

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Mathé Informatique et Science de la matière
Département Science de la matière
Laboratoire de domiciliation Laboratoire Physique Guelma (LPG)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : Science de la matière Filière : Physique
Spécialité : Matériaux

Présentée par

GUECHI Nassima

Intitulée

Matériaux fonctionnels : Etude ab initio

Soutenu le :

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BELKHIR Hafid

Professeur

Univ. de Annaba

Président

Mr BENNECER Badis

Professeur

Univ. de Guelma

Encadreur

Mr MERADJI Hocine

Professeur

Univ. de Annaba

Examineur

Mr ZANAT Kamel

Professeur

Univ. de Guelma

Examineur

Année Universitaire :2019/2020

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère, à mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger. Que dieu les garde et les protège.

A mes adorables soeurs :Imen, Sarra, Afef, Chaima et Roumaissa, je veux dire merci beaucoup mes belles soeurs et je vous souhaite une belle vie pleine de joie et de réussite.

A mon mari Walid Allal.

A les belles petites enfants :Djanna, Saif , Mohamed, Tasnim, Yassine et Allaa Que dieu les garde et les protège.

A mes belles, adorables et jolies amies dans tout ma vie : sabah (sabouna), Houda, Mouna et Imen .

A mes collègues du LPG surtout : Saliha et Souhair je veux dire merci beaucoup et je vous souhaite le bon courage dans toute la vie.

A tous ceux qui me sont chères. Je dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Université de Guelma, au sein du laboratoire de physique de Guelma (LPG) dirigé par le professeur *Badis BENNECER*.

Mes chaleureux remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse le professeur *Badis BENNECER* qui a proposé et dirigé cette thèse de très près. J'ai beaucoup appris à ses côtés et cela quotidiennement. Chacune de mes discussions avec lui me pousse vers l'excellence par sa créativité et sa passion pour la science. Merci infiniment pour l'opportunité qu'il m'a offert de travailler sous sa supervision, son suivi permanent et ses précieux conseils. J'en suis éternellement reconnaissante.

Mes grands remerciements s'adressent au directeur du laboratoire de physique de Guelma (LPG) *Mr Ahmed BOUFELFEL*, Professeur à l'université de Guelma et, qui m'a permis de réaliser mon travail au sein du laboratoire.

Mes remerciements vont à *Mr Hafid BELKHIR*, Professeur à l'université d'Annaba, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie également *Mr Houcine MERADJI*, Professeur à l'université d'Annaba, et *Mr Kamel ZANAT*, Professeur à l'université de Guelma, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire d'être membre du jury.

J'exprime également toute ma reconnaissance au *Dr Fateh Kalarasse* et *Saliha KARFAF*, qui m'a grandement fait profiter de ces fructueuses discussions sur les codes de calcul. Son aide a souvent été précieuse.

Merci à tous les membres de mon labo pour leurs encouragements et un grand remerciement s'adressent à : *Souhair Fnides*, *Mouhamed Boualleg*, *Dr Mourad Souadkiaet* *Dr Lamia Kalaraesse*. Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

GUECHI Nassima

Dans cette thèse nous avons effectué une étude détaillée de transition de phase sous l'effet de la pression et du dopage ainsi que la détermination des propriétés structurales, électroniques, optiques, dynamiques et thermodynamiques des semiconducteurs de Nowotny et Juza LiBeX ($X = \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) et des deux alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$. Les méthodes utilisées dans les calculs sont la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) et celle du pseudopotentiel (PP), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que l'approximation quasi harmonique de Debye.

L'étude des transition de phase sous l'effet de la pression pour les composés LiBeX ($X = \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) est faite en calculant l'énergie en fonction du volume pour cinq structures candidates. Nos résultats montrent que les paramètres structuraux calculés avec l'approximation modifiée du gradient généralisé PBEsol sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Sous l'effet de la pression les composés ternaires étudiés subissent des transitions de phase. Les pressions de transitions ont été déterminées en calculant l'enthalpie en fonction de la pression. Les propriétés électroniques et optiques sont étudiées en utilisant les deux approches ; le potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ et GGA-PBEsol. Nos résultats indiquent que ces matériaux sont des semiconducteurs dans la phase la plus stable et LiBeBi dans la structure LiGaGe a un coefficient d'absorption élevé dans le régime visible. Les propriétés élastiques sont calculées en utilisant la méthode PP-PW et l'approximation GGA dans le cadre de la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

L'étude des alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ a été faite avec l'approximation du cristal virtuel (Virtual-Crystal Approximation, VCA). Nos résultats montrent que $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ subissent des transformations de phase de Cu_2Sb à LiGaGe, respectivement pour $x = 0.21$ et $x = 0.36$. La polarisation de cette phase polaire est calculée en utilisant la théorie de la phase de Berry. Les spectres des phonons, l'analyse des modes de vibrations au centre de la zone de Brillouin ainsi que les propriétés thermodynamiques ont été calculés pour les deux phases Cu_2Sb et LiGaGe.

ABSTRACT

In this thesis we carried out a detailed study of phase transition under the effect of pressure and doping as well as the determination of structural properties, electronics, optics, dynamics and thermodynamics of semiconductors of Nowotny and Juza LiBeX (X = As, Sb and Bi) and the two alloys $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ and $LiBeP_{1-x}Sb_x$. The methods used in the calculations are the linear wave method planes augmented (FP-LAPW) and that of the pseudopotential (PP), within the framework of the density functional theory (DFT) as well as the quasi-harmonic approximation by Debye.

The study of phase transition under the effect of pressure for LiBeX compounds (X = As, Sb and Bi) is calculated by calculating the energy as a function of volume for five candidate structures. Our results show that the structural parameters calculated with the modified approximation of the generalized gradient PBEsol is in good agreement with the available experimental and theoretical results. Under the effect of pressure the studied ternary compounds undergo phase transitions. The transition pressures were determined by calculating the enthalpy as a function of the pressure. The electronics and optical properties are studied using both approaches; the modified potential of Becke and Johnson mBJ and GGA-PBEsol. Our results indicate that these materials are semiconductors in the most stable phase and LiBeBi in the structure LiGaGe has a high absorption coefficient in the visible regime. The elastic properties are calculated using the PP-PW method and the GGA approximation in the framework of the perturbative density functional theory (DFPT).

The study of the alloys $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ and $LiBeP_{1-x}Sb_x$ was carried out with the virtual

crystal approximation (VCA). Our results show that $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ and $LiBeP_{1-x}Sb_x$ undergo phase transformation from Cu₂Sb to Li- GaGe for $x = 0.21$ and $x = x = 0.36$ $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ and $LiBeP_{1-x}Sb_x$, respectively. The polarization of this polar phase is calculated using Berry's phase theory. The phonon spectra, the analysis of the modes of vibrations at the center of the Brillouin zone as well as the thermodynamic properties have been calculated for the two phases Cu_2Sb and LiGaGe.

أجرينا في هذه الأطروحة دراسة تفصيلية لانتقال الطور تحت تأثير الضغط والمنشطات وكذلك تحديد الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والديناميكية والديناميكا الحرارية لنصف النواقل LiBeX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) والخلائط $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ و $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. الطرق المستخدمة في الحسابات هي طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) وطريقة الجهد الكاذب (PP)، ