54)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (2.55)$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.35) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (I.36), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_l$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (2.56)$$

La fonction  $\dot{U}_l$  est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (2.57)$$

(I.38) Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (2.58)$$

avec

$$U_l'(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ . Avec

cette normalisation on peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l(r)$ , soit  $(\|\dot{U}_l\|)$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de

$$(\|\dot{U}_l\|)|E_l - E| \leq 1$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de  $U_l(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [68].

### 2.2.6 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad (2.59)$$

avec  $k_n \equiv k + K_n$  Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (2.60)$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde, et  $K_n$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère de Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(k_n, R) = 4\pi\Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad (2.61)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.62)$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U}(\frac{d}{dr}) j_l(k_n R) - (\frac{d\dot{U}_l}{dr}) j_l(k_n R)}{R^2 [(\frac{dU_l}{dr}) \dot{U}_l - U_l(\frac{d\dot{U}_l}{dr})]} \quad (2.63)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (2.64)$$

$$b_l(K_n) = \frac{(\frac{dU_l}{dr}) j_l(k_n R) - U_l(\frac{d}{dr}) j_l(k_n R)}{R^2 [(\frac{dU_l}{dr}) \dot{U}_l - U_l(\frac{d\dot{U}_l}{dr})]} \quad (2.65)$$

et, compte tenu des équations précédentes :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.66)$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n) \quad (2.67)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (2.68)$$

$$b_l(k_n) = U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n) \quad (2.69)$$

Où  $j_l(k_n R)$  est remplacé par  $i_l(n)$ .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

### 2.2.7 Détermination des potentiels

Le potentiel utilisé dans les équations de Khon Shaum comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire)

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2.70)$$

La méthode de résolution dite de la "pseudo-charge" due à [69] et [70], est basée sur deux observations :

La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

# Chapitre 3

## Résultats et discussion

### 3.1 Les principales structures étudiées

#### 3.1.1 La structure Zinc-Blende ZnS

La structure cubique Zinc-Blende (ZnS) est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique .

**Les coordonnées des atomes de Zn sont**  $(0,0,0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

**Les coordonnées des atomes de S sont**  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ .

Le réseau est cfc avec quatre molécules de  $Z_nS$  par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

#### 3.1.2 Structure de type chlorure de sodium NaCl

La structure NaCl est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Na sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de Cl sur l'autre, la maille conventionnelle est cubique . Les coordonnées des atomes de Na sont  $(0,0,0)$ , Les coordonnées des atomes de Cl sont

$(1/2,1/2,1/2)$ , Le réseau est cfc avec 4 molécules de NaCl par maille conventionnelle, autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. L'étude dans ces deux structures n'est basée que sur le paramètre de maille  $a$ , d'où le calcul du volume de la cellule unitaire  $V=a^3/4$ .

### 3.1.3 Structure de type Chlorure de Cesium CsCl

Dans cette structure on peut considérer la maille CsCl comme étant un cube avec des ions  $Cs^+$  aux 8 sommets et l'ion  $Cl^-$  au centre de ce cube.

Les huit sommets étant équivalents d'où une seule position  $(0,0,0)$ , au centre le  $Cs^+$  a pour coordonnées  $(1/2,1/2,1/2)$ .

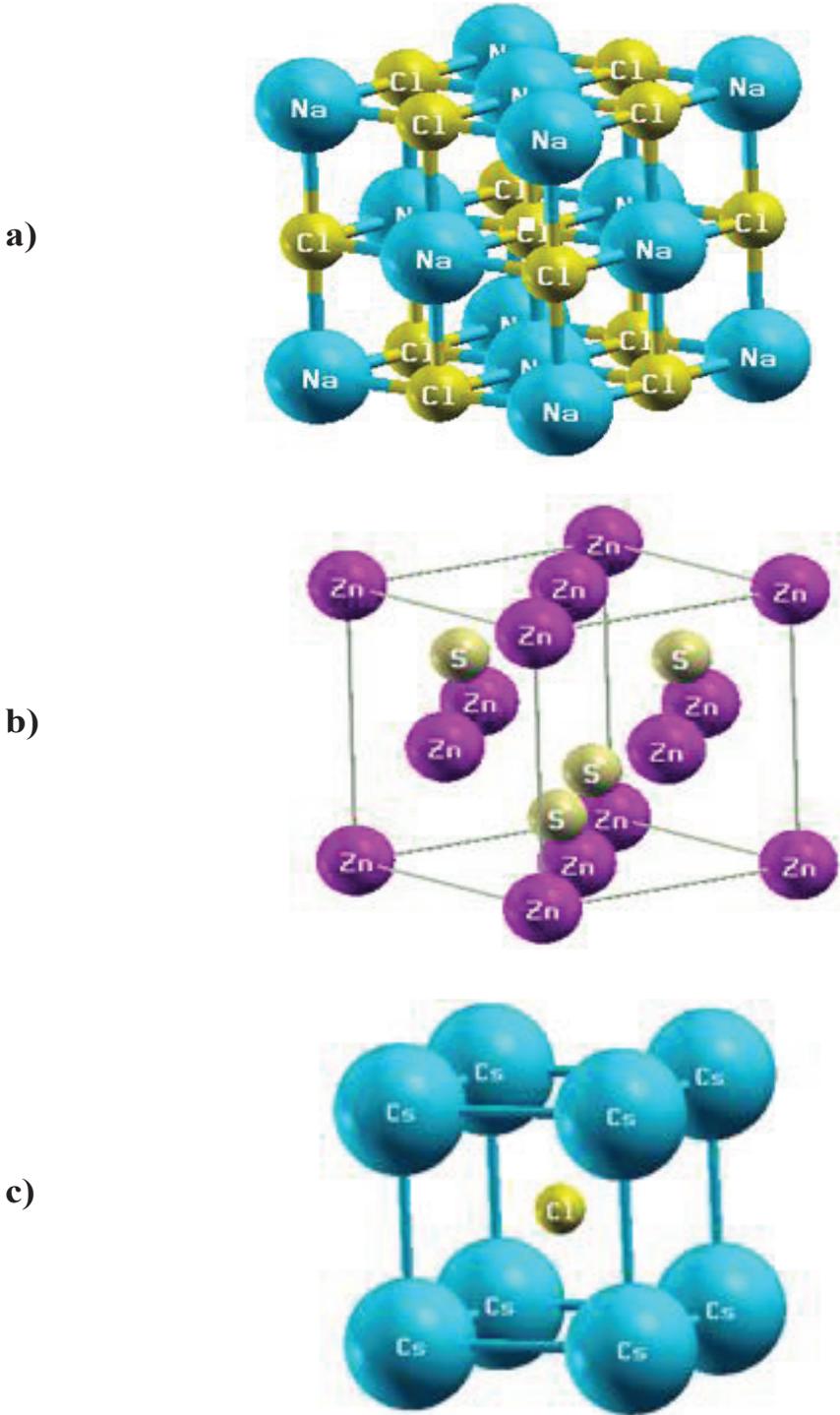


FIGURE 3.1 – Les structures a) : NaCl, b) : ZnS, et c) : CsCl

## 3.2 Les propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du volume. On a choisit ensuite l'équation d'état qui doit être fittée aux points  $E_{tot}(a)$  calculés. Nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [77] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{-\frac{1}{B'}} \quad (3.1)$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$ , et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (3.2)$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[ V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.3)$$

Les rayons muffin- tin (RMT) ont été choisis égales à 2.11au , 1.87au, 2.50au, 2.60au, pour les atomes Y, N, P, et As respectivement, et 3.20au et 3.14au pour les atomes Sb et Bi. Nous avons développé la fonction de base jusqu'à  $RK_{max} = 8$ . Le calcul a été effectué de façon auto-cohérente avec une mèche 12x12x12 qui engendre 72 points k dans la zone réduite de Brillouin en phase zinc blende et 84 points k en phase CsCl.

Nous avons illustré la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Yttriums-V : YN, YP, YAs, YSb et YBi dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA, dans les figures 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 respectivement. Nous constatons que la structure la plus stable est la structure NaCl pour tous les composés.

Les tableaux 3.1, 3.10, 3.3, 3.4 et 3.5 regroupent les valeurs obtenues des paramètres de maille, des modules de compression et leurs dérivées pour l'YN, l'YP, l'YAs, l'YSb et l'YBi respectivement. Les résultats obtenus sont en excellent accord avec ceux trouvés dans la théorie et avec le peu de données expérimentales disponibles.

Comme résultats importants on note que tous ces composés adoptent la phase NaCl. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux concernant l'YN, l'YP et l'YSb, ainsi qu'avec les résultats théoriques. Pour les autres composés tels que l'YAs et l'YBi, à notre connaissance ces composés n'ont pas été à ce jour synthétisés. Nos calculs (calculs statiques) indiquent que ces derniers ont pour phase fondamentale la structure NaCl en accord avec les calculs théoriques antérieurs. Mais à ce stade rien n'indique que cette structure est la structure fondamentale. En fait nous verrons par la suite par un calcul de phonons que cette phase est dynamiquement stable. Comme autre résultat important, on note que ces composés peuvent adopter la structure CsCl à haute pression.

Matériaux	a(Å)			B(GPa)			B'		
	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.prés	Autres	Exp.	Cal.prés	Autres	Exp.
ZnS	5.287	5.294 <sup>i</sup> 5.280 <sup>b</sup>		110.83	107.07 <sup>i</sup> 110.00 <sup>b</sup>		3.61	3.60 <sup>i</sup> 4.39 <sup>b</sup>	
NaCl	4.914	4.877 <sup>a</sup> 4.930 <sup>b</sup> 4.850 <sup>c</sup> 4.770 <sup>d</sup> 4.920 <sup>g</sup> 4.910 <sup>h</sup> 4.892 <sup>e</sup> 4.897 <sup>q</sup> 5.200 <sup>n</sup>	4.894 <sup>p</sup>	158.69	157.00 <sup>b</sup> 163.00 <sup>c</sup> 204.00 <sup>d</sup> 154.38 <sup>g</sup> 159.00 <sup>h</sup> 162.00 <sup>e</sup> 159.60 <sup>q</sup>		4.53	3.50 <sup>b</sup> 4.77 <sup>d</sup> 3.06 <sup>g</sup> 3.82 <sup>e</sup>	
CsCl	3.000	3.010 <sup>b</sup> 3.000 <sup>g</sup> 2.986 <sup>e</sup> 2.750 <sup>n</sup> 2.990 <sup>q</sup>		147.59	136.00 <sup>b</sup> 149.083 <sup>g</sup> 151.00 <sup>e</sup> 141.70 <sup>q</sup>		4.43	4.11 <sup>b</sup> 4.14 <sup>g</sup> 4.07 <sup>e</sup>	

<sup>a</sup>Réf [14], <sup>b</sup>Réf [10], <sup>c,d</sup>Réf [1], <sup>g</sup>Réf [11], <sup>h</sup>Réf [71], <sup>e</sup>Réf [12], <sup>i</sup>Réf [13], <sup>n</sup>Réf [75], <sup>p</sup>Réf [102], <sup>q</sup>Réf [103].

TABLE 3.1 – Propriétés structurales de l'YN, Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques; ZnS, CsCl et NaCl. Cal.Prés indique le présent calcul, et Exp. indique les données expérimentales.

Matériaux	a(Å)			B(GPa)			B'		
	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.
ZnS	6.302			56.19			3.81		
NaCl	5.674	5.683 <sup>g</sup>	5.652 <sup>r</sup>	86.52	86.29 <sup>g</sup>		3.44	3.81 <sup>g</sup>	
		5.644 <sup>e</sup>			87.00 <sup>e</sup>	3.68 <sup>e</sup>			
		5.667 <sup>o</sup>			86.60 <sup>o</sup>	3.63 <sup>o</sup>			
		5.657 <sup>q</sup>			85.60 <sup>q</sup>				
CsCl	3.473	3.473 <sup>g</sup>		86.29	86.92 <sup>g</sup>		4.14	3.99 <sup>g</sup>	
		3.455 <sup>e</sup>			89.00 <sup>e</sup>	3.73 <sup>e</sup>			
		3.471 <sup>o</sup>			85.50 <sup>o</sup>	3.90 <sup>o</sup>			
		3.465 <sup>q</sup>			86.80 <sup>q</sup>				

<sup>g</sup>Réf [11], <sup>e</sup>Réf [12], <sup>o</sup>Réf [5], <sup>r</sup>Réf [102], <sup>q</sup>Réf [103], <sup>r</sup>Réf [104].

TABLE 3.2 – Propriétés structurales de l'YP, Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl. Cal.Prés indique le présent calcul, et Exp. indique les données expérimentales.

Matériaux	a(Å)			B(GPa)			B'		
	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.
ZnS	6.484			48.164			3.60		
NaCl	5.833	5.835 <sup>g</sup>		76.320	76.198 <sup>g</sup>		4.06	3.821 <sup>g</sup>	
		5.767 <sup>e</sup>			77.000 <sup>e</sup>	3.890 <sup>e</sup>			
		5.815 <sup>o</sup>			76.800 <sup>o</sup>	3.900 <sup>o</sup>			
		6.040 <sup>n</sup>							
CsCl	3.584	5.813 <sup>q</sup>		77.928	75.500 <sup>q</sup>		4.23	3.807 <sup>g</sup>	
		3.582 <sup>g</sup>			75.427 <sup>g</sup>	3.960 <sup>e</sup>			
		3.543 <sup>e</sup>			77.000 <sup>e</sup>	3.900 <sup>o</sup>			
		3.577 <sup>o</sup>			75.200 <sup>o</sup>				
		3.576 <sup>q</sup>			75.100 <sup>q</sup>				

<sup>g</sup>Réf [11], <sup>e</sup>Réf [12], <sup>n</sup>Réf [75], <sup>o</sup>Réf [5], <sup>q</sup>Réf [103].

TABLE 3.3 – Propriétés structurales de l'YAs, Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl. Cal.Prés indique le présent calcul, et Exp. indique les données expérimentales.

Matériaux	a(Å)			B(GPa)			B'		
	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.
ZnS	6.957			38.336			3.73		
NaCl	6.210	6.205 <sup>g</sup>	6.155 <sup>h</sup>	59.988	63.390 <sup>g</sup>	58 ± 3 <sup>h</sup>	3.99	3.31 <sup>g</sup>	6.2 ± 0.6 <sup>h</sup>
		6.140 <sup>f</sup>			61.000 <sup>f</sup>			3.55 <sup>f</sup>	
		6.122 <sup>e</sup>			62.000 <sup>e</sup>			3.9 <sup>e</sup>	
		6.190 <sup>j</sup>			60.550 <sup>j</sup>			3.58 <sup>j</sup>	
		6.183 <sup>q</sup>			62.700 <sup>q</sup>				
CsCl	3.798	3.804 <sup>g</sup>	3.530 <sup>h</sup>	66.418	67.319 <sup>g</sup>	58 <sup>h</sup>	3.62	3.00 <sup>g</sup>	
		3.760 <sup>f</sup>			69.400 <sup>f</sup>			3.64 <sup>f</sup>	
		3.920 <sup>e</sup>			67.000 <sup>e</sup>			3.92 <sup>e</sup>	
		3.800 <sup>j</sup>			61.280 <sup>j</sup>			4.09 <sup>j</sup>	
		3.789 <sup>q</sup>			62.600 <sup>q</sup>				

<sup>g</sup>Réf [11], <sup>h</sup>Réf [74]à P=37GPa, <sup>e</sup>Réf [12], <sup>f</sup>Réf [72], <sup>j</sup>Réf [73].

TABLE 3.4 – Propriétés structurales de l'YSb, Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl. Cal.Prés indique le présent calcul, et Exp. indique les données expérimentales.

Matériaux	a(Å)			B(GPa)			B'		
	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.	Cal.Prés	Autres	Exp.
ZnS	7.086			33.25			4.15		
NaCl	6.356			49.85			4.68		
CsCl	3.905			54.94			3.62		

TABLE 3.5 – Propriétés structurales de l'YBi, Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B', dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl. Cal.Prés indique le présent calcul, et Exp. indique les données expérimentales.

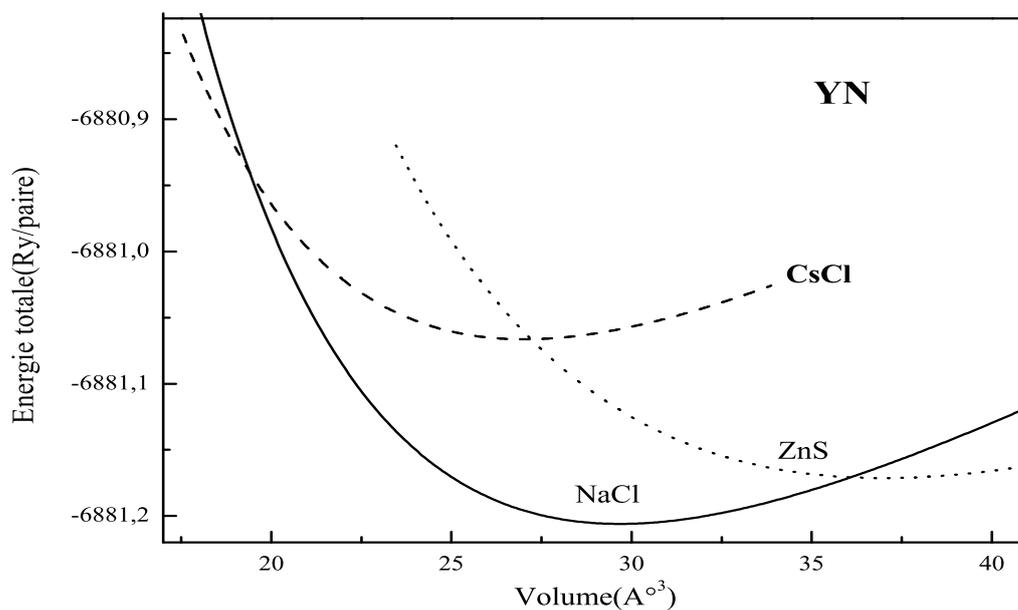


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YN dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA

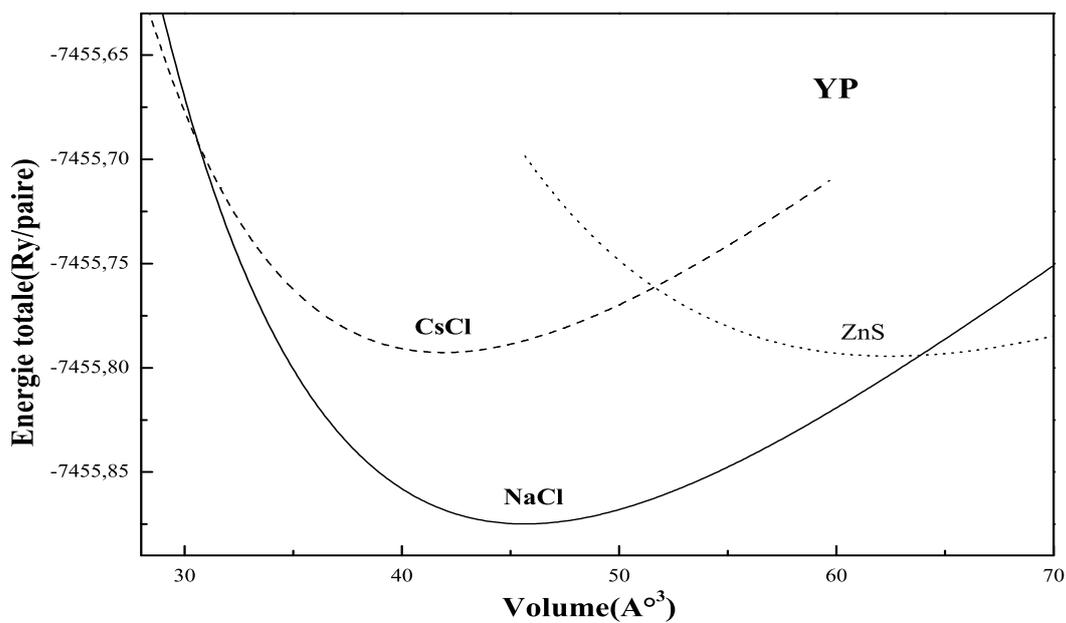


FIGURE 3.3 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YP dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA

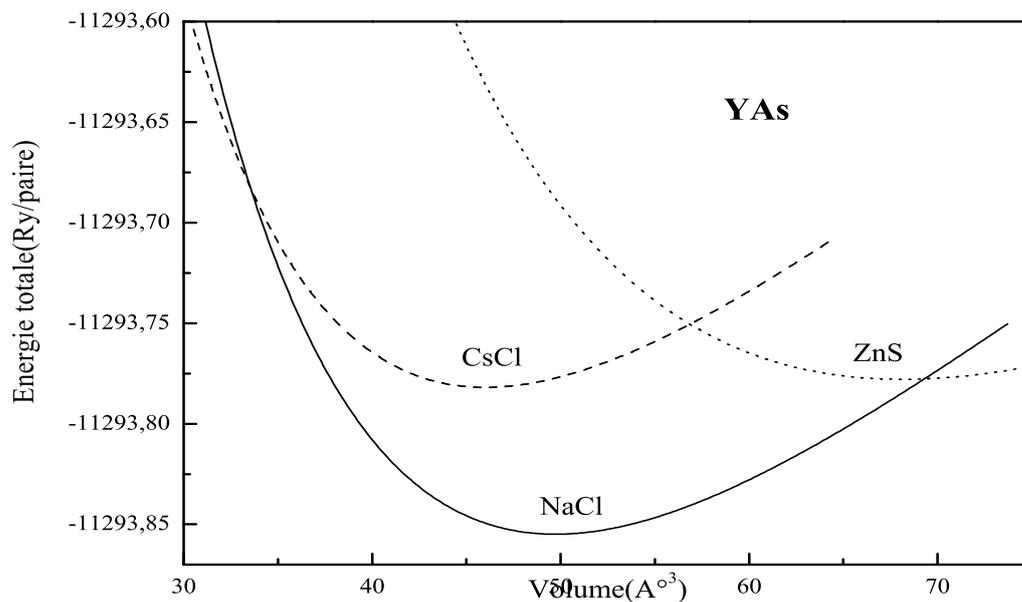


FIGURE 3.4 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YAs dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA

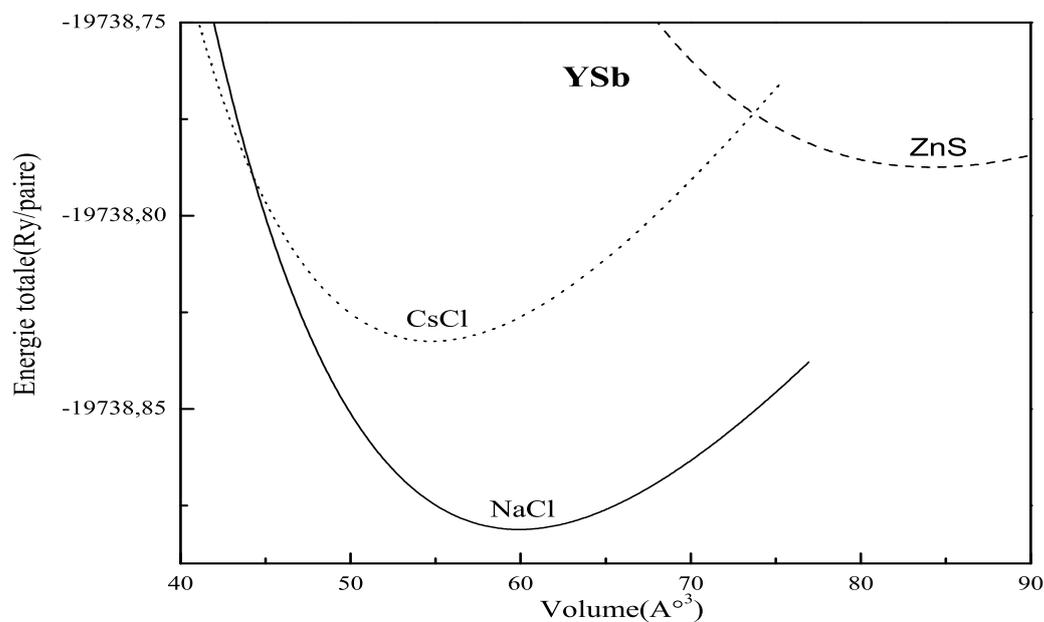


FIGURE 3.5 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YSb dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, en utilisant l'approche de la GGA

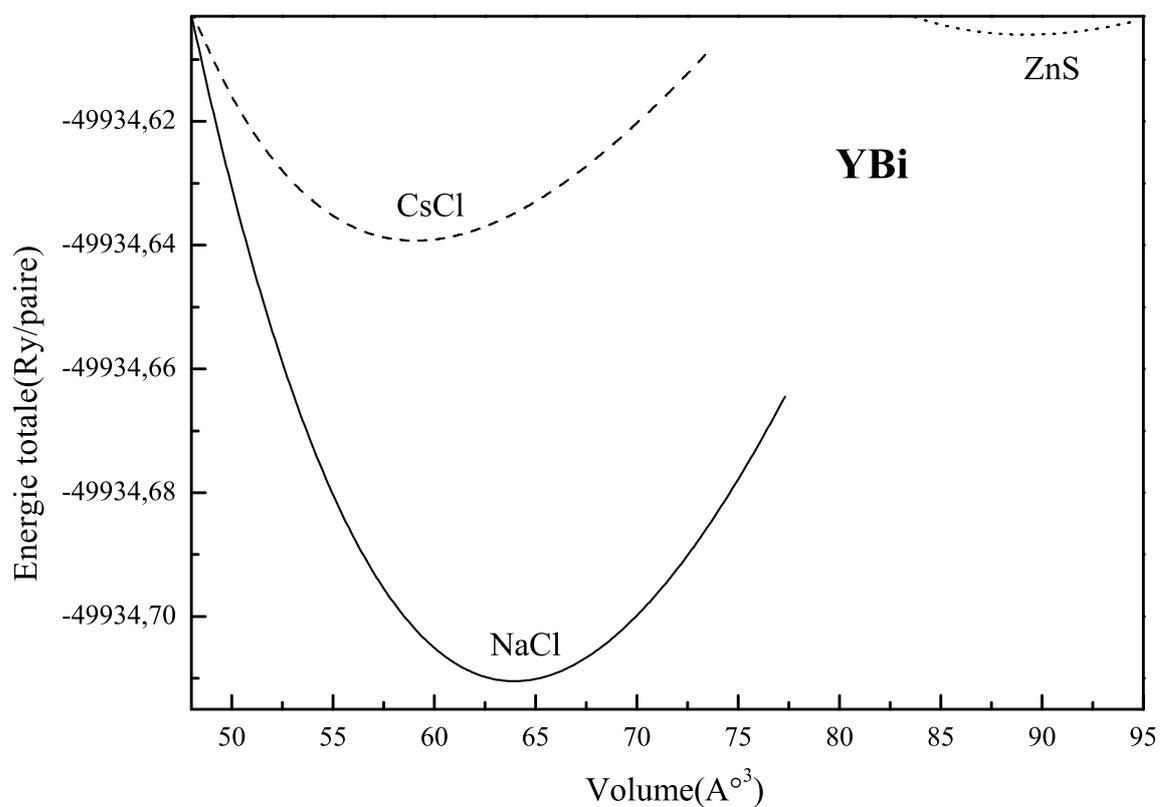


FIGURE 3.6 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'YBi dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl. en utilisant l'approche de la GGA

## 3.3 Les propriétés électroniques

### 3.3.1 Structures de bandes

Les structures de bandes des matériaux YN, YP, YAs, YSb et YBi ont été calculées en utilisant une grille K de 111 points dans la  $\frac{1}{48}$  de la première zone de Brillouin.

Nous avons calculé les gaps électroniques de ces matériaux avec l'approximation GGA, mais comme nous savons que celle-ci sous estime les gaps énergétiques, nous avons apporté une correction à nos résultats en utilisant deux autres approximations ; l'approximation mBJ et celle d'Engel-Vosko.

L'approximation mBJ, ou Becke- Johnson (BJ), potentiel d'échange modifié (modified Becke-Johnson exchange potentiel) [99] a été proposé par Tran et Blaha [101], cette approximation modifie le potentiel d'échange BJ proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange. Par ailleurs, l'approximation mBJ a montré qu'elle peut donner des gaps précis très proches des valeurs expérimentales et peut atteindre la précision d'une approximation coûteuse en terme de temps de calcul comme l'approximation GW.

L'approximation du gradient généralisé Engel-Vosko [100], apporte une correction sur le terme liée à la corrélation, mais n'atteint pas la précision de l'approximation mBJ.

Avec l'approximation de la GGA, nous avons trouvé un gap indirect en X de 0.279eV pour l'YN, ce gap a été amélioré à 0.761eV avec l'approximation EV et à 1.227eV avec l'approximation mBJ ce qui donne à ce matériau un aspect semi conducteur. Le gap de 1.22eV est en bon accord avec les résultats théoriques de Stampfl [1] estimé à 1eV.

Les autres matériaux présentent tous des gaps négatifs estimés à -0.404eV pour l'YP, à -0.869eV pour l'YAs, à -1.040eV pour l'YSb et à -1.252eV pour l'YBi avec la GGA, les corrections apportées avec les deux approches mBJ et Engel-Vosko donnent aussi des valeurs négatives, ce qui confirme l'aspect métallique de ces matériaux. Pour les deux derniers matériaux qui sont les plus lourds , nous avons tenu compte de l'interaction spin-orbite. Les résultats obtenus avec les différentes approximations sont regroupés dans les tableaux 3.9 et 3.7.

Les structures de bandes électroniques calculés le long des lignes de symétrie de la

zone de Brillouin sont représentées respectivement dans les figures 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 et 3.11.

Nous avons également calculé l'interaction spin-orbite pour l'YSb et l'YBi, les valeurs dans les différentes approximations sont regroupées dans le tableau 3.8.

On remarque que l'interaction spin-orbite est très importante pour les matériaux lourds tel que l'YSb et l'YBi. Cette interaction ne peut en aucuns cas être négligé dans ces matériaux et ceci spécialement pour l'YBi ( $E_{SO} \simeq 2eV$ ) où les effets relativistes induis par le Bismuth (Bi) sont prépondérants.

Matériaux	GGA (eV)	mBJ-GGA(eV)	EV-GGA (eV)	autres
YN	0.279	1.227	0.761	0.8 <sup>k</sup> 1.0 <sup>c</sup>
YP	-0.812	-0.404	-0.190	
YAs	-1.794	-0.869	-0.356	

<sup>k</sup>Réf [76], <sup>c</sup>Réf [1]

TABLE 3.6 – Gaps optiques de l’YN, l’YP, et l’YAs avec les différentes approximations GGA, mBJ et Engel-Vosko.

Matériaux	GGA-SO (eV)	mBJ-GGA-SO(eV)	EV-GGA-SO (eV)
YSb	-1.371	-1.040	-0.905
YBi	-1.256	-1.252	-1.199

TABLE 3.7 – Gaps optiques de l’YSb, et l’YBi avec les différentes approximations GGA, mBJ et Engel-Vosko avec le couplage spin orbite.

Matériaux	GGA-SO (eV)	mBJ-GGA-SO(eV)	EV-GGA-SO (eV)
YSb	0.76	0.73	0.72
YBi	1.61	1.89	1.80

TABLE 3.8 – Intéractions spin orbite de l’YSb, et l’YBi avec les différentes approximations GGA, mBJ et Engel-Vosko.

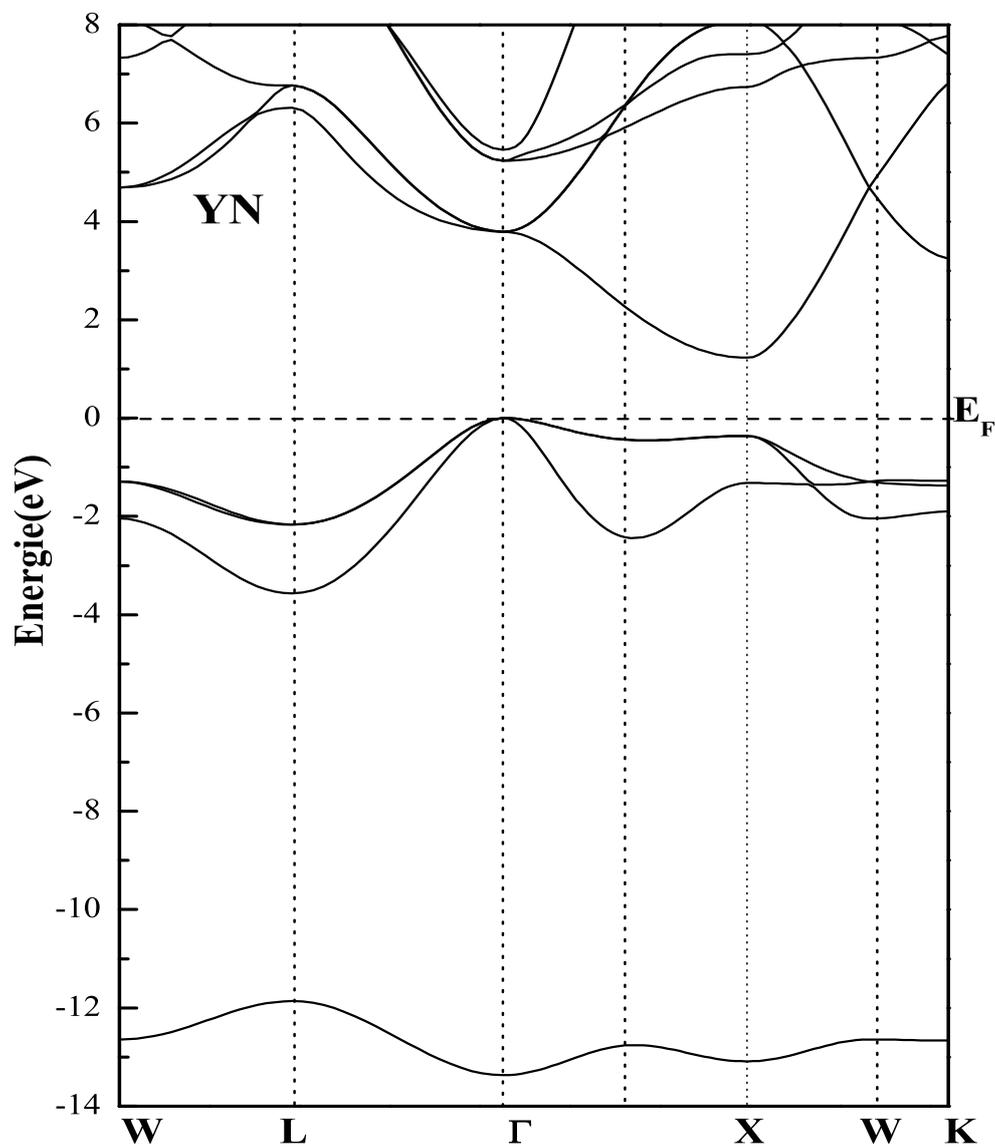


FIGURE 3.7 – Structure de bande de l'YN dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA

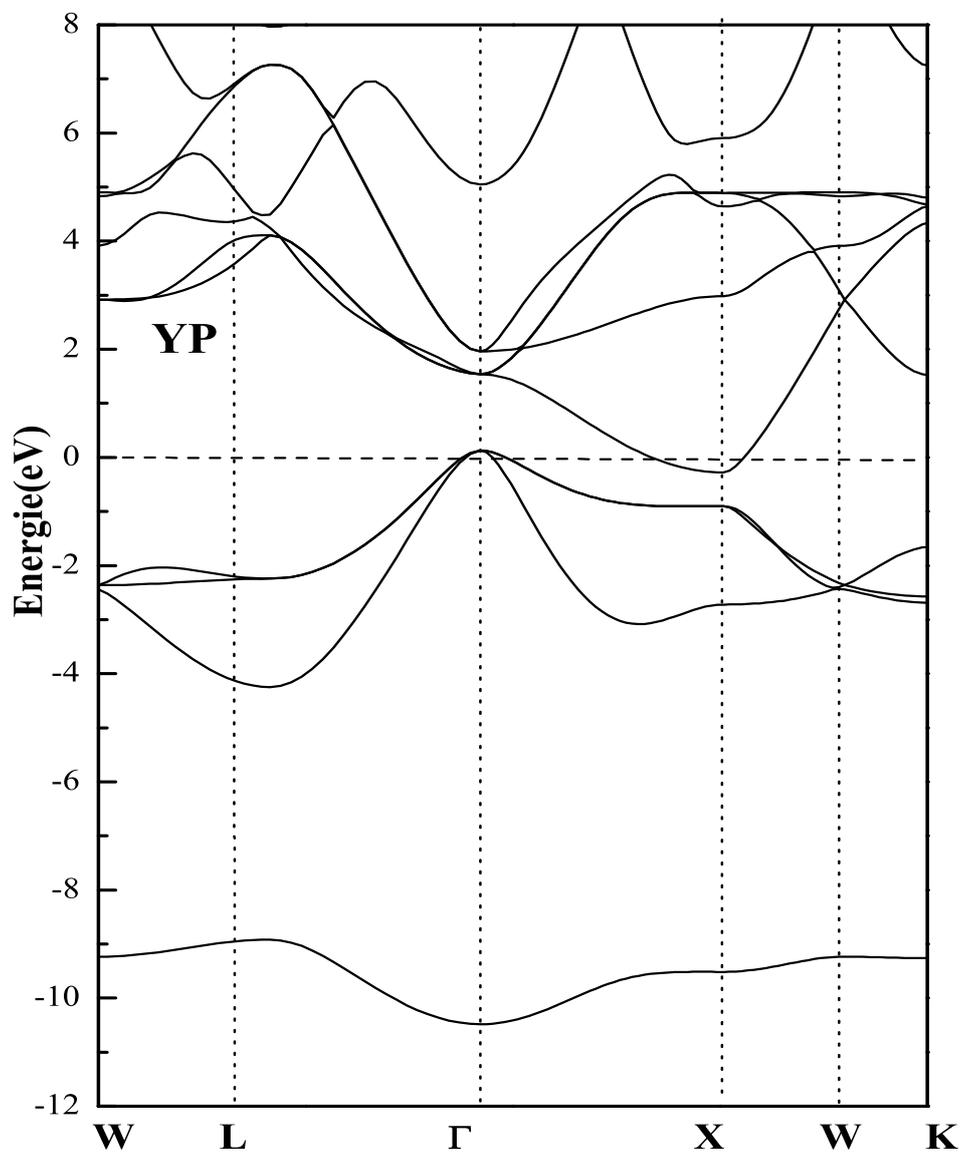


FIGURE 3.8 – Structure de bande de l'YP dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA

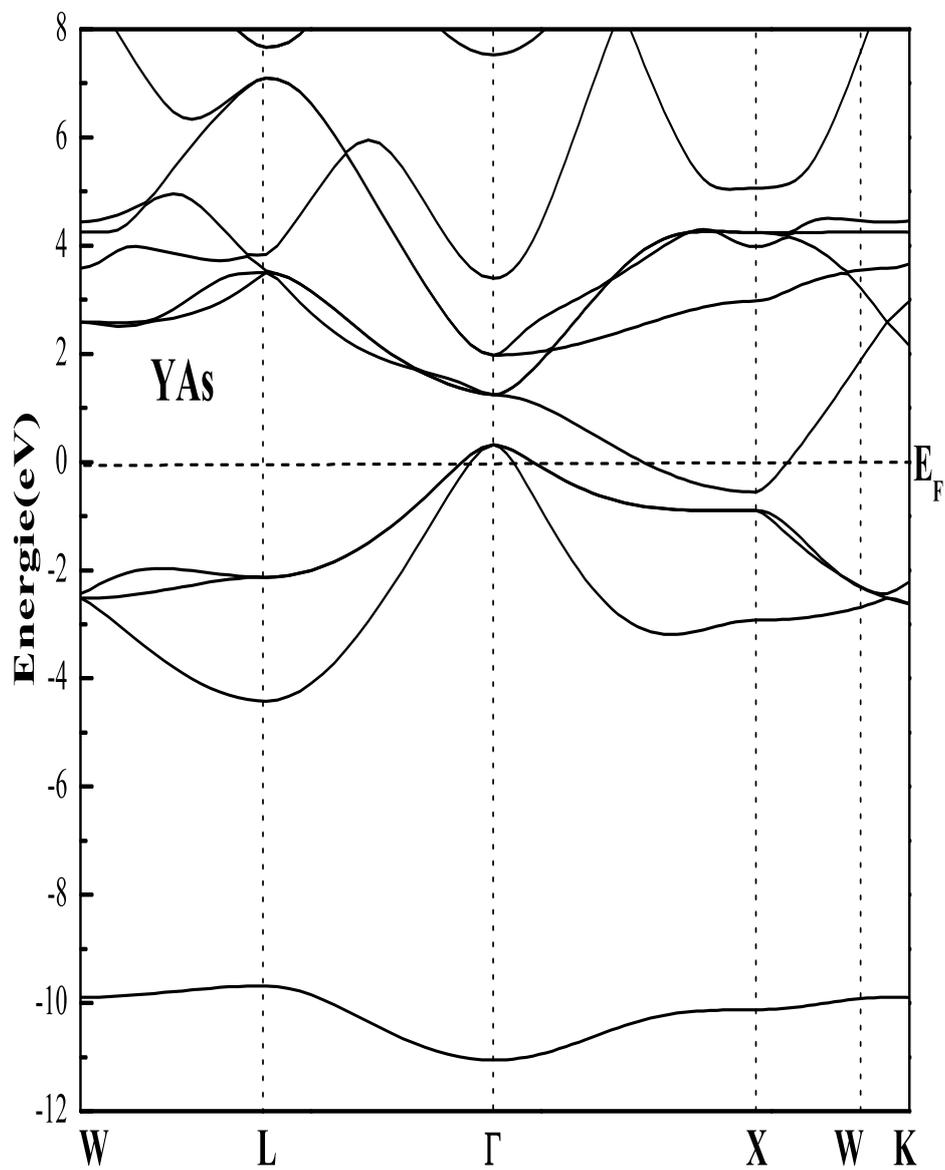


FIGURE 3.9 – Structure de bande de l'YAs dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA

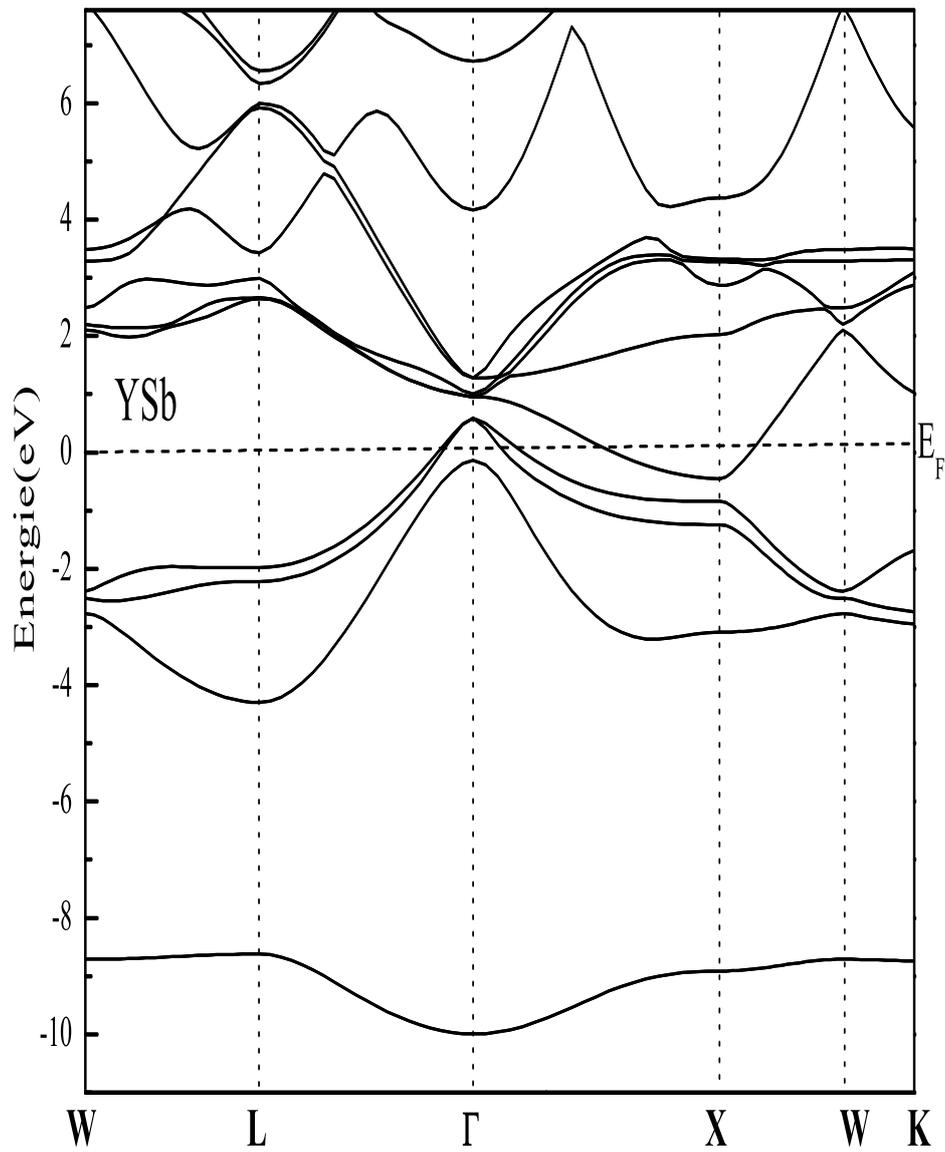


FIGURE 3.10 – Structure de bande de l'YSb dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA

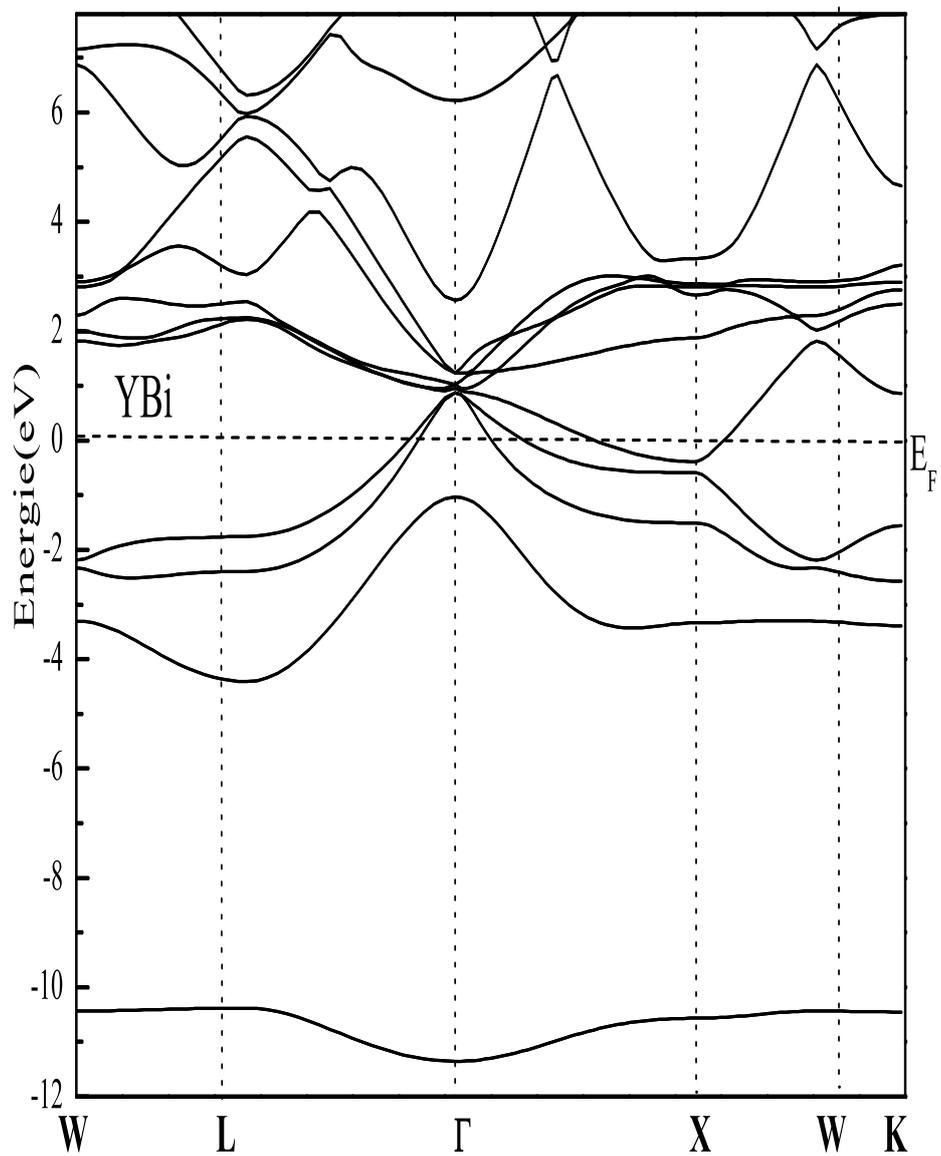


FIGURE 3.11 – Structure de bande de l'YBi dans la structure NaCl en utilisant l'approximation mBJ-GGA

### 3.3.2 Densité d'états

La densité d'états peut être décomposée en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (3.4)$$

où  $g(E)$  est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie  $E$ , qui réside dans la sphère  $t$ , caractérisé par les harmoniques sphériques avec le nombre quantique azimutal.

De la même façon,  $g^{out}(E)$  est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie  $E$ , qui réside dans la région interstitielle.

Nous avons tracé les densité d'états des différents matériaux YN, YP, YAs, YSb et YBi dans la structure NaCl, respectivement dans les figures 3.12,3.13,3.14, 3.15 et 3.16.

Nous constatons pour tous les matériaux, une prédominance des états  $s$  des atomes anions N, P, As, Sb et Bi dans le bas de la bande de valence entre  $-15\text{eV}$  et  $-8\text{eV}$ .

Le haut de la bande de valence (entre  $\sim -5\text{eV}$  et le niveau de Fermi ( $E_F = 0$ )) est dû essentiellement au fort couplage entre les orbitales  $p$  de l'anion et les orbitales  $4d$  de l'Yttrium (Y). Pour ce qui est de la bande de conduction, on constate que ce sont les  $4d$  de l'atome Y qui prédominent.

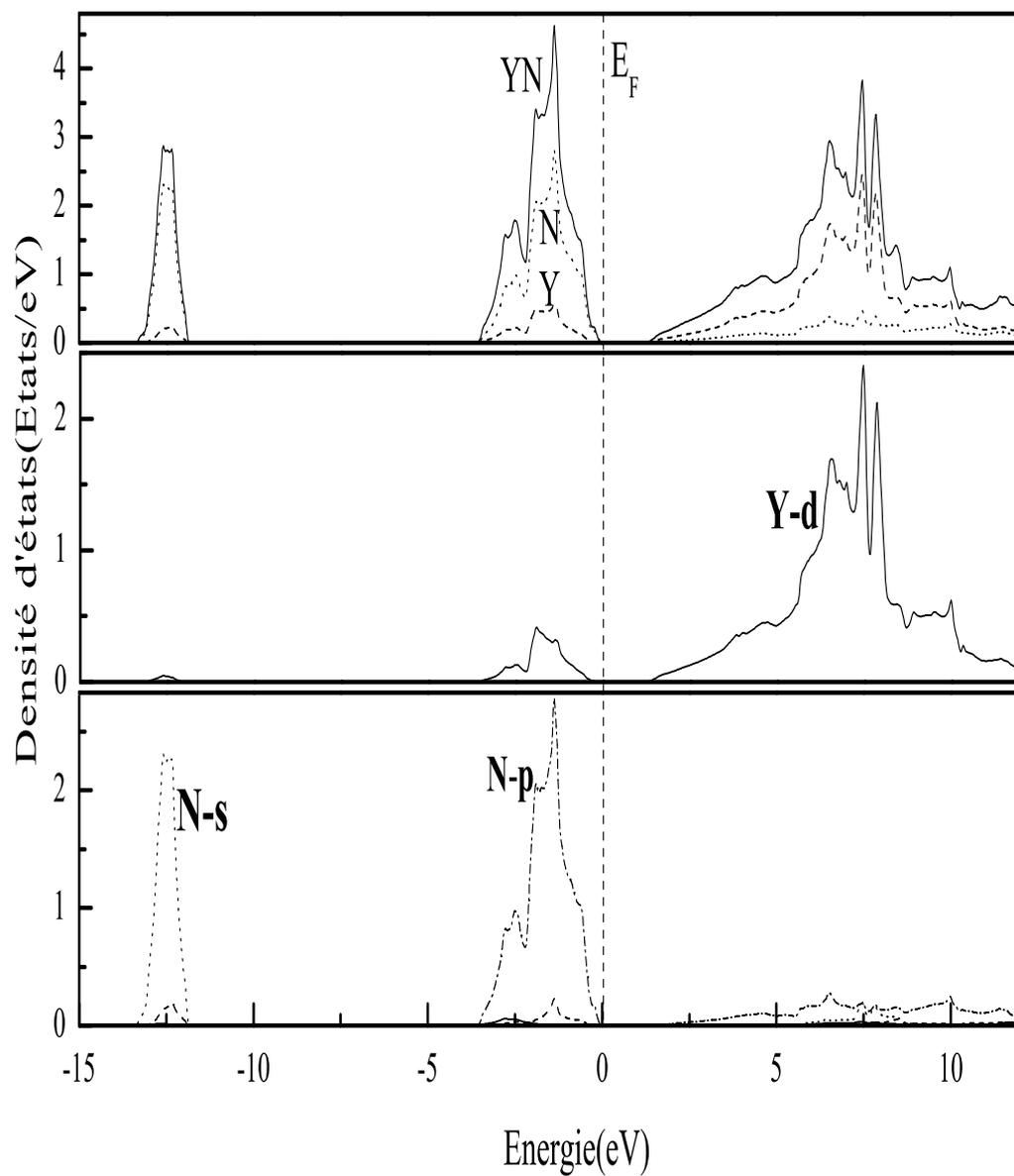


FIGURE 3.12 – Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YN dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA.

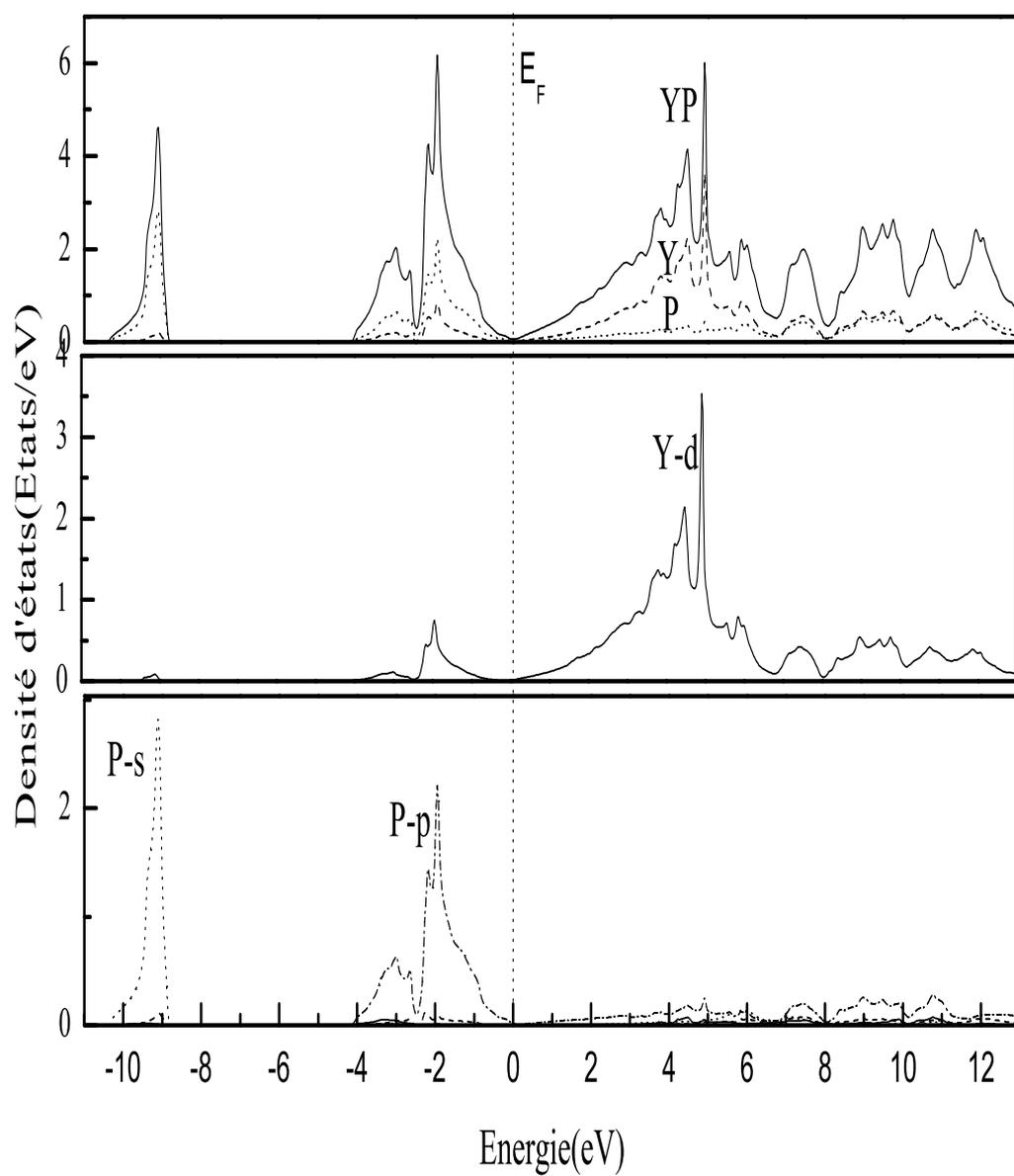


FIGURE 3.13 – Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YP dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA.

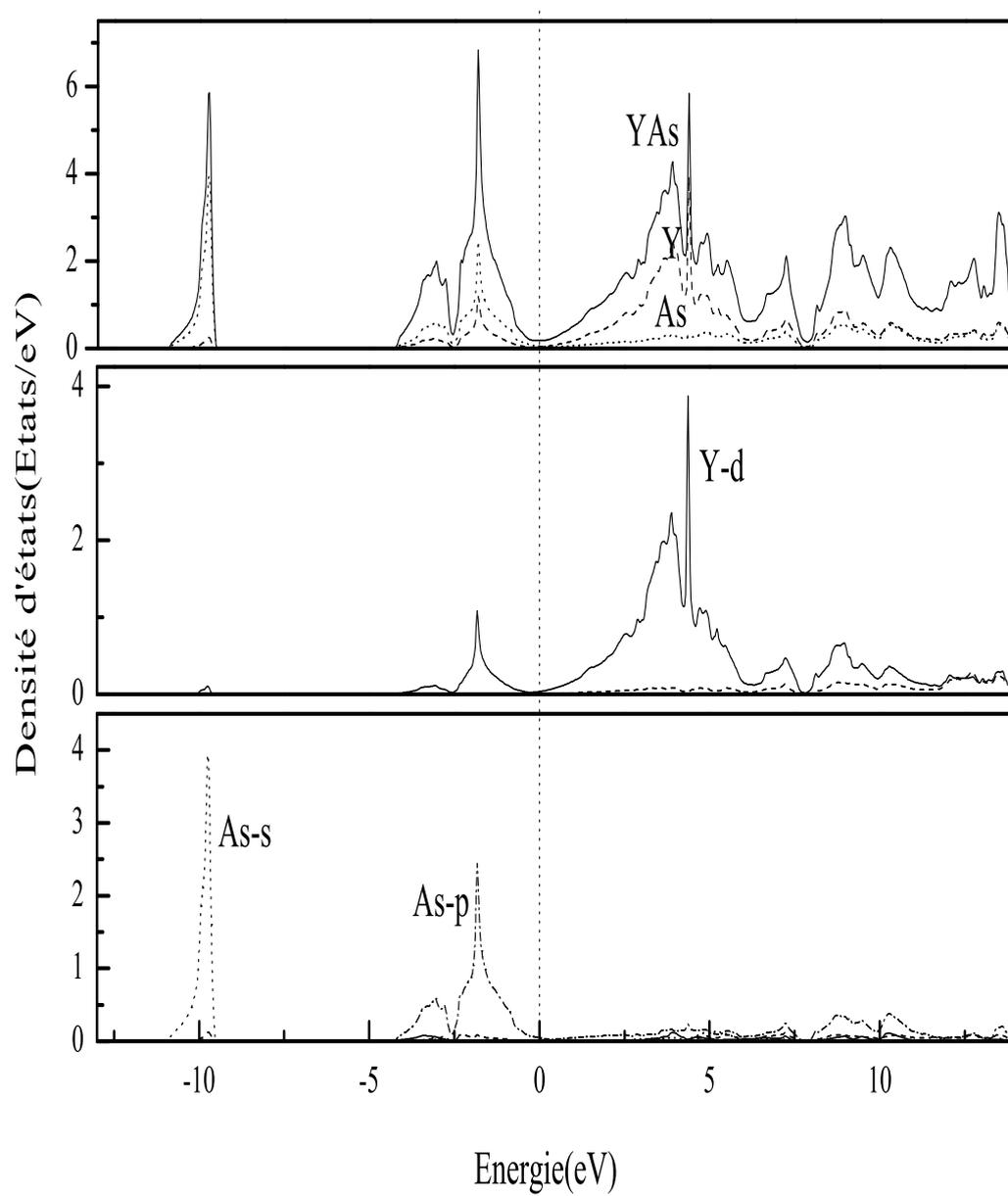


FIGURE 3.14 – Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YAs dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA.

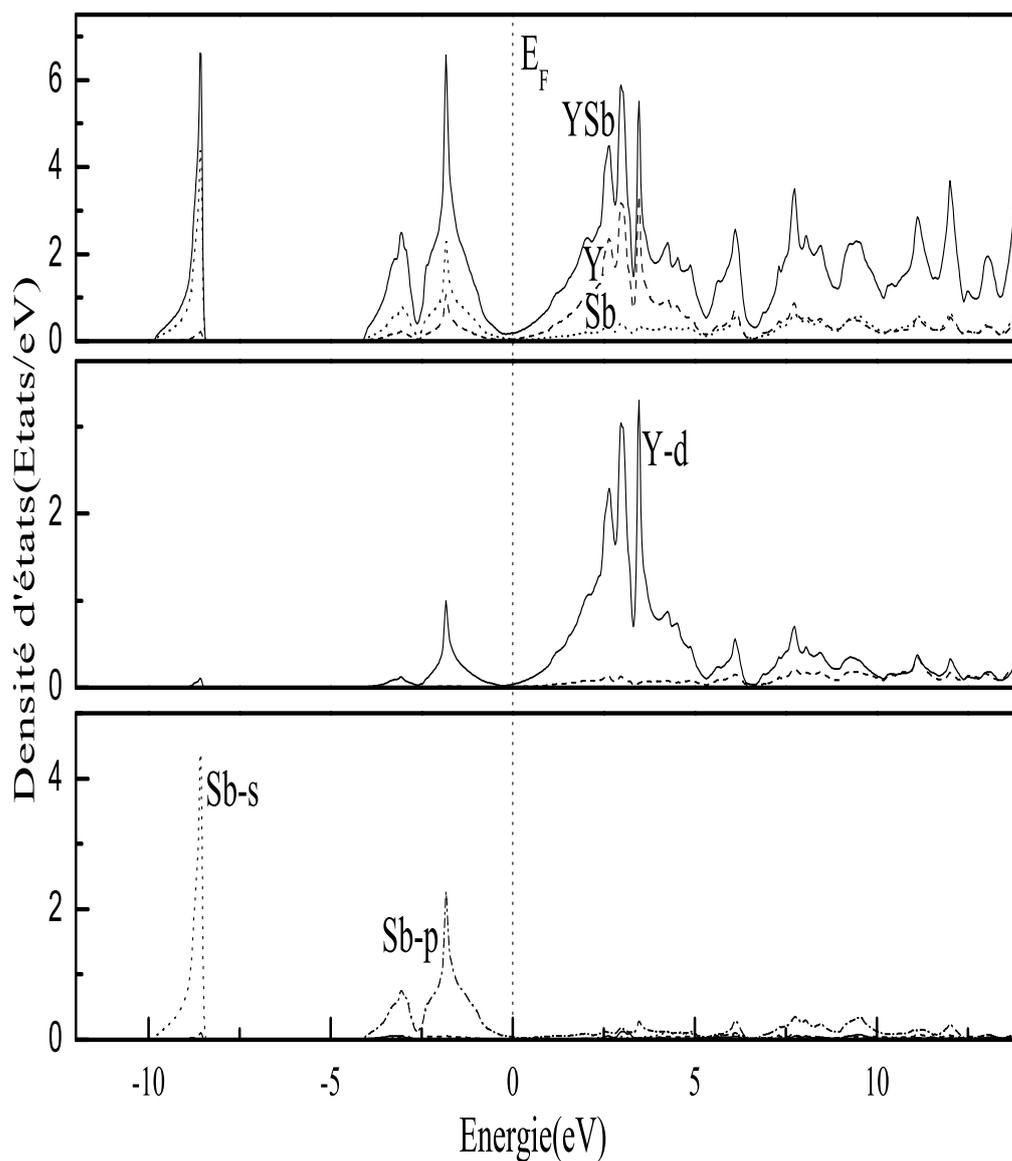


FIGURE 3.15 – Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YSb dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA.

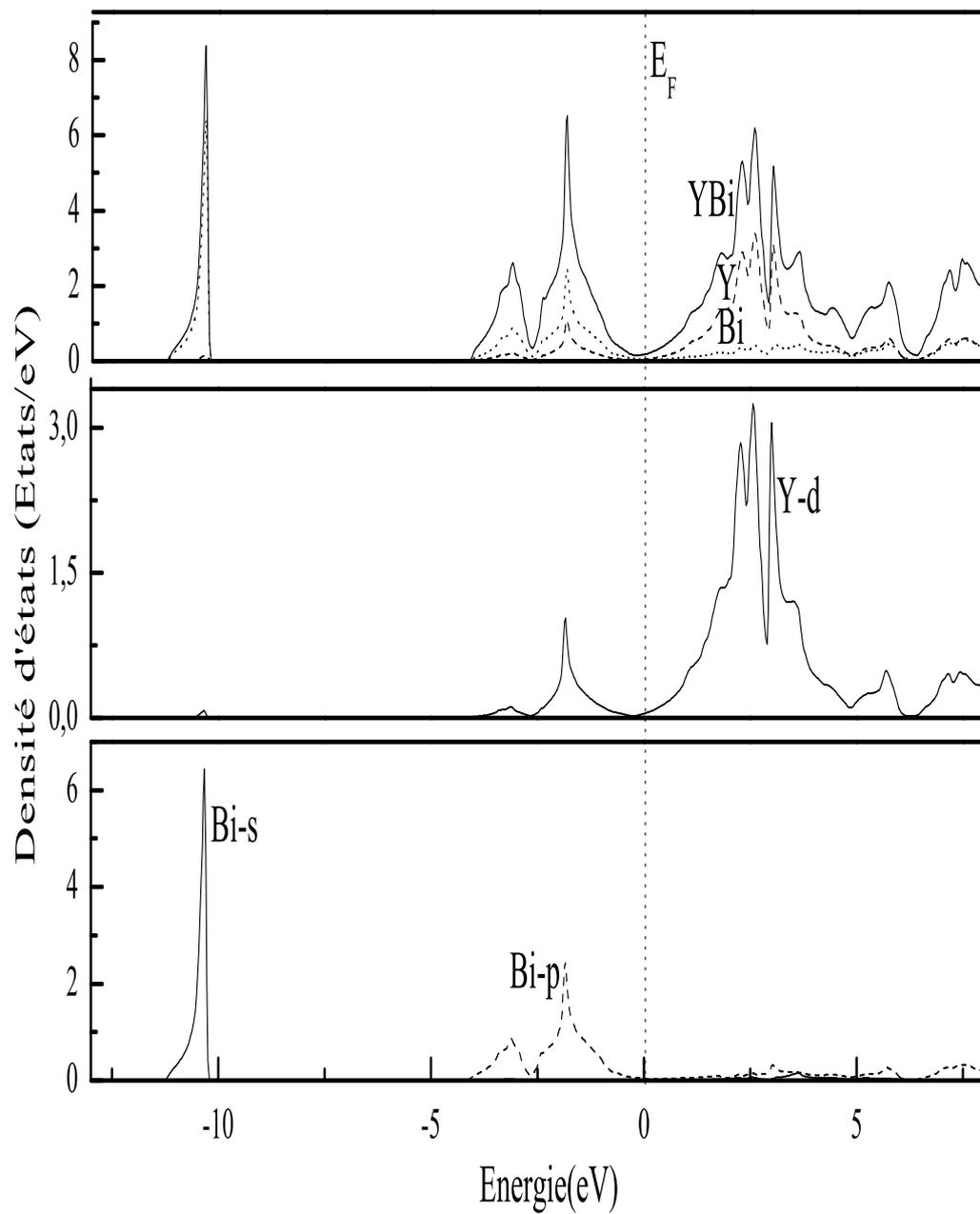


FIGURE 3.16 – Densité d'états (DOS) totale et partielle de l'YBi dans la structure NaCl avec l'approximation mBJ-GGA.

## 3.4 Effet de la pression sur les composés Yttriums-V

### 3.4.1 Introduction

Nous avons montré dans la section précédente que les composés Yttriums-V ; YN, YP, YAs, YSb et YBi cristallisent dans la structure NaCl, à hautes pressions ces composés adoptent la structure CsCl.

Nous nous sommes donc intéressés à calculer la pression à laquelle ce changement de phase se produit.

### 3.4.2 Pression de transition

Le calcul de la pression de transition est possible à partir des expressions de l'enthalpie libre de Gibbs,

$$H = E_0 + PV \quad (3.5)$$

Ainsi la pression est donnée par

$$P(V) = \frac{B_0}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.6)$$

Et l'énergie libre de Gibbs

$$G(p) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \left[ \left( 1 + \frac{B' p}{B_0} \right)^{\frac{B' - 1}{B'}} - 1 \right] \quad (3.7)$$

La phase de transition structurale se produit à une pression où l'énergie libre de Gibbs des deux structures (NaCl et Cscl) est la même.

Comme tous les calculs sont faits à T= 0K, l'énergie libre de Gibbs

$$G = E_0 + PV - TS \quad (3.8)$$

devient égale à l'enthalpie  $H = E_0 + PV$ . Par conséquent, la pression de transition de phase est déterminée quand l'enthalpie des phases  $B_1(\text{NaCl})$  et  $B_2(\text{CsCl})$  est la même.

Les valeurs des pressions de transition de la phase NaCl à la phase CsCl pour chacun des cinq matériaux YN, YP, YAs, YSb et YBi sont regroupés dans le tableau 3.9, nous avons trouvé une pression de transition de 130.43GPa pour l'YN, de 55.16GPa pour l'YP, de 59.33GPa pour l'YAs, de 31.00GPa pour l'YSb et de 21.40GPa pour l'YBi. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs.

Peu de valeurs expérimentales sont disponibles pour ces matériaux. La seule valeur expérimentale disponible est celle concernant l'YSb qui est de 26GPa très proche de la valeur du présent travail qui est de l'ordre de 31 GPa.

Finalement, on remarque d'après les courbes de dispersion de l'enthalpie en fonction de la pression, que les composés YV ne peuvent adopter la structure zinc blende sous pression.

Matériaux	$P_t$ (GPa)		
	Cal.Prés	Exp.	Autres
YN	130.43		130.43 <sup>e</sup>
			136.39 <sup>g</sup>
			138.00 <sup>b</sup>
			133.94 <sup>k</sup>
			131.84 <sup>i</sup>
			130.20 <sup>q</sup>
YP	55.16		63.80 <sup>e</sup>
			55.94 <sup>g</sup>
			65.55 <sup>o</sup>
			63.40 <sup>q</sup>
YAs	59.33		58.25 <sup>e</sup>
			50.45 <sup>g</sup>
			54.55 <sup>o</sup>
			56.40 <sup>q</sup>
YSb	31.00	26 <sup>m</sup>	33.60 <sup>e</sup>
			28.61 <sup>g</sup>
			29.00 <sup>j</sup>
			22.50 <sup>f</sup>
			28.90 <sup>q</sup>
YBi	21.40		

<sup>k</sup>Référence [76], <sup>g</sup>Référence [11], <sup>b</sup>Référence [10], <sup>f</sup>Référence [72], <sup>e</sup>Référence [12],  
<sup>m</sup>Référence [74], <sup>j</sup>Référence [73], <sup>i</sup>Référence [13].

TABLE 3.9 – Détermination des pressions de transition ( $P_t$ ) des composés YV comparées aux résultats théoriques antérieurs et aux données expérimentales (Exp.)

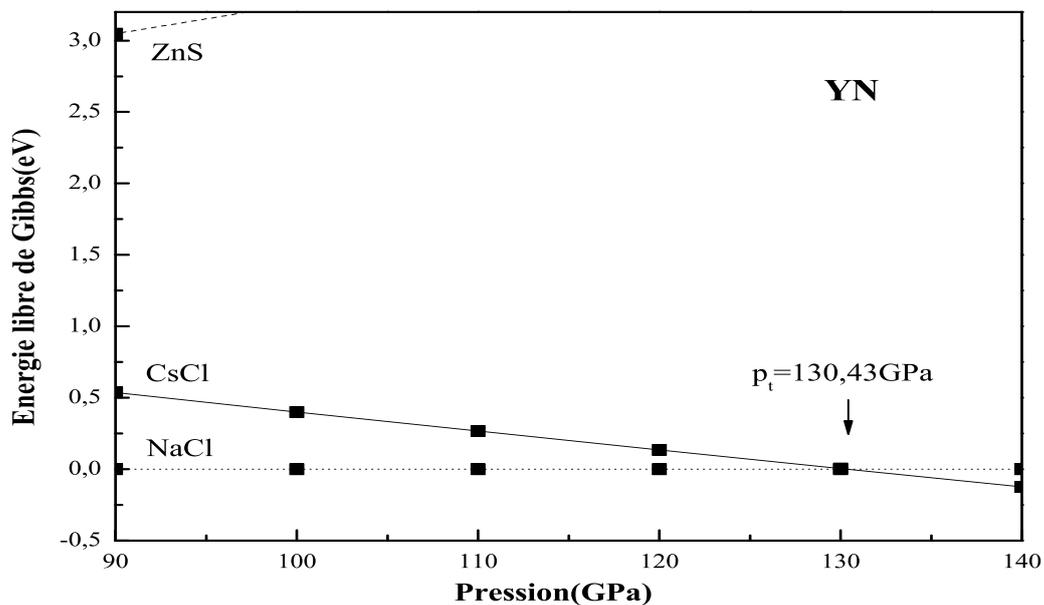


FIGURE 3.17 – Variation de l’enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l’YN.

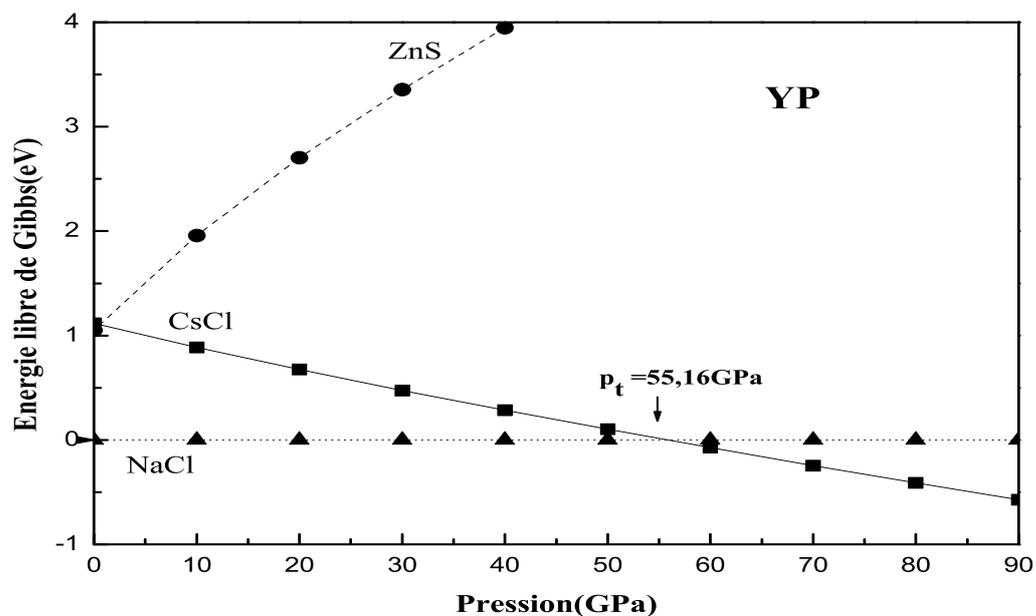


FIGURE 3.18 – Variation de l’enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l’YP.

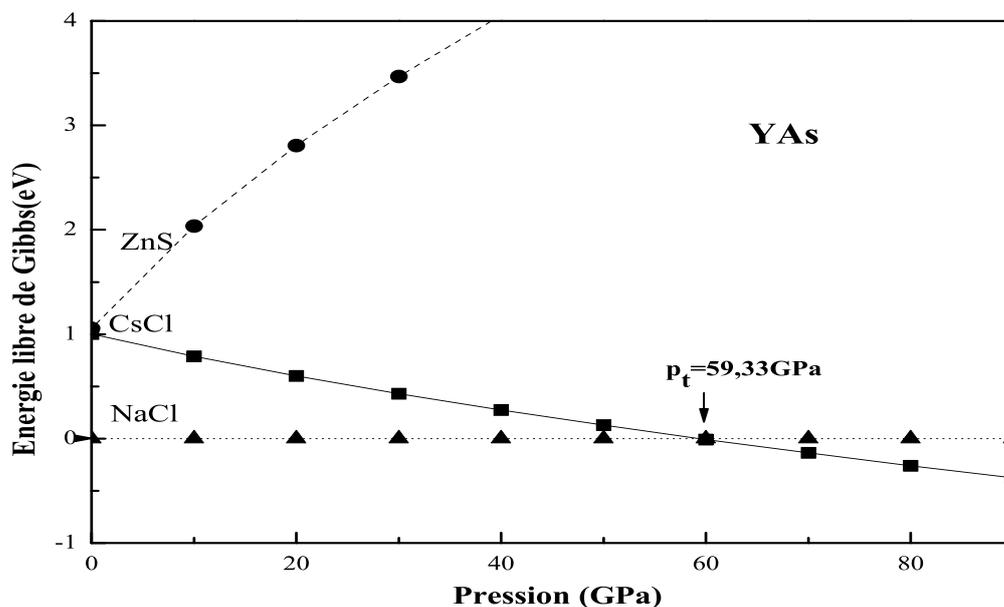


FIGURE 3.19 – Variation de l’enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l’YAs.

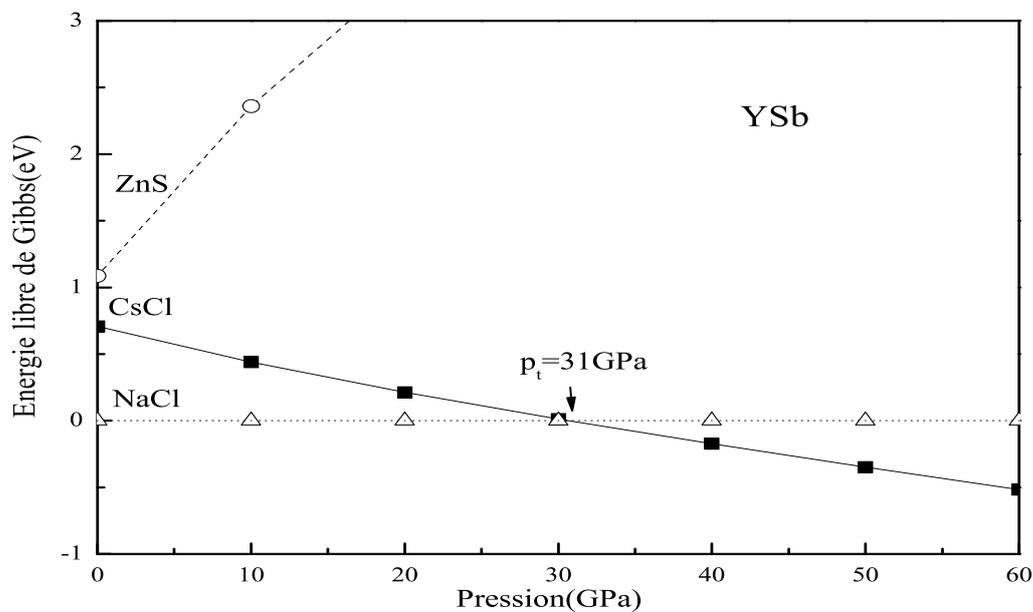


FIGURE 3.20 – Variation de l’enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l’YSb.

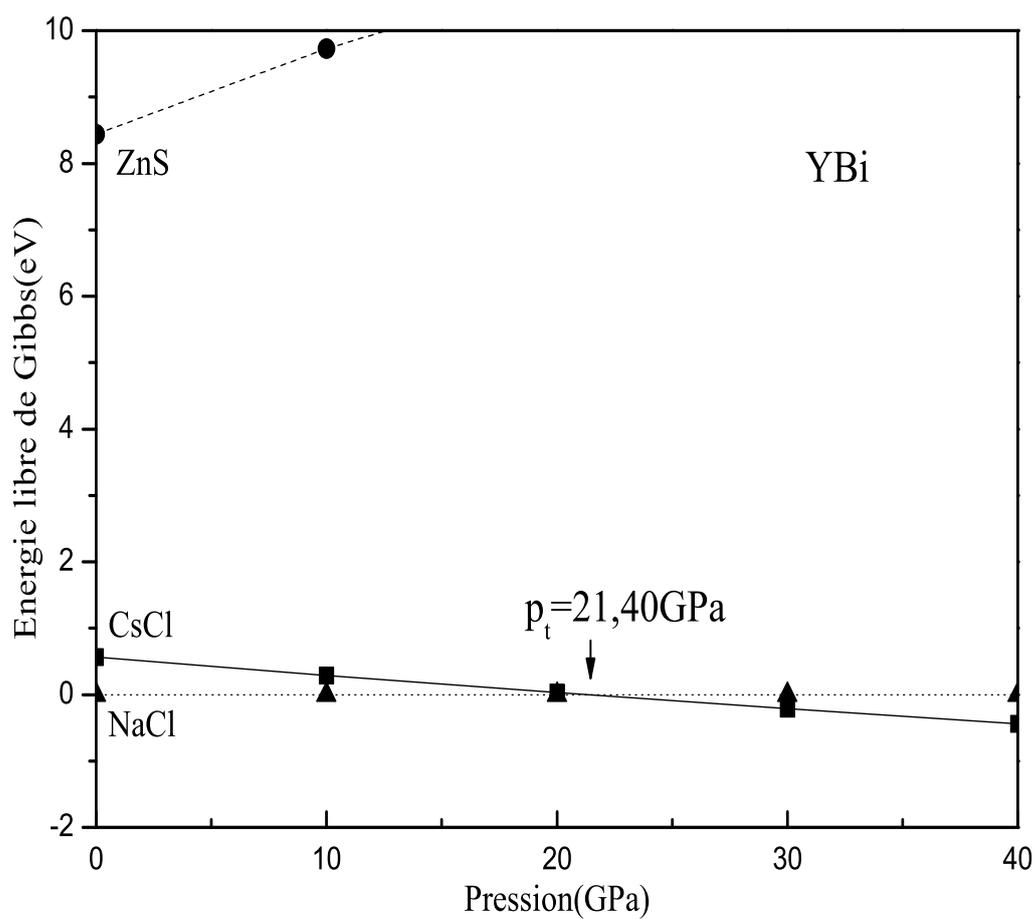


FIGURE 3.21 – Variation de l’enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour l’YBi.

## 3.5 Propriétés dynamiques

### 3.5.1 Propriétés structurales des Yttriums-V (méthode du pseudopotentiel)

Nous avons calculé les paramètres de maille, les modules de compression et leurs dérivées pour les binaires YN, YP, YAs, YSb et YBi dans la structure NaCl avec la méthode ab-initio de type pseudopotentiel.

Nous avons travaillé avec une mèche de 8x8x8 qui engendre 60 points, dans une zone de Brillouin de 301 k-points spéciaux. L'énergie de coupure choisit est de 70 Ry.

Matériaux	a(Å)		Exp.	B(GPa)		B'	
	Cal.Prés (Pseudo)	Cal.Prés (FP-LAPW)		Cal.Prés (Pseudo)	Cal.Prés (FP-LAPW)	Cal.Prés (Pseudo)	Cal.Prés (FP-LAPW)
YN	4.907	4.914	4.894 <sup>p</sup>	158.50	158.69	4.150	4.53
YP	5.670	5.674	5.652 <sup>r</sup>	85.00	86.52	3.78	3.44
YAs	5.824	5.833		76.10	76.32	3.94	4.06
YSb	6.188	6.210	6.155 <sup>m</sup>	62.30	59.988	3.95	3.99
YBi	6.345	6.356		52.20	49.85		4.68

<sup>p</sup>Réf [102], <sup>r</sup>Réf [104], <sup>m</sup>Réf [74]

TABLE 3.10 – Propriétés structurales des Yttriums-V Paramètres du réseau  $a_0$ , modules de compression B et leurs dérivées B', dans la structure NaCl, avec la méthode du pseudopotentiel, comparées avec les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW

On remarque que globalement, les paramètres structuraux (pas du réseau, module de compression et sa dérivée) déterminés par la méthode du pseudopotentiel, sont proches de ceux calculés par la méthode FP-LAPW.

### 3.5.2 Spectre de dispersion des phonons à l'équilibre

#### Introduction

Nous savons que les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon. Un phonon caractérise une vibration cristalline, c'est à dire une onde se propageant avec une certaine vitesse, une énergie, une polarisation et une direction. Dans un cristal dont la maille comporte  $n$  atomes, peuvent exister  $3n$  branches de modes propres. Parmi ces modes on distingue trois branches dites acoustiques et  $3n-3$  branches optiques.

En faisant appel à la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle DFPT, nous avons tracé les courbes de dispersion des phonons des matériaux Yttrium-V, à l'équilibre dans la structure NaCl.

Nous constatons que toutes les fréquences sont positives ce qui indiquent ainsi la stabilité dynamique de ces matériaux. Il est donc claire que la structure NaCl est la phase fondamentale des composés YN, YP, YAs, YSb et YBi.

Les branches LO et TO sont séparées avec un splitting LO-TO au centre de zone d'une valeur de  $335.33\text{cm}^{-1}$  pour l'YN, de  $74.19\text{cm}^{-1}$  pour l'YP, de  $52.00\text{cm}^{-1}$  pour l'YAs, et de  $30\text{cm}^{-1}$  pour l'YSb et un splitting nul pour l'YBi.

Nous avons tracé aussi les courbes des densités d'état correspondantes à chaque courbe de dispersion, à partir de celles ci nous vérifions bien que les atomes les plus lourds vibrent à basses fréquences et les atomes légers à hautes fréquences.

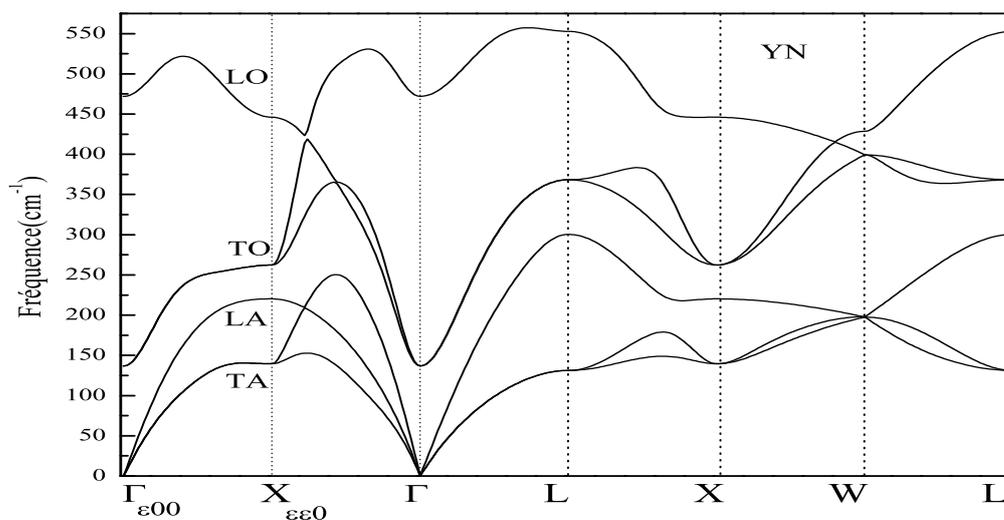


FIGURE 3.22 – Courbe de dispersion des phonons du composé YN à l'équilibre dans la structure NaCl

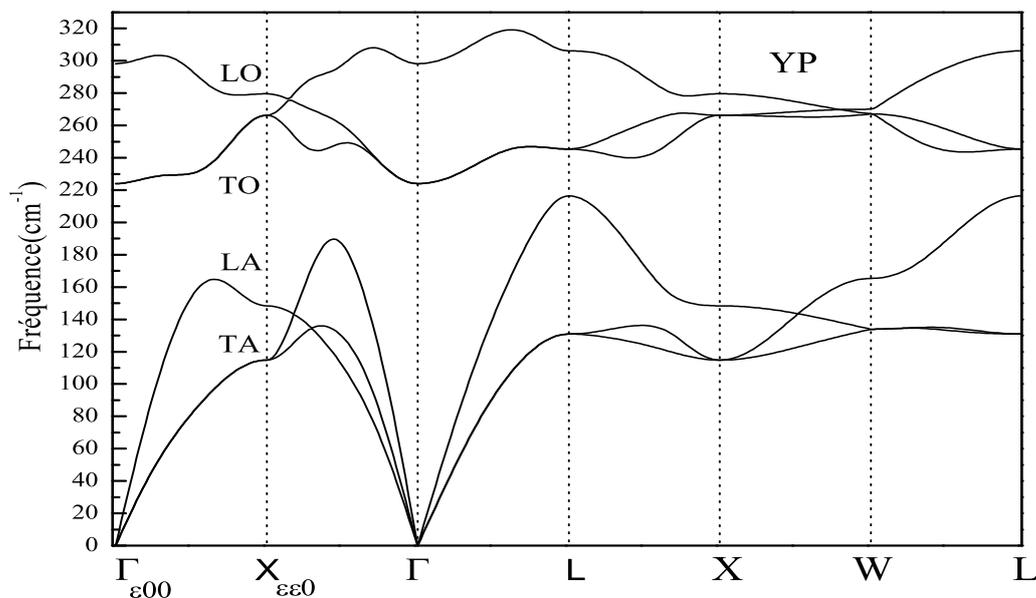


FIGURE 3.23 – Courbe de dispersion des phonons du composé YP à l'équilibre dans la structure NaCl

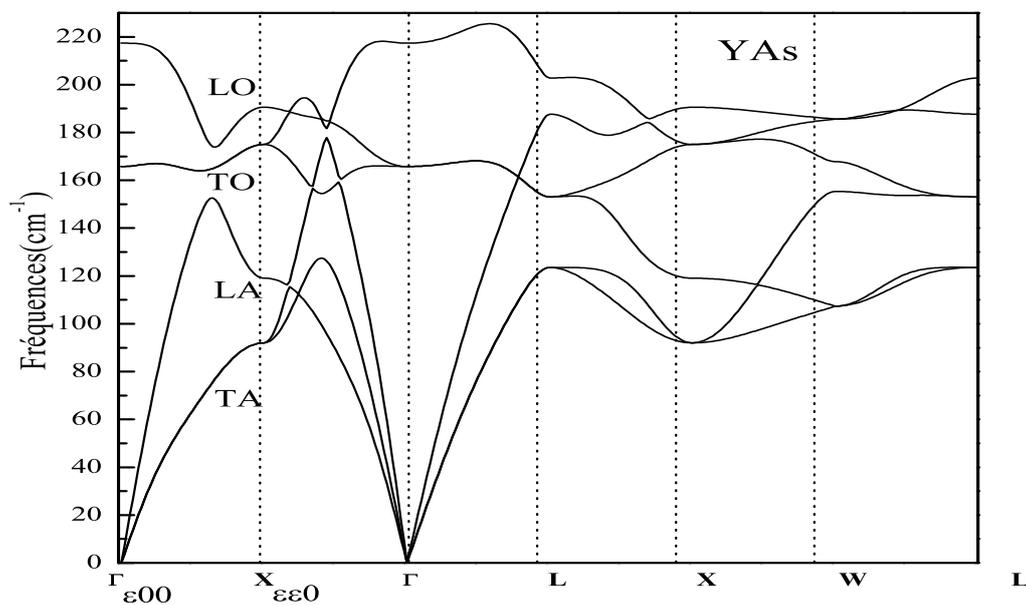


FIGURE 3.24 – Courbe de dispersion des phonons du composé YAs à l'équilibre dans la structure NaCl

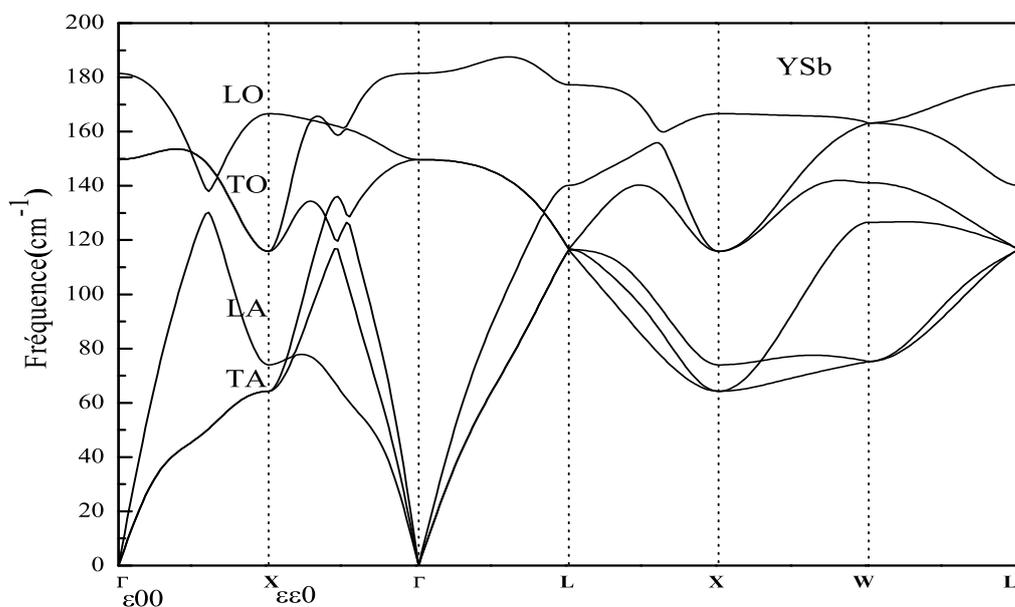


FIGURE 3.25 – Courbe de dispersion des phonons du composé YSb à l'équilibre dans la structure NaCl

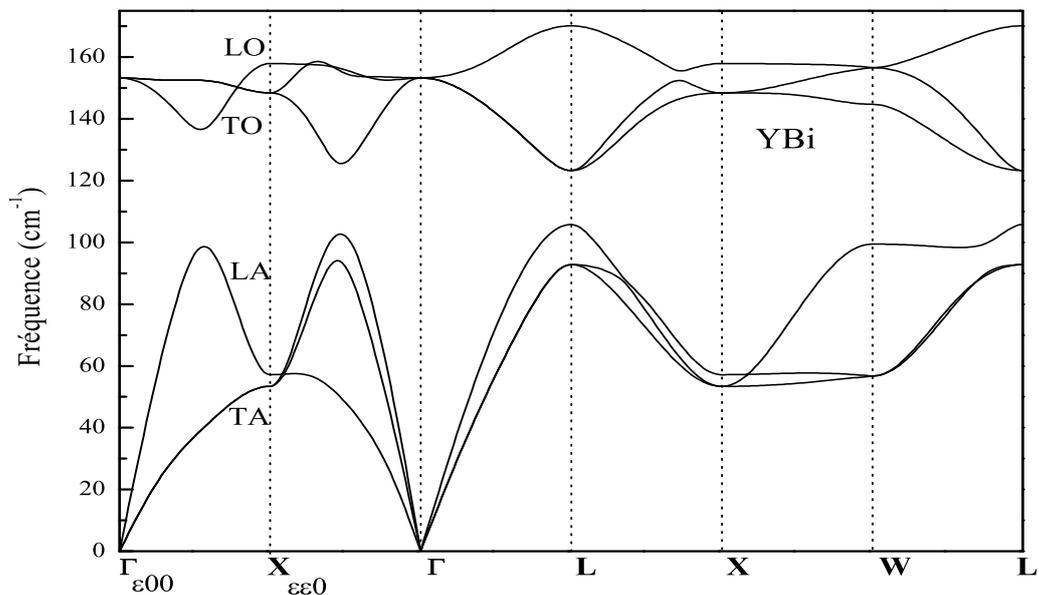


FIGURE 3.26 – Courbe de dispersion des phonons du composé YBi à l'équilibre dans la structure NaCl

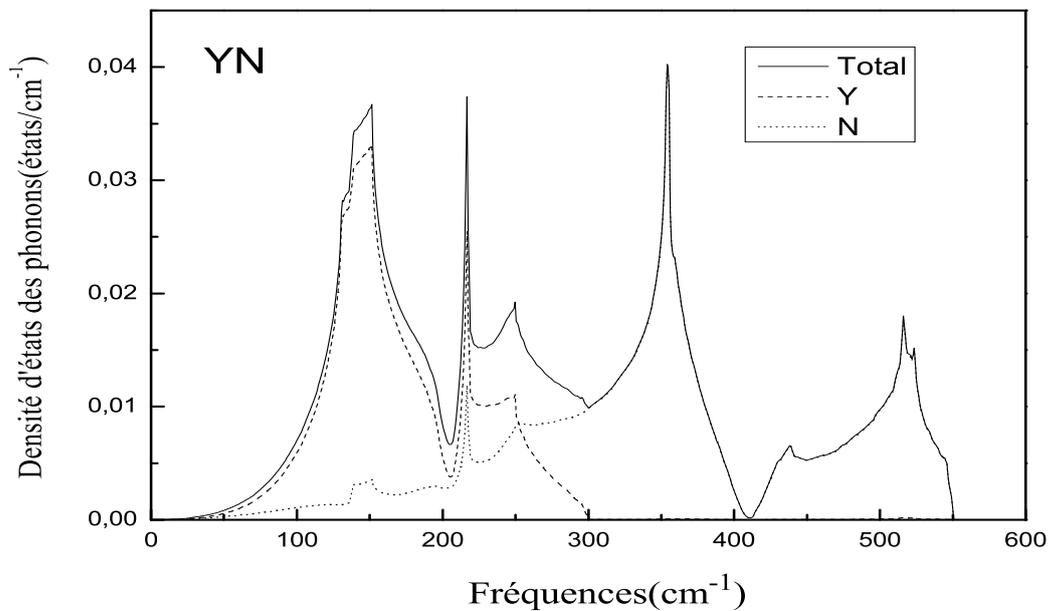


FIGURE 3.27 – Densité d'états des phonons (DOSP) totale et partielle du composé YN à l'équilibre dans la structure NaCl

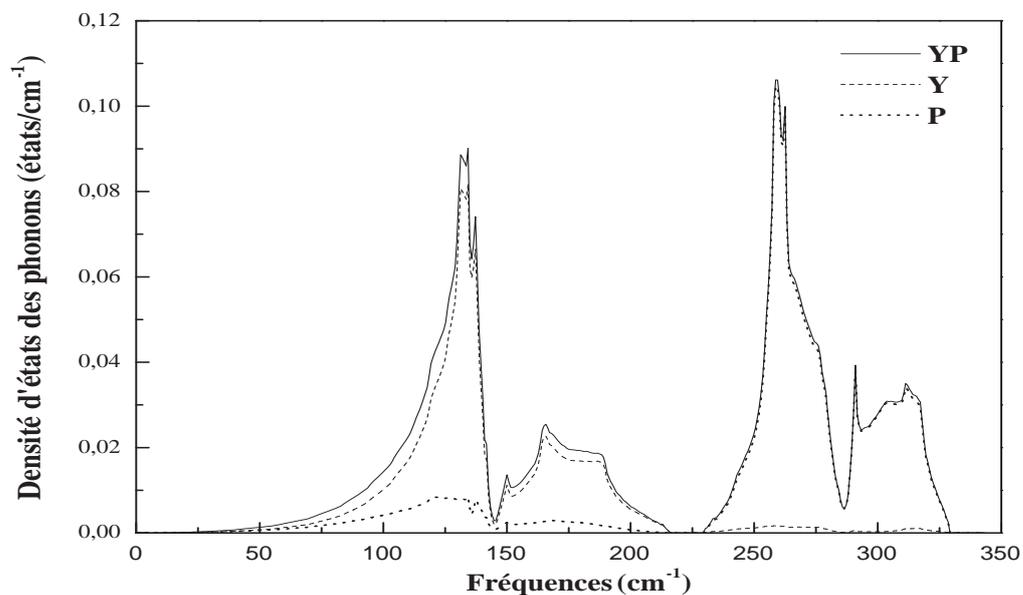


FIGURE 3.28 – Densité d'états des phonons (DOSP) totale et partielle du composé YP à l'équilibre dans la structure NaCl

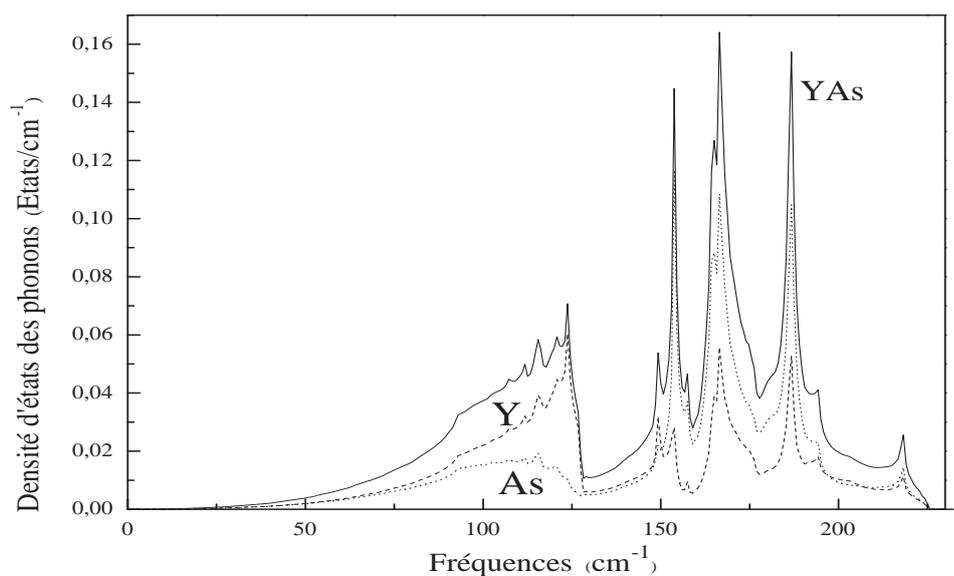


FIGURE 3.29 – Densité d'états des phonons (DOSP) totale et partielle du composé YAs à l'équilibre dans la structure NaCl

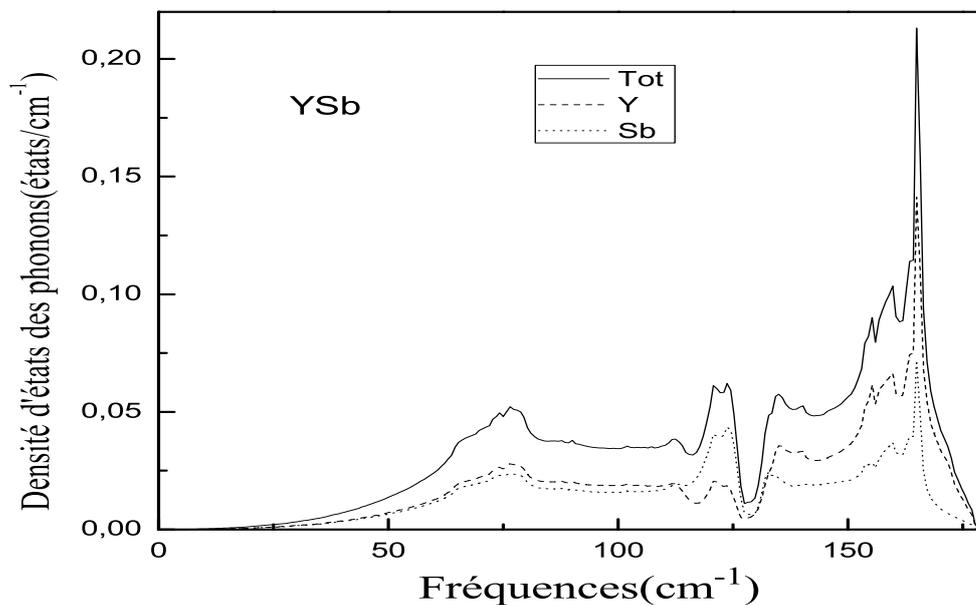


FIGURE 3.30 – Densité d'états des phonons (DOS) totale et partielle du composé YSb à l'équilibre dans la structure NaCl

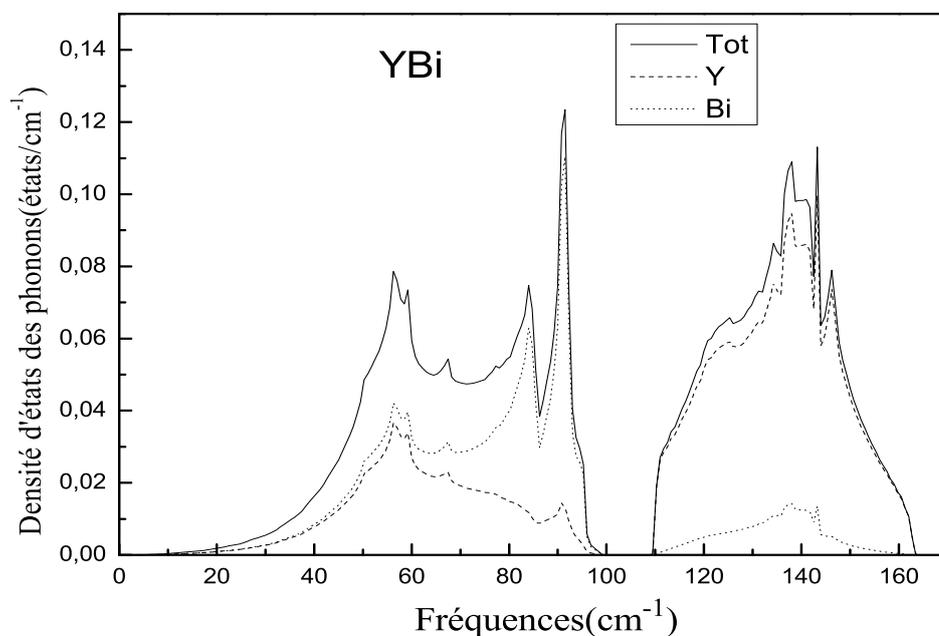


FIGURE 3.31 – Densité d'états des phonons (DOS) totale et partielle du composé YBi à l'équilibre dans la structure NaCl

### 3.5.3 Recherche de la pression de transition des composés Yttrium-V à partir du calcul dynamique

Dans le but de se rapprocher de la réalité physique, nous avons recherché la pression de transition de chaque matériau Yttrium-V en effectuant un calcul dynamique à différentes pressions.

Les courbes de dispersion de la phase B1(NaCl) de l'YN et de l'YP à différentes pressions sont représentées respectivement dans les figures 3.32 et 3.33. Quand le volume décroît (la pression croît) pour les deux composés, la branche acoustique transverse (TA) décroît en fréquences. Nos résultats montrent que la phase NaCl de l'YN est dynamiquement stable jusqu'à une pression de 180GPa. Au delà de cette pression, on voit que la phase B1 de l'YN présente des phonons imaginaires, où les plus sévères apparaissent au point W.

Pour l'YP, la figure 3.33 montre que l'YP est dynamiquement stable jusqu'à une pression de 60GPa. Avec l'augmentation de pression, YP montre une forte instabilité dynamique à la pression de 90GPa, car on remarque une forte anomalie des modes de phonons de type TA (fréquences négatives) le long d'une grande portion de la zone de Brillouin.

le degré de cette instabilité dynamique ( mesurée par la magnitude de  $-\nu^2(K)$ ) est plus importante dans les directions  $[\varepsilon \varepsilon 0](X \rightarrow \Gamma)$  et  $(X \rightarrow W)$  et au point X.

Les courbes de dispersion des phonons de la phase B1 de l'YAs, l'YSb et l'YBi sont représentées respectivement dans les figures 3.34, 3.35 et 3.36. Pour l'YAs, à la pression  $p=92\text{GPa}$ , les modes acoustiques deviennent mous autour du point  $\Gamma$  initiant le changement de phase B1(NaCl) $\rightarrow$ B2(CsCl) de l'YAs. Avec l'augmentation de pression, on voit que l'YAs montre une forte instabilité le long des directions  $[\varepsilon 0 0](\Gamma \rightarrow X)$  et  $[\varepsilon \varepsilon 0](X \rightarrow \Gamma)$ , signalant ainsi une instabilité dynamique de l'YAs à la pression de 100GPa.

Finalement pour l'YSb et l'YBi, on remarque que les pressions induisant des modes de phonons TA mous sont identifiées à partir de 50 GPa pour l'YSb et 47GPa pour l'YBi.

YSb et YBi deviennent dynamiquement instables aux pressions respectives de 70GPa et 60GPa. Cette instabilité dynamique se caractérise essentiellement à la limite de la zone

de Brillouin au point X.

Les pressions de transition déterminées à partir du calcul dynamique sont du *même* ordre que celles des pressions de transition calculées statiquement par le calcul de l'énergie libre de Gibbs.

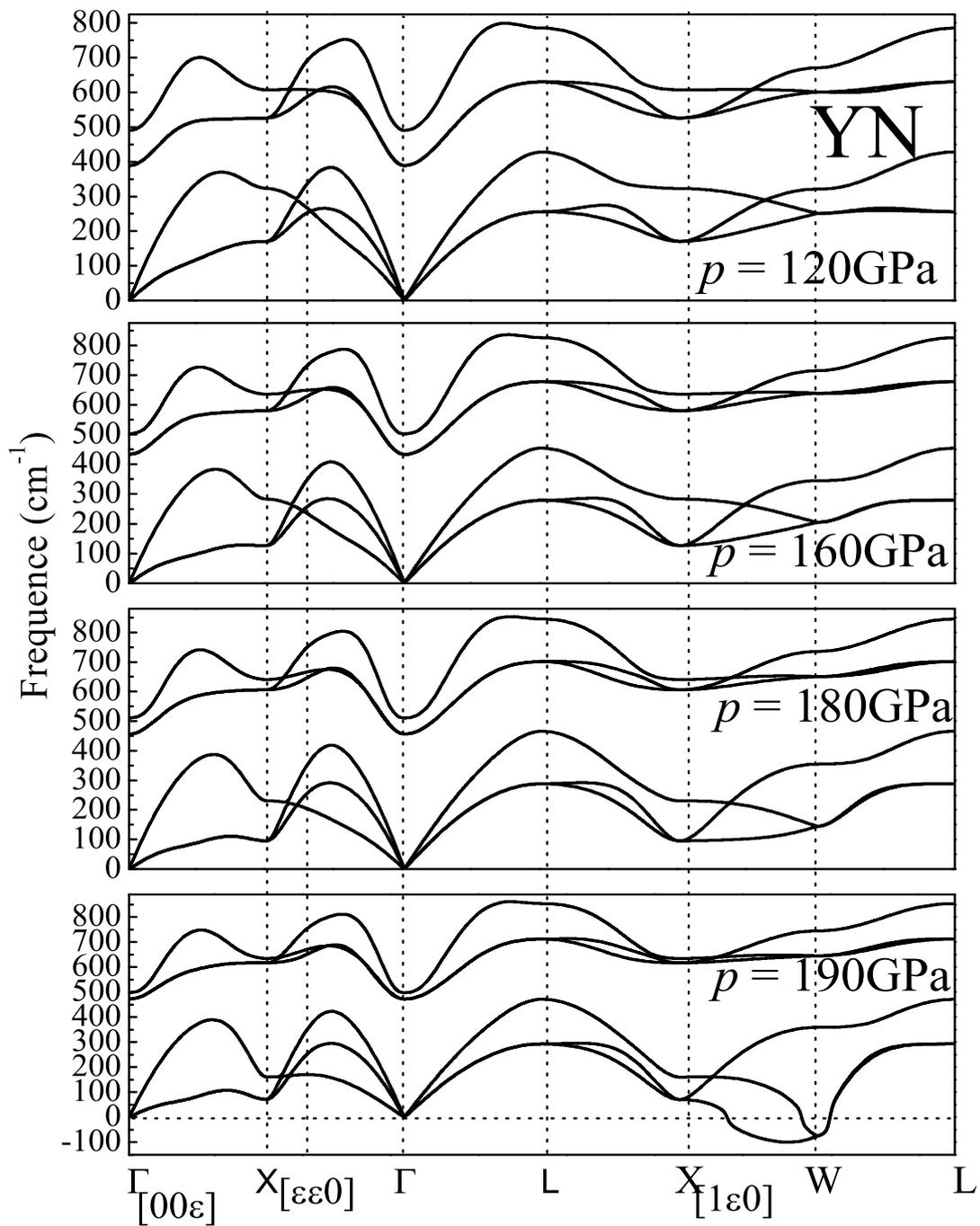


FIGURE 3.32 – Courbe de dispersion des phonons du composé YN aux pressions  $p=120$ ,  $160$ ,  $180$ , et  $190 \text{ GPa}$

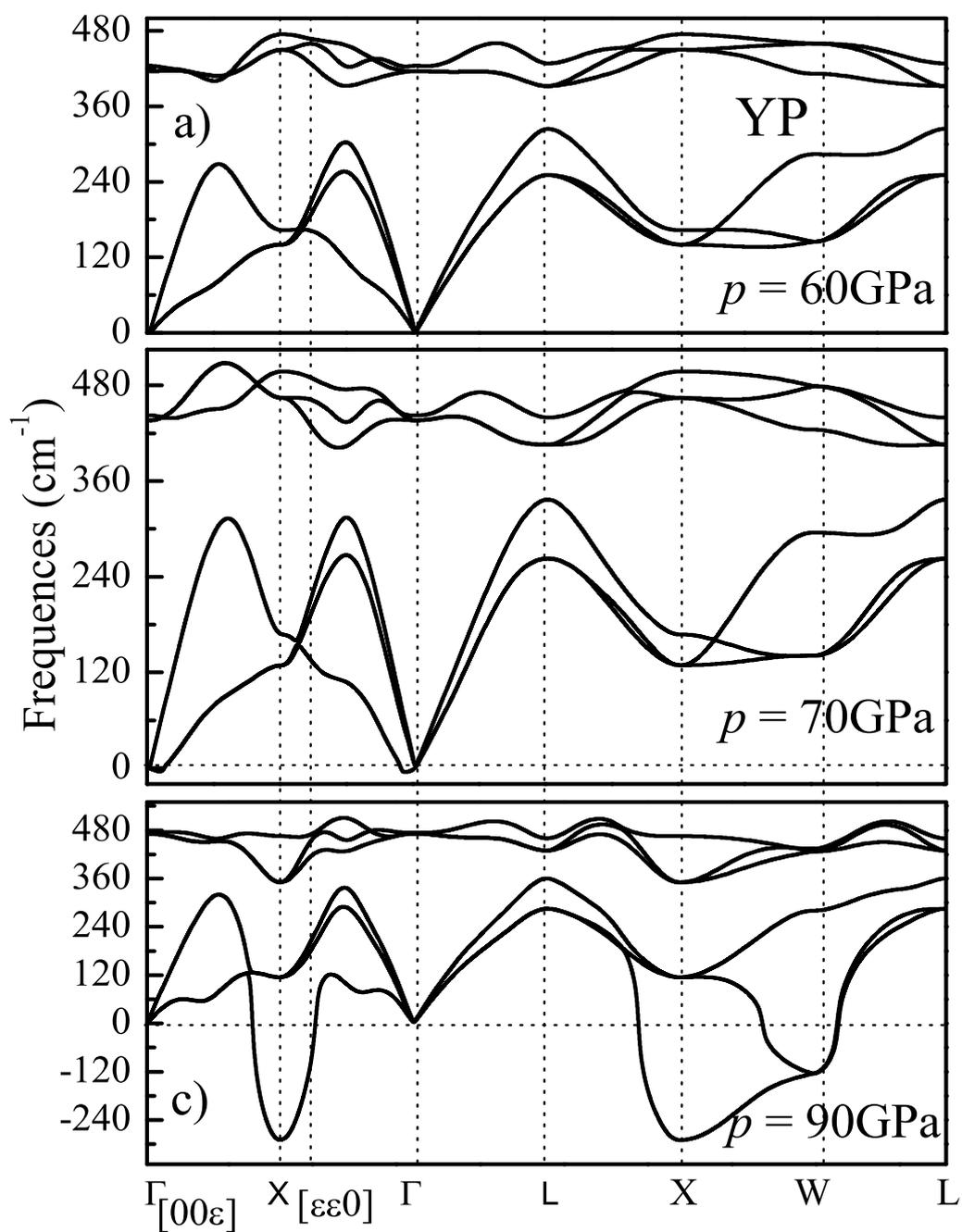


FIGURE 3.33 – Courbe de dispersion des phonons du composé YP aux pressions  $p=60$ ,  $70$  et  $90 \text{ GPa}$

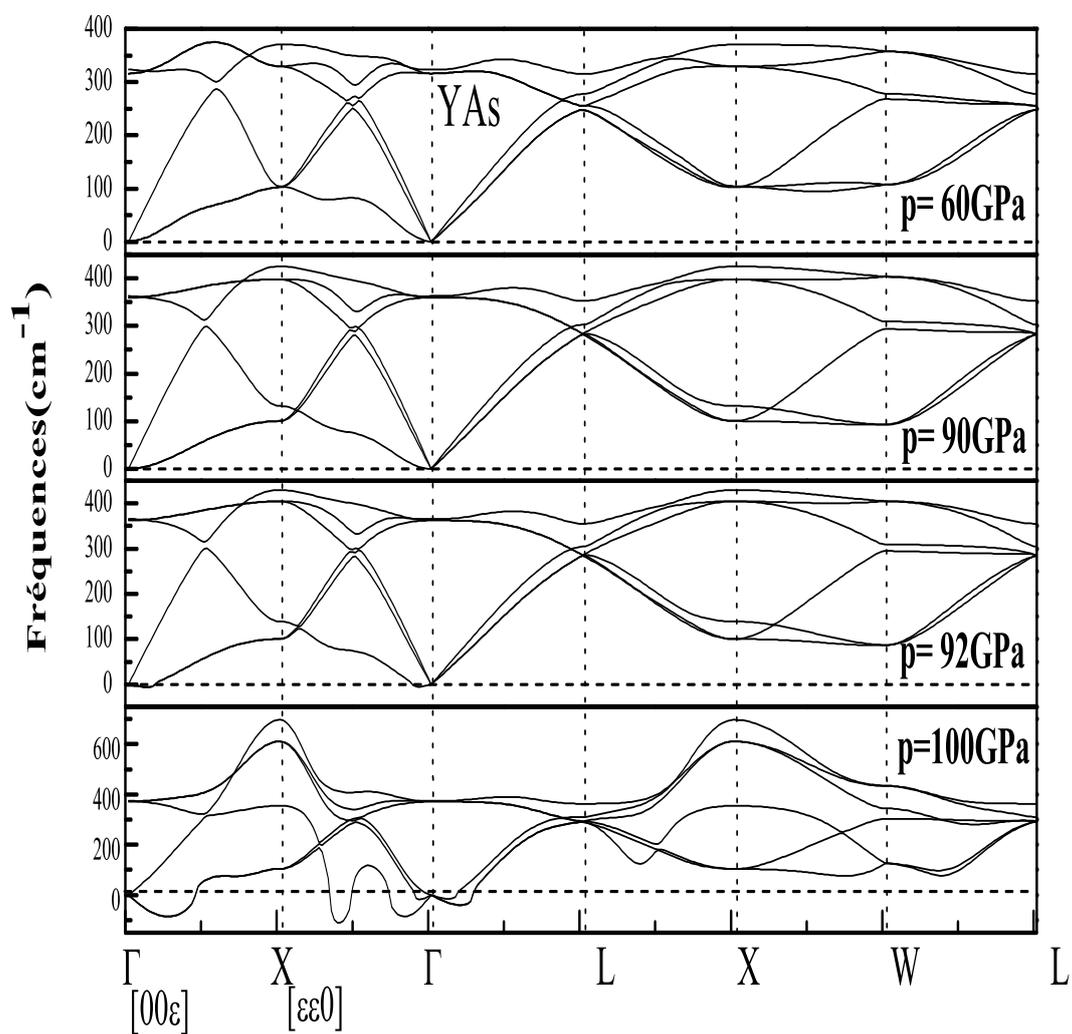


FIGURE 3.34 – Courbe de dispersion des phonons du composé YAs aux pressions  $p=60$ , 90, 92 et 100 GPa

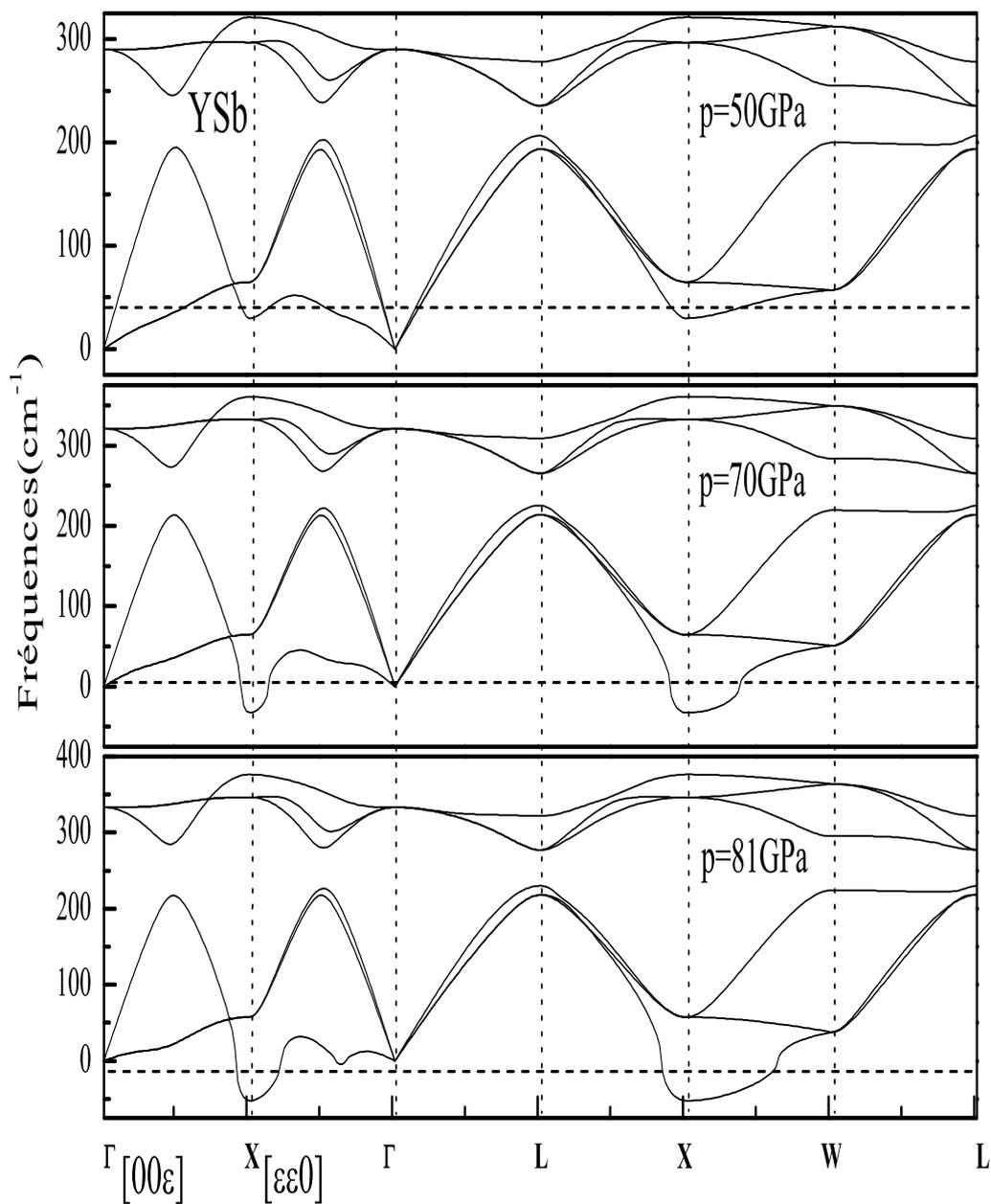


FIGURE 3.35 – Courbe de dispersion des phonons du composé YSb aux pressions  $p=50$ ,  $70$ , et  $81\text{ GPa}$

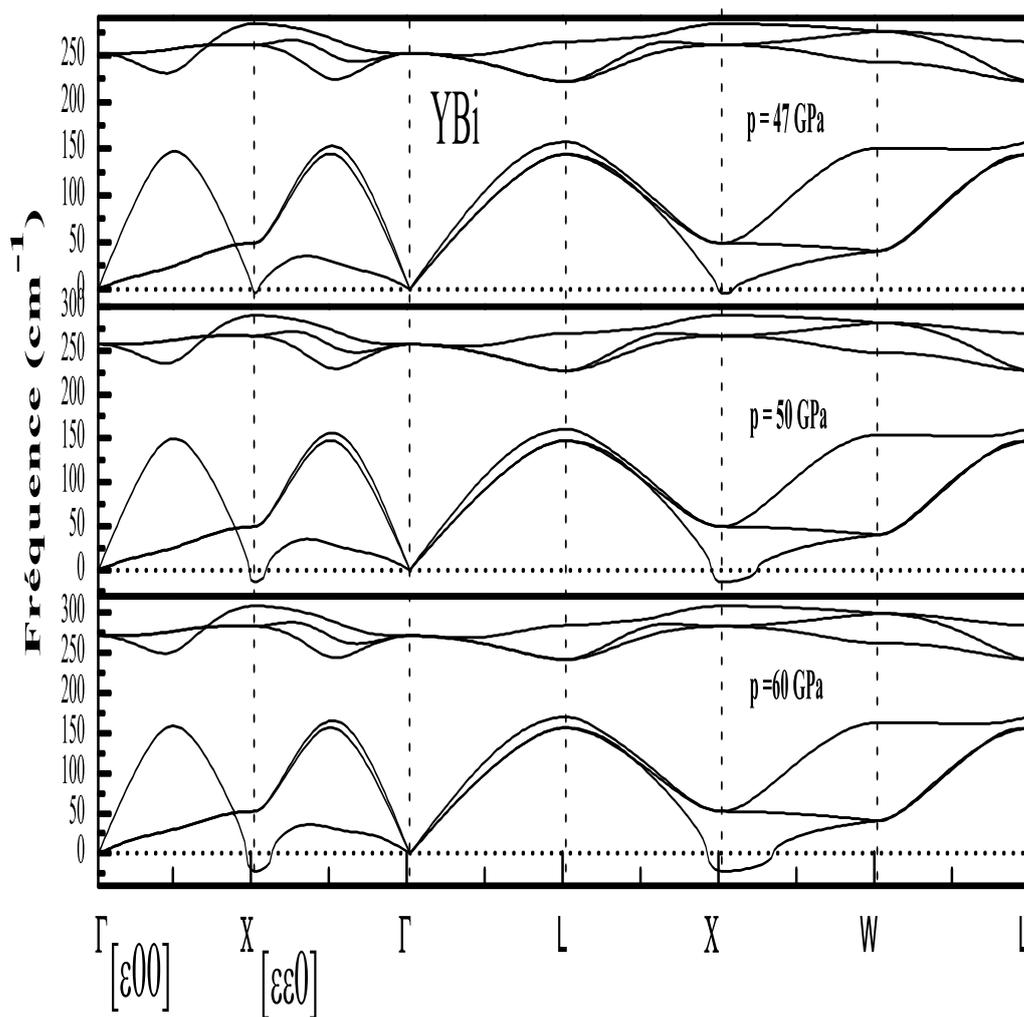


FIGURE 3.36 – Courbe de dispersion des phonons du composé YBi aux pressions  $p=47$ , 50 et 60 GPa

## 3.6 Les propriétés thermodynamiques

### Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la température sur des grandeurs liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin. Notamment, la chaleur spécifique, l'entropie, l'énergie interne et le déplacement quadratique moyen des composés YN, YP, YAs, YSb et YBi dans la phase la plus stable NaCl, ceci grâce à l'utilisation de l'approximation quasi-harmonique (QHA)[78].

Cette méthode a fait preuve de bons résultats associés à des calculs utilisant des méthodes numériques basées sur la DFT et comparés avec des résultats expérimentaux notamment à haute pression [79].

#### 3.6.1 La capacité thermique

La capacité thermique, anciennement appelée chaleur massique ou chaleur spécifique, est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'une substance. C'est donc une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée à la masse du corps étudié.

$$C_p = \frac{dH}{dT} \text{ et } C_v = \frac{dE}{dT} \quad (3.9)$$

où E est l'énergie interne, et H l'enthalpie.

La différence entre la chaleur spécifique à pression constante et la chaleur spécifique à volume constant est liée au travail qui doit être fourni pour dilater le corps en présence d'une pression externe. On sait aussi que :

$$H = E + PV \quad (3.10)$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{dPV}{dT} \quad (3.11)$$

soit

$$C_p = C_v + \frac{dPV}{dT} \quad (3.12)$$

Pour les solides et les liquides, la variation du produit PV avec la température est négligeable. Par conséquent, en phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines :

$$C_p = C_v \quad (3.13)$$

La Loi de Dulong (1785-1838) et Petit (1791-1820), énoncée en 1819 stipule que la capacité calorifique molaire des divers éléments à la température normale est voisine de  $3R$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits.

D'après la Loi de Newmann et Kopp qui affirme que la chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants, la capacité calorifique des composés formés de deux atomes devrait être le double de celle observée pour les composés monoatomiques, soit  $50 \text{ J.mol}^{-1}$ .

Dans le cas des solides, la loi de Dulong et Petit à hautes températures est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température,  $C_v \rightarrow T^3$  du fait de la contribution des phonons. Si le solide est un métal, il faut ajouter la contribution des électrons qui est proportionnelle à la température.

Le programme que nous avons utilisé pour effectuer nos calculs est basé sur l'approximation quasi-harmonique. Dans cette approximation la capacité thermique est obtenue à partir de la formule suivante :

$$C_v = k_B \int_0^\infty g(w) \left(\frac{\hbar w}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar w/k_B T)}{\exp[(\hbar w/k_B T) - 1]^2} dw \quad (3.14)$$

Nous avons tracé les courbes représentatives des variations de la capacité calorifique en fonction de la température pour chacun des composés YN, YP, YAs, YSb et YBi dans les figures respectives 3.37, 3.38, 3.39, 3.40 et 3.41.

A partir des courbes des figures 3.37,3.38, 3.39, 3.40 et 3.41, nous constatons que la capacité calorifique augmente fortement pour les températures inférieures à 200K puis elle

stabilise se rapprochant graduellement de la valeur de Dulong-Petit à environs (50J/mol K) dûe aux approximations harmoniques du modèle de Debye, et ceci pour tous les matériaux.

A faibles températures, la contribution des branches acoustiques du cation Y est la plus importante pour les matériaux YN, YP, YAs et YSb, alors que pour l'YBi c'est celle des branches acoustiques de l'atome Bi qui est la plus importante.

A hautes températures, la contribution des branches acoustiques des anions N et As sont les plus importantes pour les atomes YN et YAs, et celle de l'atome Y pour YSb, alors que la contribution des branches optiques de l'atome P pour le matériau YP et de l'atome Y pour le matériau YBi est prépondérante.

Nous avons également tracé la variation de  $C_v/T^3$  en fonction de la température (figure 3.42) pour tous les matériaux, celle ci augmente avec la température pour tous les matériaux jusqu'à atteindre des pics, puis elle diminue progressivement.

Ce pic est atteint à 35K pour l'YN et l'YP. Elle est maximale à 30K pour le composé YAs, à 20K pour l'YSb et à 15 K pour l'YBi.

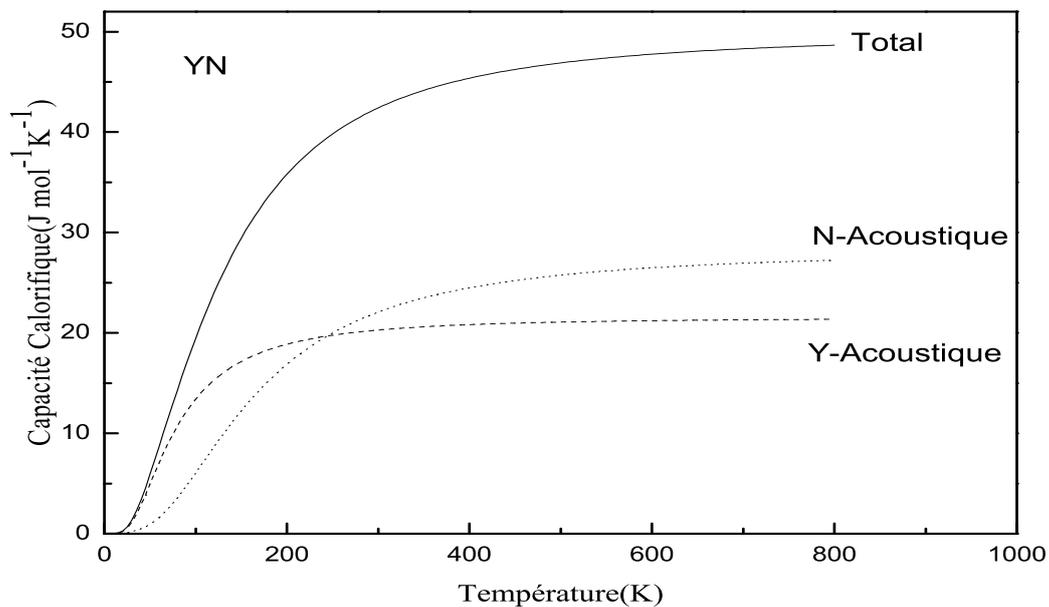


FIGURE 3.37 – Variation de la capacité calorifique du composé YN en fonction de la température.

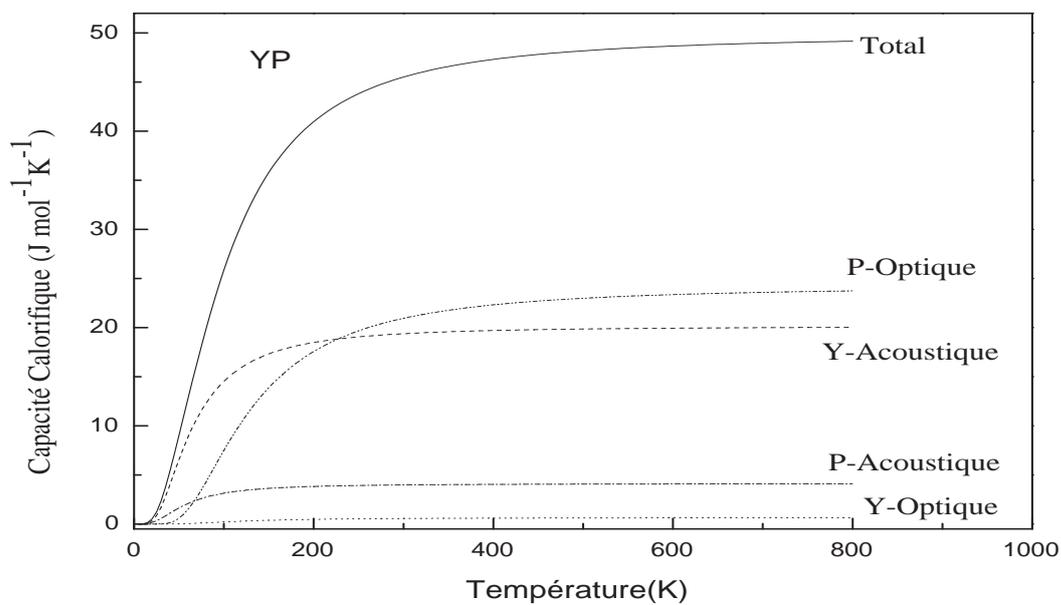


FIGURE 3.38 – Variation de la capacité calorifique du composé YP en fonction de la température.

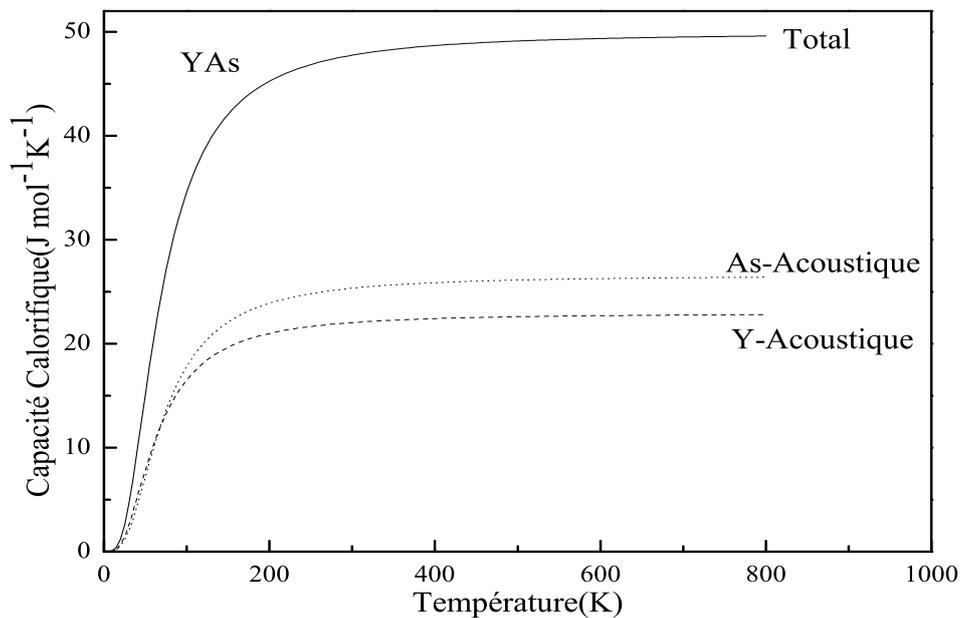


FIGURE 3.39 – Variation de la capacité calorifique du composé YAs en fonction de la température.

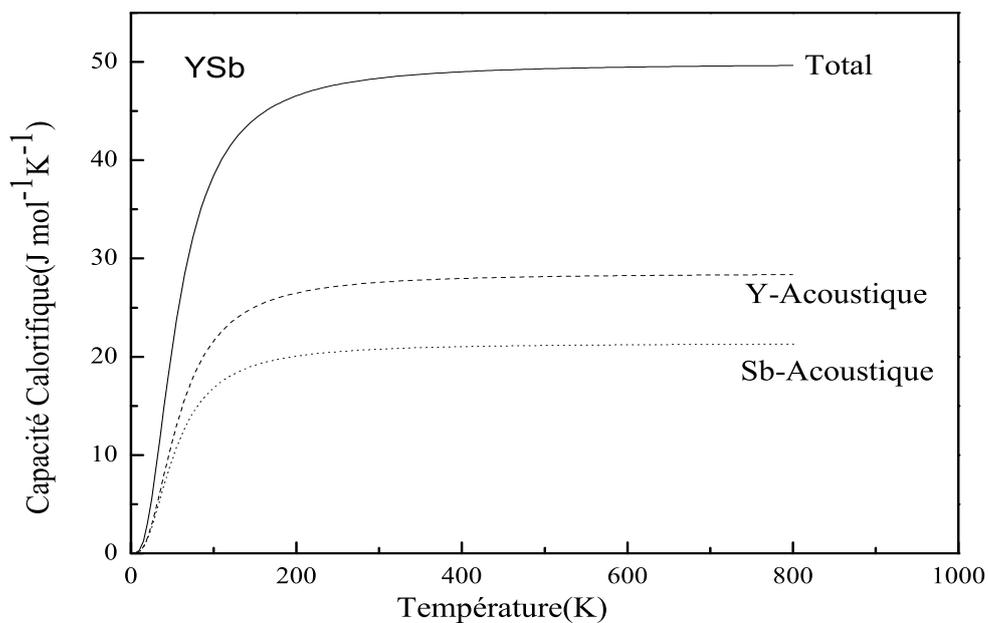


FIGURE 3.40 – Variation de la capacité calorifique du composé YSb en fonction de la température.

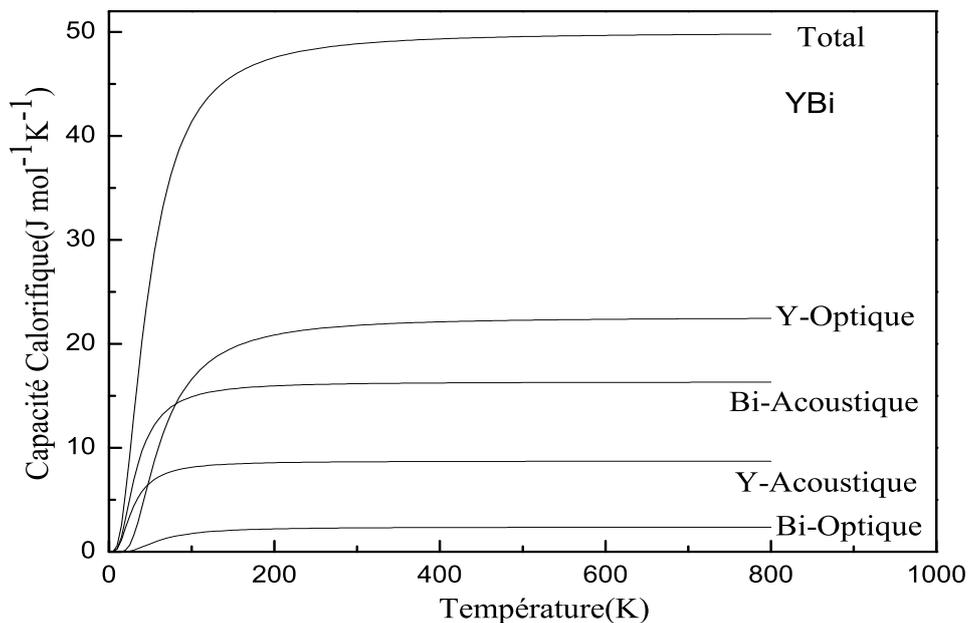


FIGURE 3.41 – Variation de la capacité calorifique du composé YBi en fonction de la température.

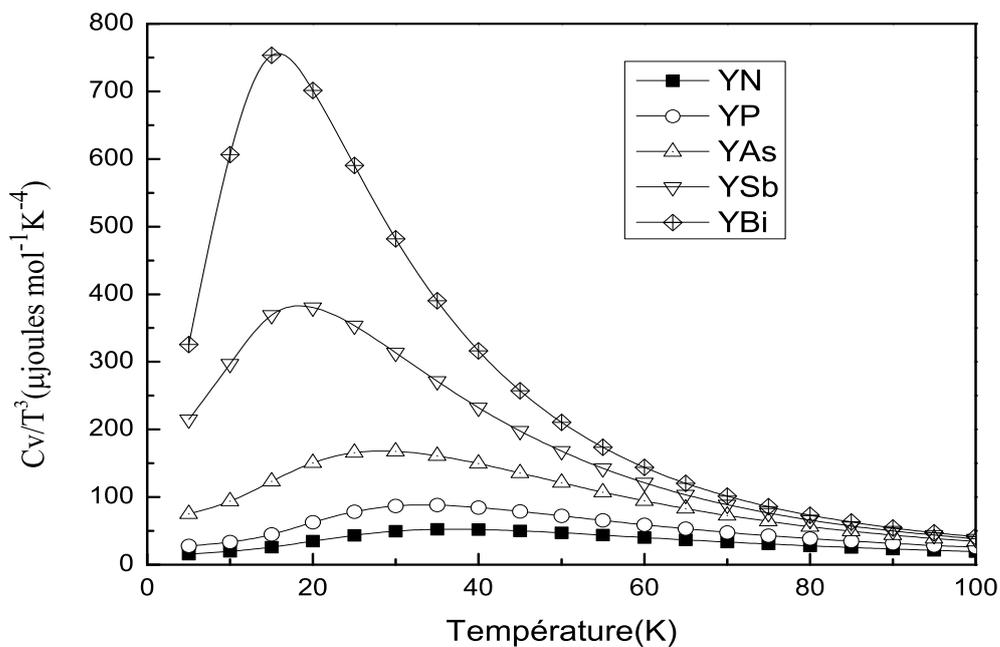


FIGURE 3.42 – Variation du rapport  $C_v/T^3$  en fonction de la température.

### 3.6.2 L'entropie

En thermodynamique, l'entropie est une fonction d'état introduite en 1865 par Rudolf Clausius dans le cadre du deuxième principe de la thermodynamique, d'après les travaux de Sadi Carnot. Clausius a montré que le rapport de la quantité de chaleur échangée par un système avec la température  $T$ , correspond, en thermodynamique classique, à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie  $S$ .

La thermodynamique statistique a ensuite fourni un nouvel éclairage à cette grandeur physique abstraite : elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques, et plus grande est la part de l'énergie inutilisable pour l'obtention d'un travail.

Ludwig Boltzmann a exprimé l'entropie statistique en fonction du nombre d'états microscopiques, ou nombre de configurations, définissant l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique : C'est la formule de Boltzmann .

$$S = K_B \ln(\Omega) \quad (3.15)$$

Cette nouvelle définition de l'entropie n'est pas contradictoire avec celle de Clausius. Les deux expressions de l'entropie résultent simplement de deux points de vue différents, selon que l'on considère le système thermodynamique au niveau macroscopique ou au niveau microscopique.

Si le premier principe est un principe de conservation de l'énergie, le second principe de la thermodynamique est un principe d'évolution qui introduit la notion d'irréversibilité des phénomènes physiques.

Cette irréversibilité est formalisée par la fonction entropie ; fonction d'état extensive dont le bilan entre le système et le milieu extérieur est toujours positif. Toute transformation doit donc s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique positif. De façon générale, si un système reçoit  $\delta Q$  joules de chaleur lors d'une transformation infinitésimale réversible à la température  $T$ , alors son entropie augmente de :

$$dS_{syst} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (3.16)$$

Cela devient, pour une transformation réversible effectuée à la température T constante :

$$\Delta S_{syst} = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (3.17)$$

L'entropie est définie dans l'approximation quasi harmonique comme suit

$$S = k_B \int_0^\infty g(w) \left( \frac{\hbar w}{k_B T} \right) \left\{ \coth \left( \frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right\} - \ln [1 - \exp(\hbar w / 2k_B T)] dw \quad (3.18)$$

Nous avons tracé les courbes représentant les variations des entropies totales et partielles des composés YN, YP, YAs, YSb et YBi dans les figures respectives 3.43, 3.44, 3.45, 3.46 et 3.47.

Nous constatons une augmentation rapide de l'entropie en fonction de la température. La contribution des branches acoustiques de l'atome Y est plus importante pour les matériaux YN, YP, et YSb, celle de As pour l'YAs, alors que pour l'YBi c'est celle des branches optiques de l'atome Y qui est prépondérante.

Nous avons également tracé l'entropie totale de tous les matériaux dans la figure 3.48, l'aspect des courbes est similaire pour tous les matériaux, on constate aussi que l'écart entre les courbes est étroit aux faibles températures puis il s'élargie pour devenir presque constant aux hautes températures.

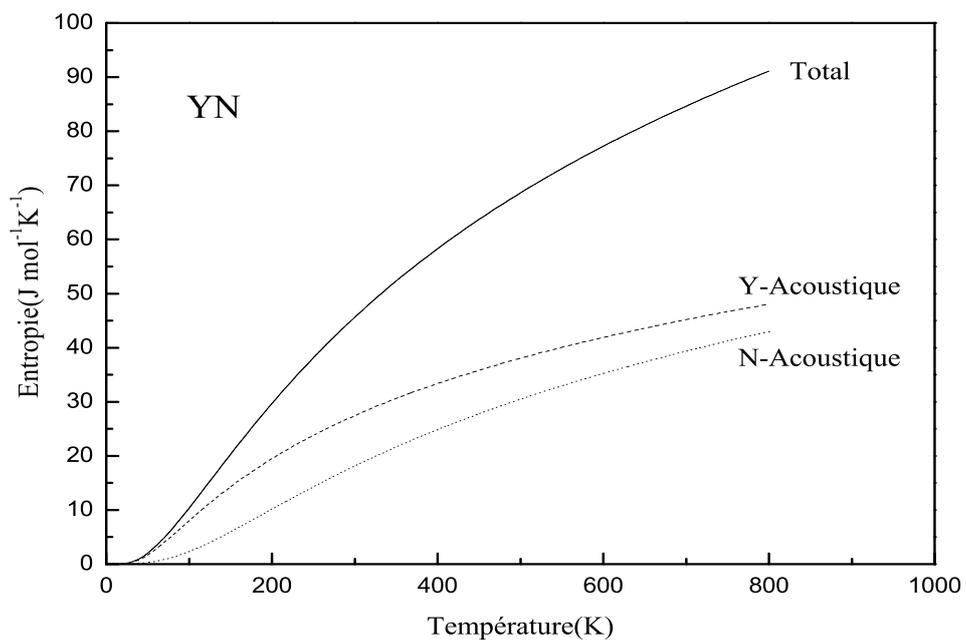


FIGURE 3.43 – Variation de l'entropie du composé YN en fonction de la température.

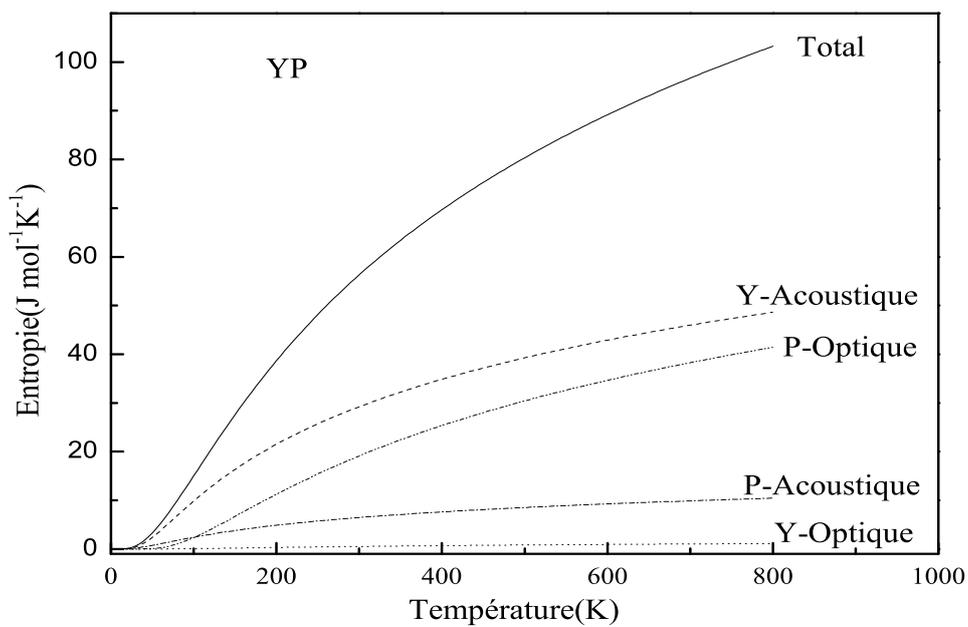


FIGURE 3.44 – Variation de l'entropie du composé YP en fonction de la température.

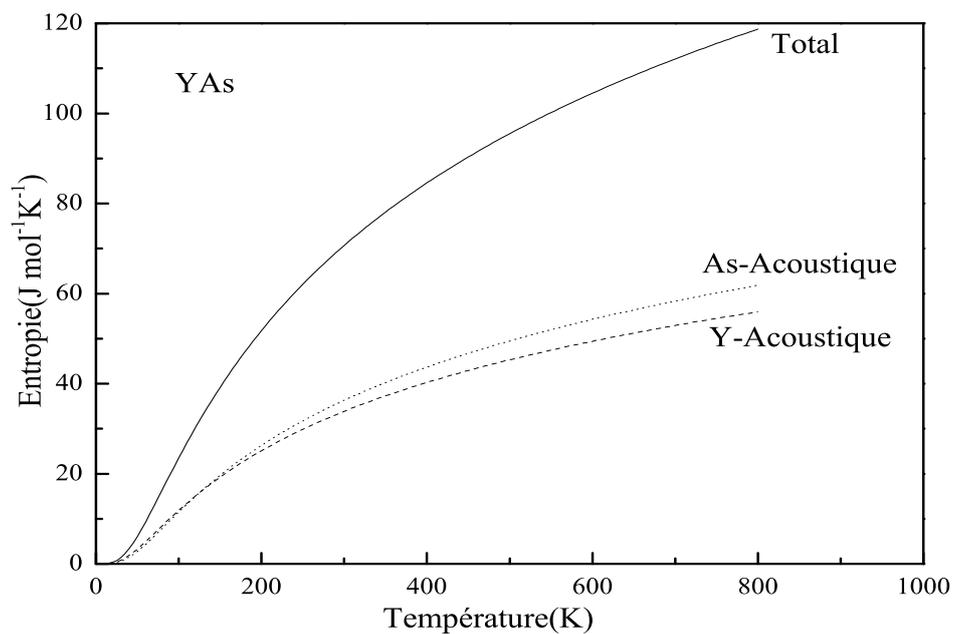


FIGURE 3.45 – Variation de l'entropie du composé YAs en fonction de la température.

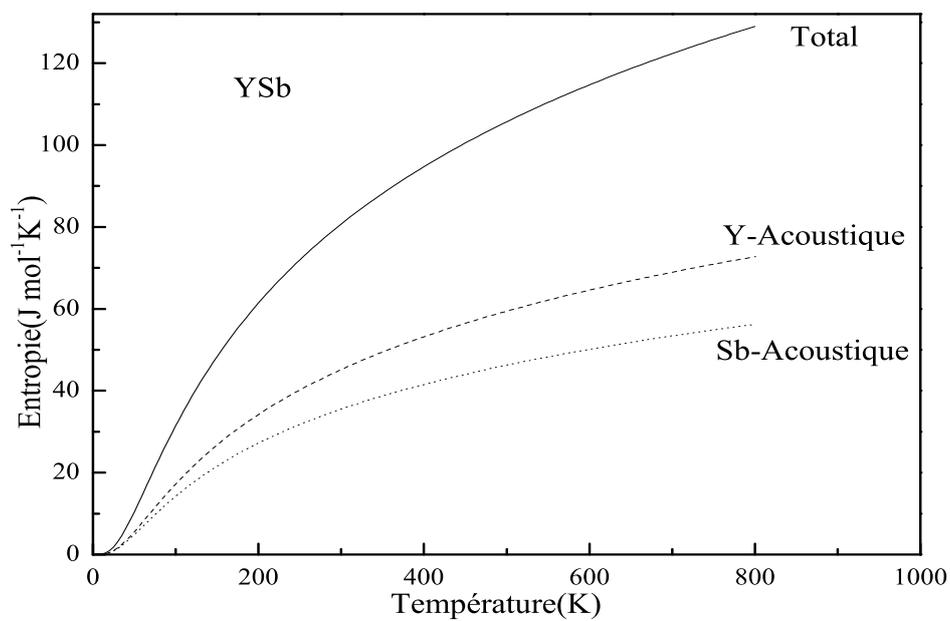


FIGURE 3.46 – Variation de l'entropie du composé YSb en fonction de la température.

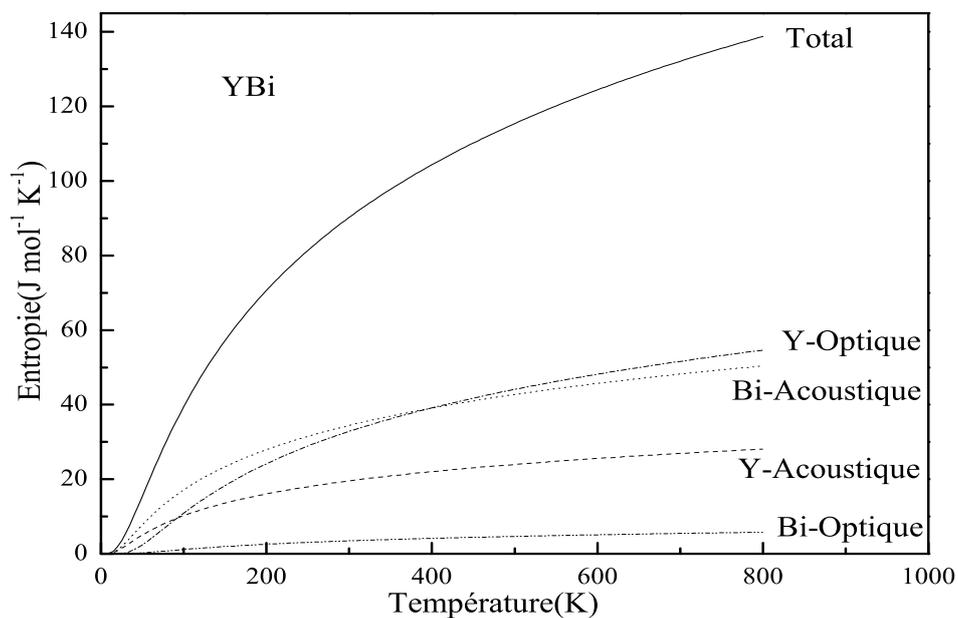


FIGURE 3.47 – Variation de l’entropie du composé YBi en fonction de la température.

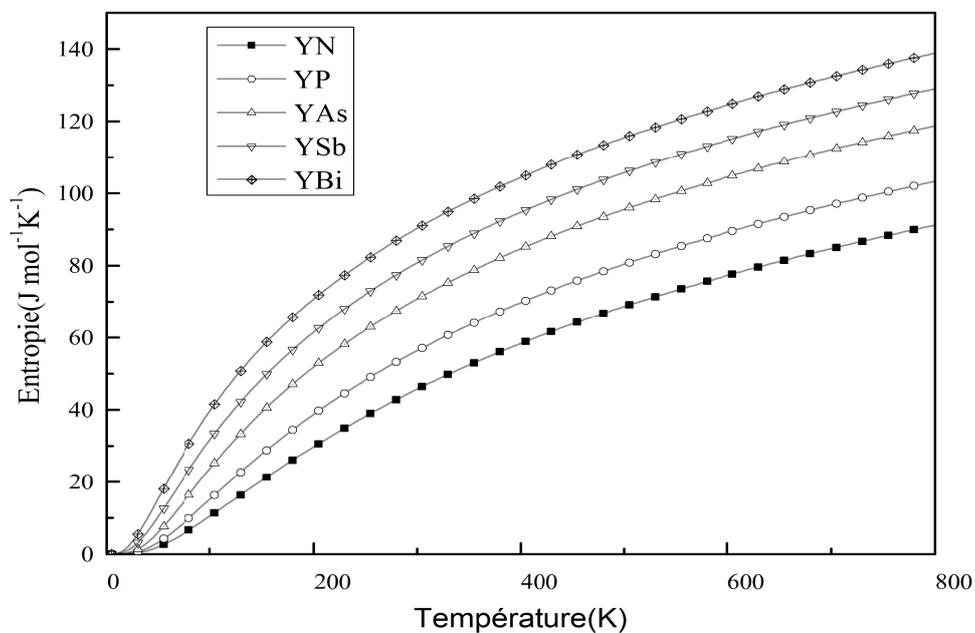


FIGURE 3.48 – Variation de l’entropie des composés Yttrium en fonction de la température.

### 3.6.3 L'énergie interne

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, molécules... Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire) : vibrations dans les solides ou agitation thermique dans les liquides ou gaz.

A ces mouvements microscopiques des molécules est associée de l'énergie cinétique  $E_c$ . De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquelles on associe une énergie potentielle  $E_p$ .

A l'échelle microscopique, l'énergie interne  $U$  du système est définie comme la somme des énergies cinétiques  $E_{ci}$  et potentielles  $E_{pi}$  de toutes les particules formant le système.

L'énergie interne se traduit dans l'approximation quasi harmonique par l'expression suivante :

$$E_{interne} = 1/2 \int_0^{\infty} g(w)(\hbar w) \coth\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) dw \quad (3.19)$$

A partir des courbes illustrants la variation de l'énergie interne en fonction de la température (voir figures 3.49, 3.50, 3.51, 3.52, et 3.53), nous constatons une variation lente aux faibles températures ( $T < 200\text{K}$ ) de l'énergie interne pour tous les matériaux, elle varie plus rapidement aux hautes températures.

Pour les trois matériaux YN, YP et YAs c'est la contribution des anions N, P, et As qui est plus importante que celle de Y (type acoustique), alors que pour l'YSb et l'YBi c'est l'inverse, la contribution de Y est plus importante que celle de Sb et de Bi (type acoustique pour l'YSb et optique pour l'YBi). Ceci est dû à la différence de masse entre les différents atomes.

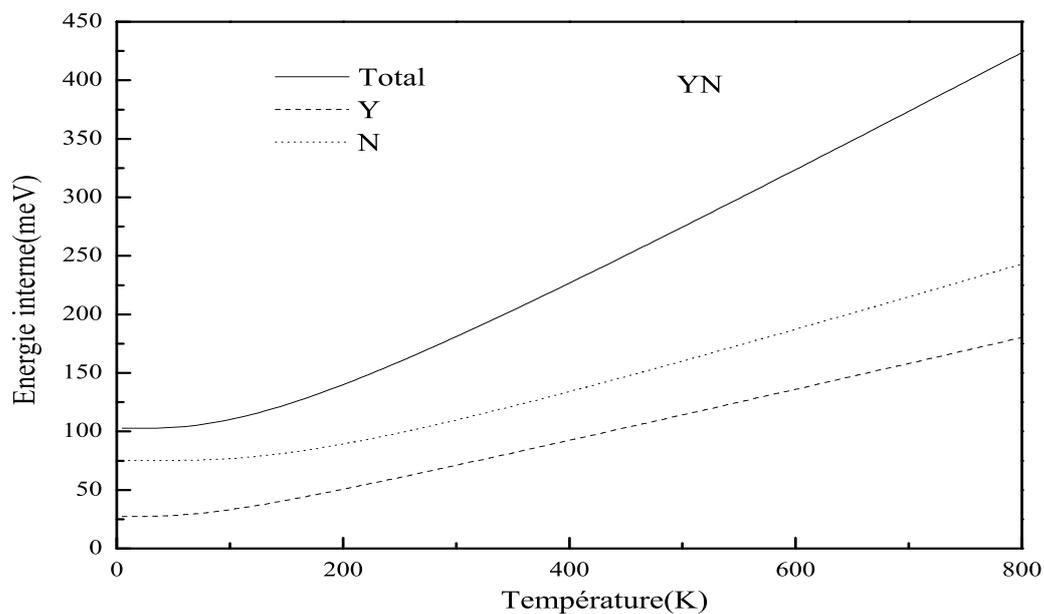


FIGURE 3.49 – Variation de l'énergie interne du composé YN en fonction de la température.

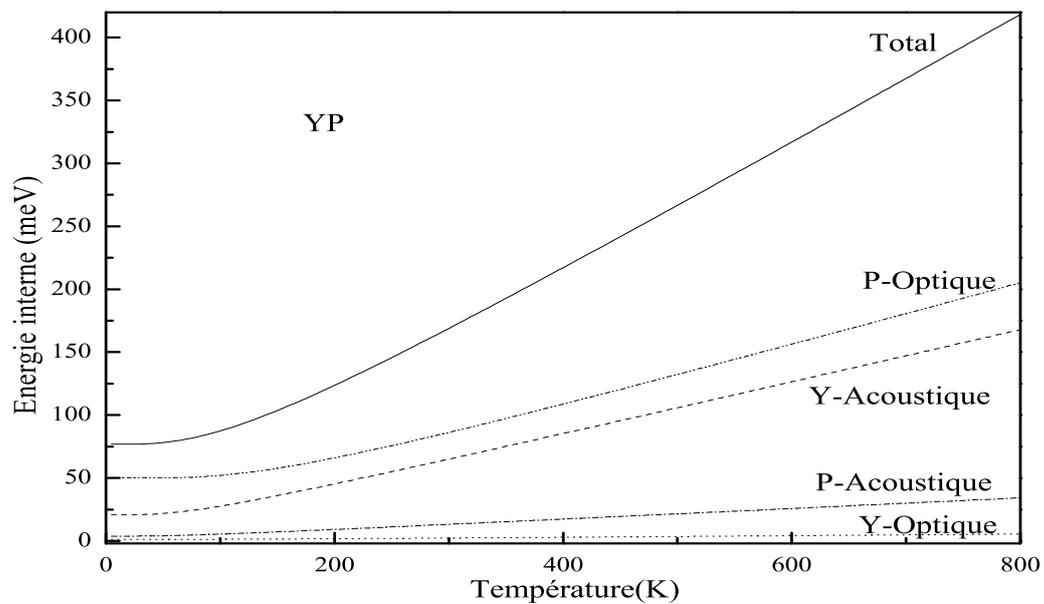


FIGURE 3.50 – Variation de l'énergie interne du composé YP en fonction de la température.

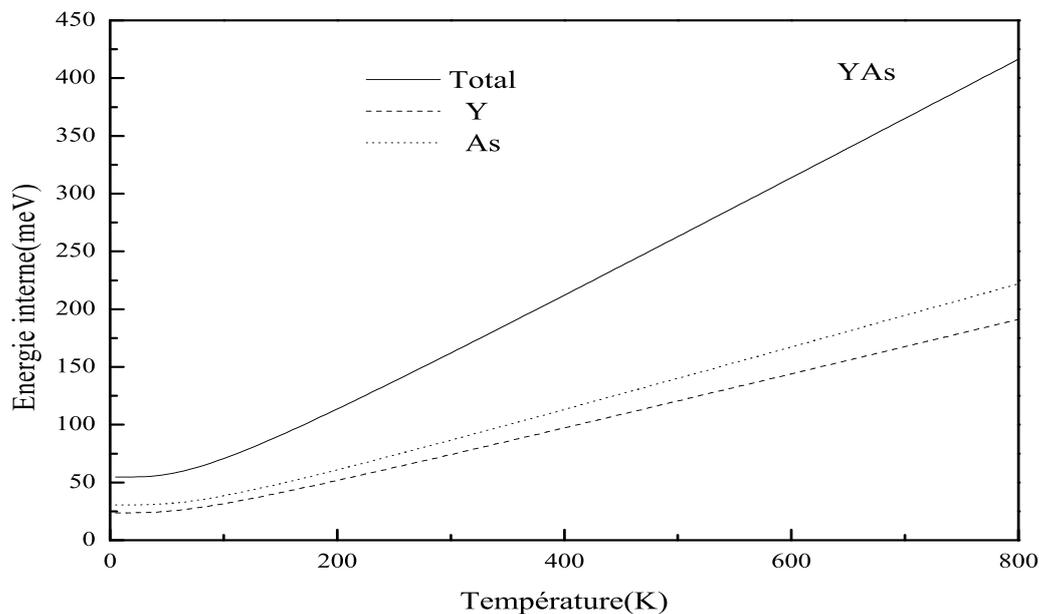


FIGURE 3.51 – Variation de l'énergie interne du composé YAs en fonction de la température.

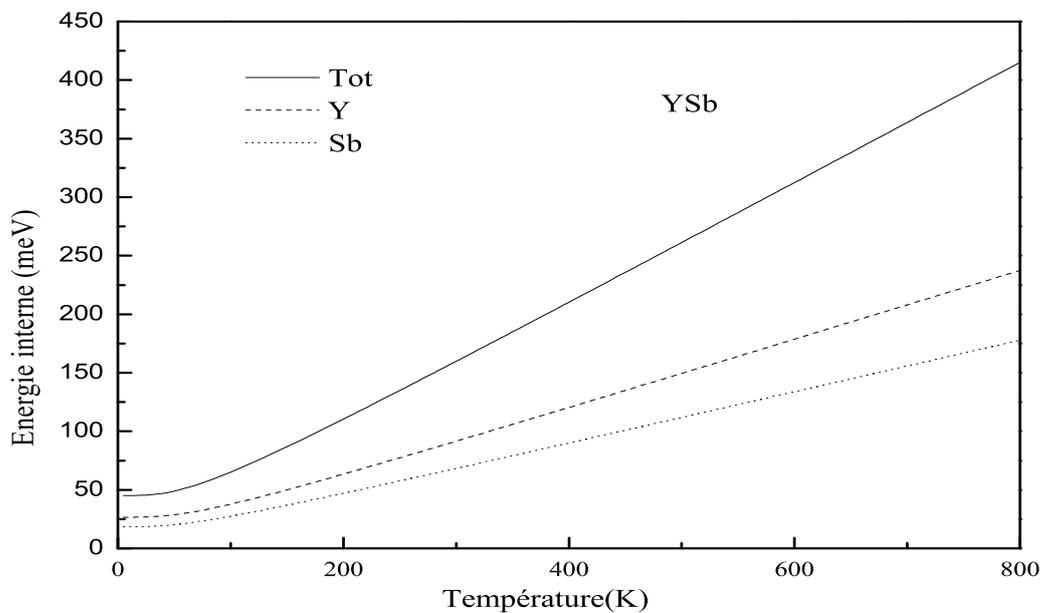


FIGURE 3.52 – Variation de l'énergie interne du composé YSb en fonction de la température.

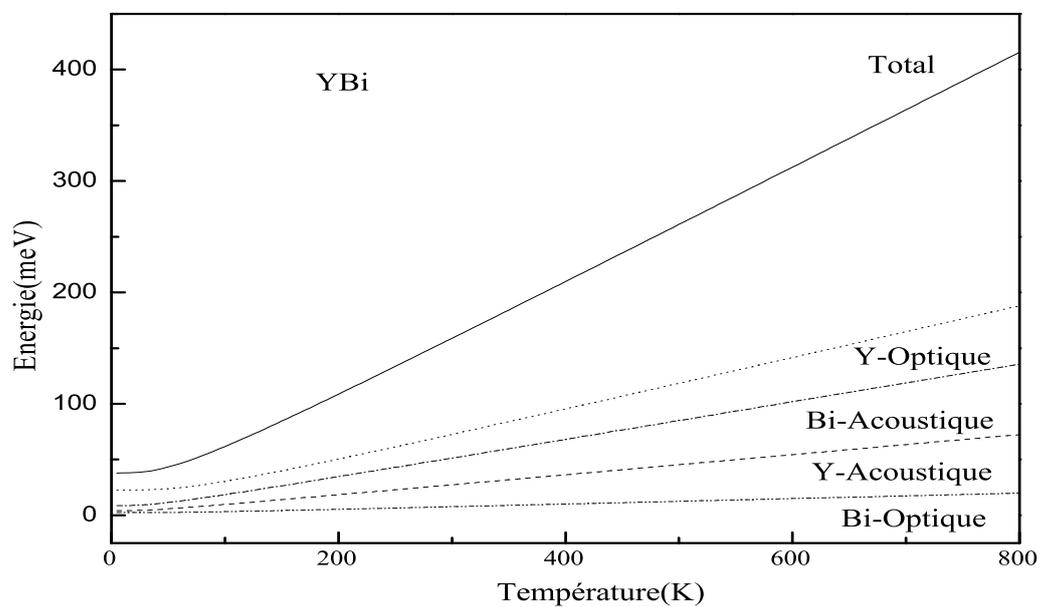


FIGURE 3.53 – Variation de l'énergie interne du composé YBi en fonction de la température.

### 3.6.4 Le déplacement quadratique moyen

Nous avons tracé les courbes illustrants le déplacement quadratique moyen des atomes composants les différents matériaux YN, YP, YAs, YSb et YBi dans les figures 3.54, 3.55, 3.56, 3.57, et 3.58 respectivement.

Nous constatons que les déplacements quadratiques moyen des atomes N, P et As sont plus importants que celui de l'atome Y pour les composés YN, YP et YAs, l'écart entre les différents matériaux s'accroît spécialement au delà de 400K. Alors que pour les matériaux YSb et YBi, le déplacement quadratique de l'atome Y est plus important que celui des atomes Sb et Bi. Ceci est dû principalement à la différence de masses entre les différents atomes ; les atomes N,P et As étant plus légers que l'atome Y, et ce dernier étant plus lourd que les atomes Sb et Bi.

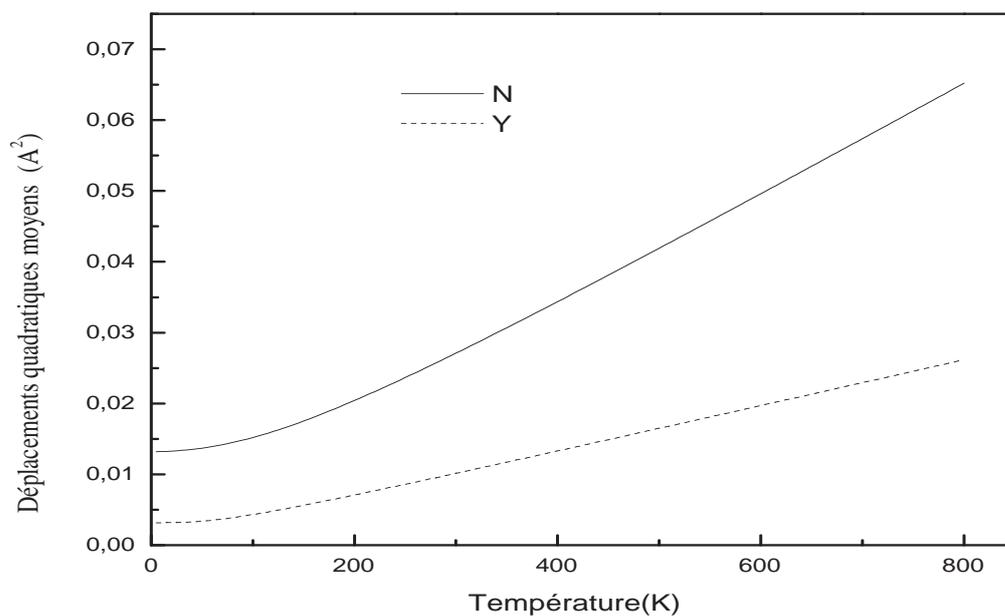


FIGURE 3.54 – Déplacement quadratique moyen du composé YN en fonction de la température.

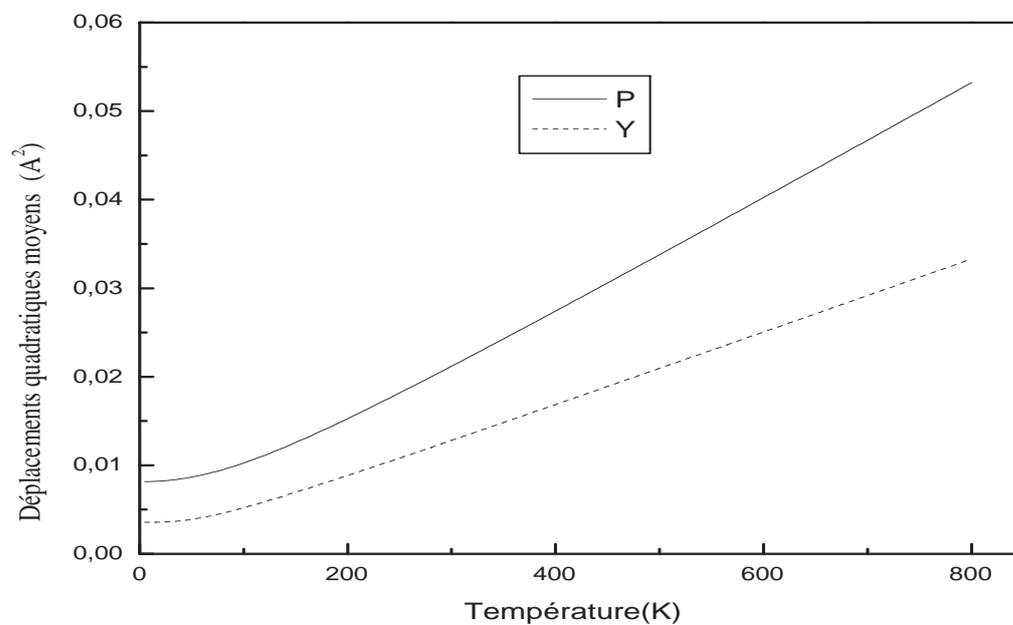


FIGURE 3.55 – Déplacement quadratique moyen du composé YP en fonction de la température.

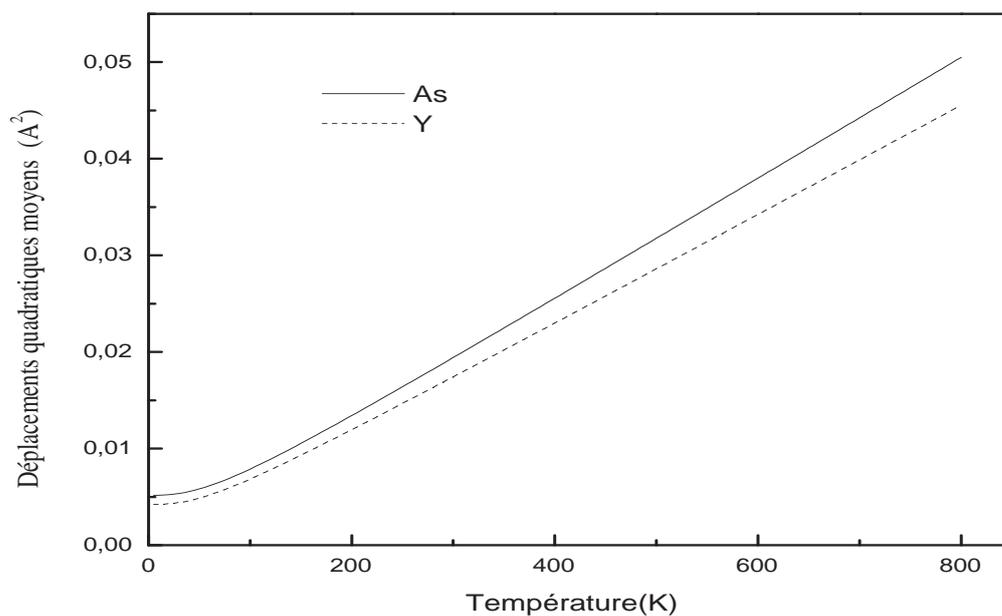


FIGURE 3.56 – Déplacement quadratique moyen du composé YAs en fonction de la température.

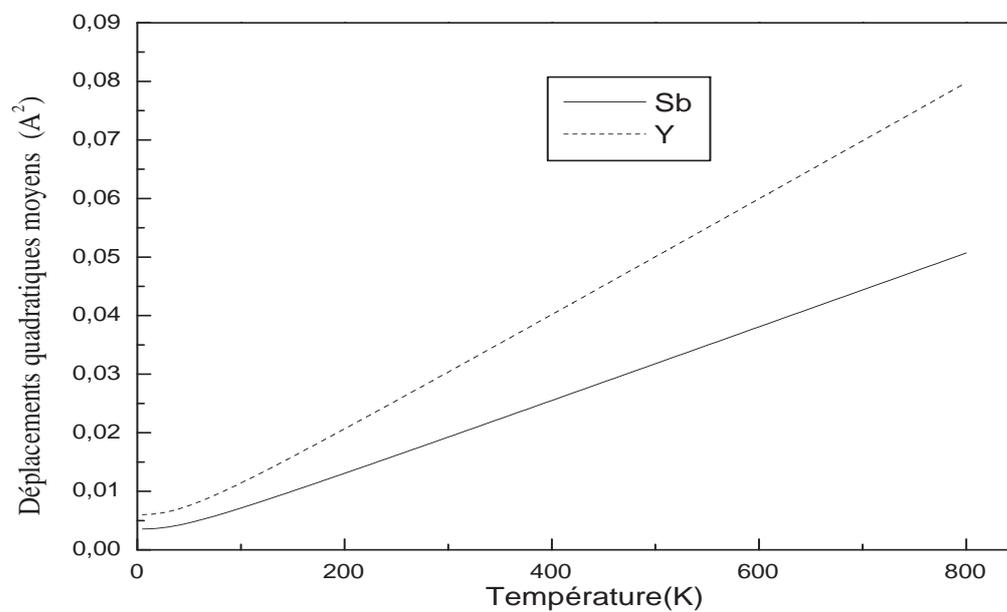


FIGURE 3.57 – Déplacement quadratique moyen du composé YSb en fonction de la température.

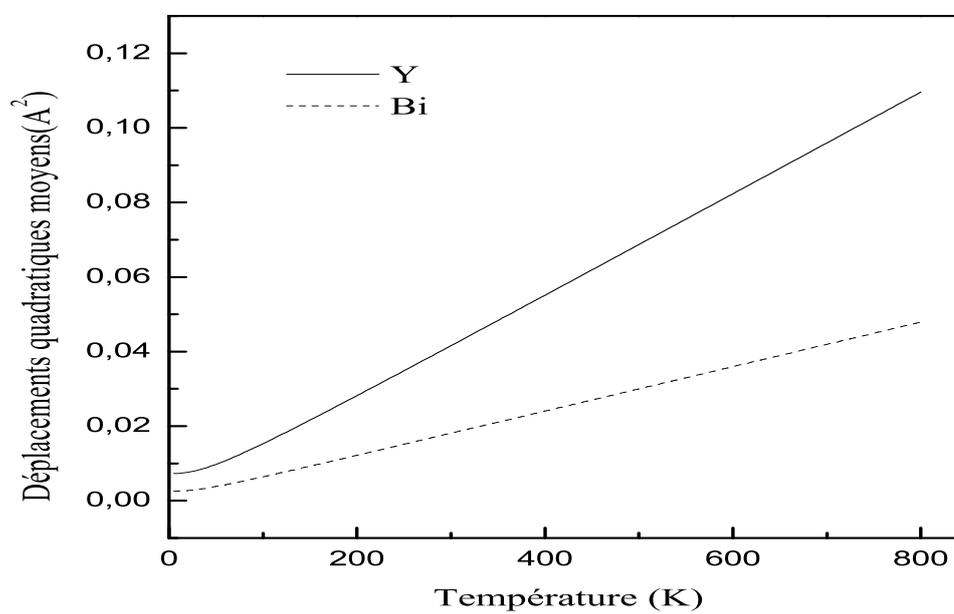


FIGURE 3.58 – Déplacement quadratique moyen du composé YBi en fonction de la température.

# Conclusion Générale

Ce travail de thèse, nous a permis d'avoir une idée globale sur la structure électronique des composés Yttriums-V grâce à l'utilisation de méthodes de premier principe de type FP-LAPW et Pseudopotentiel.

Tout d'abord nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés (YN, YP, YAs, YSb et YBi), nous avons trouvé que la phase fondamentale de ces composés parmi les trois structures NaCl, CsCl et Zinc Blende, est la structure NaCl.

Nos résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques antérieurs trouvés dans la littérature, et avec le peu de données expérimentales disponibles.

L'étude de la structure de bandes des matériaux Yttriums-V dans la structure la plus stable NaCl nous a permis de trouver un gap indirect en X de 1.227eV pour l'YN, avec l'approximation mBJ, ce qui donne à ce matériau un aspect semi conducteur.

Les autres matériaux sont tous trouvés métalliques, présentant des gaps négatifs estimés à -0.404eV pour l'YP, à -0.869eV pour l'YAs, à -1.040eV pour l'YSb et à -1.252eV pour l'YBi avec l'approximation GGA. Les corrections apportées avec les deux approches mBJ et Engel-Vosko donnent aussi des valeurs négatives, confirmant l'aspect métallique de ces matériaux.

Pour les deux derniers matériaux qui sont les plus lourds, nous avons tenu compte de l'interaction spin-orbite. L'atome Bismuth induit de forts effets relativistes, à savoir l'existence d'un large splitting spin-orbite d'environ 2000meV pour l'YBi.

L'étude de la densité d'états nous a permis de constater pour tous ces matériaux, une prédominance des états s des atomes anions N, P, As, Sb et Bi dans le bas de la bande

de valence, une prédominance des états p de ces anions dans le haut de bande de valence, alors que pour la bande de conduction ce sont les états d du cation Y qui prédominent.

Nous avons déterminé les pressions de transitions de la structure NaCl vers la structure CsCl par un calcul traditionnelle statique de l'énergie libre de Gibbs. Nous avons trouvé une pression de transition de phase de 130.43GPa pour l'YN, de 55.16GPa pour l'YP, de 59.33GPa pour l'YAs, de 31GPa pour l'YSb et de 21.40GPa pour l'YBi. Nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.

Ensuite, nous avons fait appel à la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle, pour déterminer les courbes de dispersion des phonons pour les matériaux YV, à l'équilibre dans la structure NaCl. L'absence de fréquences négatives (modes imaginaires) confirme bien la stabilité dynamique de ces matériaux dans cette structure.

Nous avons également entrepris de faire une recherche de la stabilité dynamique de ces matériaux sous haute pression, par une étude dynamique, ceci grâce à un calcul des phonons sous hautes pressions, dans le but de confirmer ou infirmer les pressions de transition trouvées par la méthode statique.

Avec l'augmentation de la pression, la phase la plus stable NaCl devient instable à une certaine pression, ce qui se traduit par l'apparition de fortes anomalies des branches transversales acoustiques (TA) le long de la zone de brillouin, avec l'apparition de modes mous (modes imaginaires).

Ainsi, nous avons remarqué qu'il y'a apparition de fréquences négatives à partir de la valeur 173GPa pour l'YN, à partir de la valeur de 85GPa pour l'YP, de 92GPa pour l'YAs, de 50GPa pour l'YSb, et de 47GPa pour l'YBi. Ces fréquences négatives traduisent une instabilité dynamique qui peut être très fortement corrélée à la transition de la phase structurale NaCl→CsCl.

Même si ces valeurs sont différentes des pressions de transition calculées statiquement par le calcul de l'énergie libre de Gibbs, elles restent du même ordre de grandeur.

Enfin, en dernier lieu, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques de ces matériaux, en étudiant l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques, tel que l'entropie, l'énergie interne, la chaleur spécifique, et le déplacement quadratique moyen des atomes.

La capacité thermique obtenue pour chaque composé obéit à la loi de Dulong-Petit, elle augmente pour les températures inférieures à 200K, puis elle se stabilise, se rapprochant de la valeur de Dulong-Petit de (50J/mol K) ; pour les hautes températures.

Nous avons trouvé que la valeur du rapport  $\frac{C_V}{T^3}$  augmente pour des températures allant jusqu'à 20K puis il diminue.

La variation de l'entropie en fonction du temps, est similaire pour tous les matériaux, elle augmente rapidement à mesure que la température augmente. L'écart entre les valeurs de l'entropie de l'anion et du cation est étroit aux faibles températures puis il s'élargie pour devenir presque constant aux hautes températures.

Le déplacement quadratique des atomes N, P, et As sont plus importants que celui de l'atome Y, pour les composés YN, YP et YAs, alors que pour YSb et YBi c'est l'inverse. les courbes augmentent rapidement et l'écart entre les atomes s'accroissent au delà d'une température de 400K.

Finalement, nous espérons que ce travail soit une modeste contribution à la littérature concernant ce sujet.

# Bibliographie

- [1] C.Stampfl, W. Mannstadt, R.Asahi, A.J.Freeman, *Phys. Rev.B*63,155106(2001).
- [2] E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu.Kh.Vekilov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 123519.
- [3] H.M. Tutuncu, S. Bagci, G.P. Srivastava, *J. Phys. : Condens. Matter.* 19 (2007) 156207.
- [4] G.P. Fei, W.C. Yu, Yu Tao, *Chin. Sci. Bull.* 53 (2008) 3131.
- [5] F. Soyalp, S. Ugur, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 791.
- [6] X. Jia, W.Yang, M. Qin, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 222501.
- [7] A. Hao, X. Yang, X. Wang, R. Yu, X. Liu, W. Xin, R. Liu, *Science* 48 (2010) 59.
- [8] E. Zhao, J. Wang, J. Meng, Z. Wu, *Science* 47 (2010) 1064.
- [9] B. Saha, T.D. Sands, U.V. Waghmare, *J. Appl. Phys.* 109 (2011)073720.
- [10] L.Moncera, J.A.Rodriguez, N.Takeuchi, *Phys. Condens. Mat. B15*, 2625 (2003).
- [11] B.Amrani, F.El Haj Hassan *Computational Materials Science* (2006).
- [12] A. Bouhemadou,*Computational Materials Science* 43,1112-1116,(2008)
- [13] Y.Cherschab et al,*Physica E*40,606-617,(2008)
- [14] P.Villars, L.D. Calvert, Pearson's *Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
- [15] S.Tahri, A.Qteish, I.J, Al-Qasir, and Meskini, *J.Phys :Condens.matter* 24. 035401(2012).
- [16] A.Zaoui, A.Belabbes, R.Ahuja, and M.Ferhat, *Physics letters A*.375,1695(2011).
- [17] A.Zaoui, and M.Ferhat, *Solid State Communications* 151, 867(2011).
- [18] M.Ferhat, A.Zaoui, M.Certier, B.Khelifa, *Phys lett A*.216, 187(1996).

- [19] M.Ferhat, A.Zaoui, *Infrared Phys*, Tech.42.81 (2001).
- [20] M.Ferhat, A.Zaoui, *Appl. Phys.Lett.*88.161902 (2006).
- [21] A.Belabbes, M.Ferhat, A.Zaoui, *Appl. Phys.Lett.*88.152109 (2006).
- [22] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys*, 71, 1253 (1999).
- [23] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn,*Phys. Rev. 136, B864 (1964)*.
- [25] Perdew J. P. and Wang Y., *Phys. Rev.B 45*, 13244, 1992.
- [26] Smedskjaer L.C., Manninen M. and Fluss M.J.,*J. Phys. F10*, 2237.
- [27] Fritsche L. in : *Density Functional Teory*, edited by E.K.U. Gross, Dreizler. R.M, P.119 (*Plenum, New York, NATO. ASI Series* 1995).
- [28] W.Kohn and L.J.Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [29] Perdew J. P. Chevary J. A. Vosko S. H. Jackson K. A., Pederson M. R.Singh D. J. and Fiolhais C.6671 (1992). *Phys. Rev. B 46*, 6671 (1992).
- [30] Perdew J. P., Burke. S. and Ernzerhof M., *emphPhys. Rev. Let.* 77, 3865 (1996).
- [31] S.Baroni, P.Giannozzi and A.testa :*Green's fuction approach to linear response in solids.Phys. Rev. let.* 58 (18),(1987).
- [32] S.Baroni,A.dal Corso and P.Giannozzi, :*phonon and related crystal properties from density fonctional perturbation theory. Rev of modern Phys*, 73(2),(2001).
- [33] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994).
- [34] Yin M. T. and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* 24, 6121 (1981).
- [35] Nielsen. O. H, and Martin. R. M, *Phys. Rev. Lett.* 50, 697 (1983).
- [36] Bachelet G. B., Hamann D. R. and Schlüter M., *Phys. Rev. N* 26, 4199 (1982).
- [37] Hamann D. R., Schlüter M. and Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979)
- [38] Bachelet G. B., Greenside H. S., Baraff G. A. and Schlüter M., *Phys. Rev. B* 24, 4745 (1981).
- [39] Phillips J. C., *Phys. Rev.* 112, 685 (1958)
- [40] Volker Heine, *Solide State Physics*, Vol. 24 New York, Academic Press, 1970

- [41] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos : Iterative minimization technique for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 64, No. 4, 1992
- [42] G. Jomard, Approche Ab initio de processus d'oxydation du Zircaloy-4, Thèse, Grenoble, 2000
- [43] D. Vanderbilt, European Winter School : state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface, 2001
- [44] F. Finocchi, Pseudopotentiels - Ondes Planes, Ecole SEMAT, 2000
- [45] G. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [46] W. E. Pickett. Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. *Comput. Phys. Rep.*, 9, pp 115-198, 1989.
- [47] M. Fuchs, M. Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comput. Phys. Comm.*, 119, pp 67-98, 1999.
- [48] D. R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 40, pp 2980-2987, 1989.
- [49] N. Troullier, J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43, pp 1993-2006, 1991.
- [50] N. Troullier, J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, 43, pp 8861-8869, 1991.
- [51] D. D. Koelling, B. N. Harmon. A technique for relativistic spin-polarized calculations. *J. Phys. C*, 10, pp 3107-3114, 1977.
- [52] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [53] A. H. Macdonald, S. J. Vosko. A relativistic density functional formalism. *J. Phys. C*, 12, pp 2977-2990, 1979.
- [54] X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler. Analysis of separable potentials. *Phys. Rev. B*, 44, pp 8503-8513, 1991.
- [55] L. Kleinman, D. M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48, pp 1425-1428, 1982.
- [56] P. E. Blöchl. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 41, pp 5414-5416, 1990.

- [57] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Phys. C*, 13, pp L189-L194, 1980.
- [58] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41, pp 1227-1230, 1990.
- [59] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41, pp 7892-7895, 1990.
- [60] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 47, pp 10142-10153, 1993.
- [61] X. Gonze, P. K. Ckell, M. Scheffler. Ghost states for separable, norm-conserving, ab initio pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41, pp 12264-12267, 1990.
- [62] Yin M. T. and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 3259 (1982), *Phys. Rev. B* 26, 5668 (1982).
- [63] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [64] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [65] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [66] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981).
- [67] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979)
- [68] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993)
- [69] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662, (1979).
- [70] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433, (1981).
- [71] Guan PengFei et al. *Chinese Science Bulletin*, vol 53, nr20, 3131-3137. (2008)
- [72] P.R.Hernandez, A.Munoz, . *J.Quant.Chem.*101-770(2005)
- [73] Z.J.Chen et al,*Solid State Communications* 141,359-364,(2007)
- [74] J. Hayashi, I.Shirotnani, K. Hirano, N.Ishimatsu, O.Shimomura, T.Kikegawa, *Solid State Commun* 125, 543-546(2003).
- [75] N.Kaurav, Y.K.Kuo, G.Joshi, K.K.Coudhary and Dinesh Varshney, *High Pressure Research Vol* 28,651-663,(2008).

- [76] S.Zerroug, F.Ali Sahraoui, N.Bouarissa, *Appl Phys A.* 97,345-350(2009).
- [77] F.D Murnaghan Proc,Natl. Acad Sci. USA 30,5390(1944).
- [78] The QHA code has been written developed by E.I. Isaev, <<https://qe-forge.org>>.
- [79] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, and R. M. Wentzcovitch, *Earth Planet Sci. Lett.* 224, 241(2004).
- [80] R. O. Jones, O. Gunnarsson : The density functional formalism, its and prospects, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 61, No. 3, 1989
- [81] M-L. Doblet, Les methodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT : Galerne, 1989
- [82] L. Hedin, B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys, C.*, Vol. 4, 1971
- [83] J. P. Perdew, Y. Wang : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas energy, *Phys. Rev. B.*, Vol. 45, No. 23, 1992
- [84] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof : Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, No. 18, 1996
- [85] M. Weinert, Solution of Poisson's equation : Beyond Ewald-type methods, *J. Math. Phys.*, Vol. 22,2433,1981
- [86] B. Kohler, M. Scheffler. R. Kouba, C. Ambrosch-Draxl, Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code Wien,. *Comp. Phys comm.*, Vol. 94, 1996
- [87] R. Feynman, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* , Vol. 56, 1939
- [88] E. Wimmer, Computational materials design : a perspective for atomistic approaches, *J. Computer-Aided Materials Design*, Vol. 1, 1993
- [89] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* , Vol. 51, 1937
- [90] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B*, Vol. 12, No. 8, 1975
- [91] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 1999, ISBN 9-9501031-0-4
- [92] X. Rocquefelte, Simulation de seuils d'absorption X et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickel par la méthode FLAPW, DEA, 1998

- [93] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, Vol. 50, No. 24, 1994
- [94] W. Kohn, *Applied Density Functional Theory*, 2001
- [95] R. Stumpf, M. Scheffler, GSimultaneous calculation of the equilibrium atomic structure and its electronic ground state using density-functional theory,. *Comp. Phys comm.*, Vol. 79, 1994
- [96] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C*, 13, pp L189-L194, 1980.
- [97] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A*, 38, pp 3098-3100, 1988.
- [98] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33, pp 8822-8824, 1986.
- [99] A.D. Becke, E.R Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221 101 (2006)
- [100] E.Engel, S.H.Vosko, *Phys.Rev B*47, 13164 (1993).
- [101] F.Tran and P.Blaha, *Phys.Rev. Lett.*102, 226401 (2009)
- [102] G.Soto, M.G. Moreno-Armenta, A.Reyes-Serrato, *Comput. Mater. Sci.*42. (2008)8.
- [103] Aimin Hao, Xiaocui Yang, Xiaoyu Wang, Ruomeng Yu, Xin Liu, Wei Xin, Riping Liu *Computational Materials Science* 48 (2010) 59-64.
- [104] J.Meng, Y.F.Ren, *J.Solid State Chem.*95(1991)346.

# Publications Internationales

- **S.Azzi**, A.Zaoui, H.Boublenza, I.S.Messaoudi, M.Ferhat, "**Phonon instabilities leading to structural phase transition in YN and YP : A first-principles study**", Journal of Alloys and Compounds, 588(2014),133-137

- **S.Azzi**, A.Zaoui and M.Ferhat, "**High pressure phase of pnictides yttrium YAs and YBi : first-principles studies**". Phys. Scr.88 055601(2013)

- **S.Azzi**, H.Boublenza, A.Zaoui, M.Ferhat, "**Structural, dynamical and thermodynamics properties of YBi**", Computational Materials Sciences 65(2012)331-334.

- Participation à la réalisation d'un livre intitulé "**Insight into the unusual structure of III-V Boron compounds**", M.Ferhat, **S.Azzi**, A. Zaoui and B. Bouhafs, Book : Boron Based Solids, **2009** : 000-000 ISBN : 978-81-308-0339-5 Editor : Levan Chkharti-shvili, Research Signpost 37/661 (2), Fort P.O, Trivandrum-695 023, Kerala, India.

- **S.Azzi**, M.Ferhat, A.Zaoui, "**On the importance of the band gap bowing in Boron-based III-V ternary alloys**", journal solid state communications 144(2007)245-248.

# Résumé de thèse

L'étude des métaux revêt d'une importance capitale dans l'industrie vue leurs qualités spécifiques permettant des applications à hautes performances.

Notre travail de thèse se résume à l'étude de la structure électroniques des composés à base d'Yttrium Y-V (YN, YP, YAs, YSb et YBi). Nous avons déterminé les caractéristiques spécifiques de chacun de ces matériaux sur le plan structural, électronique, dynamique et thermodynamique, en utilisant les méthodes de premier principe Pwscf et FPLAPW.

Nous avons également déterminé les pressions de transition de la structure la plus stable NaCl vers la structure CsCl par un calcul statique de l'énergie de Gibbs.

Ensuite, nous avons entrepris de faire une recherche de la stabilité dynamique de ces matériaux sous haute pression, par une étude dynamique, grâce à un calcul des phonons sous hautes pressions, en faisant appel à la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle, pour déterminer les courbes de dispersion des phonons des matériaux YV, à l'équilibre dans la structure NaCl. Ceci pour confirmer ou infirmer les pressions de transition trouvées par la méthode statique.

En dernier lieu, nous avons étudié l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques telle que l'entropie, l'énergie interne, la chaleur spécifique, et le déplacement quadratique moyen des atomes.

Mots clés : Yttrium, Propriétés thermodynamiques, hautes pressions, phonons.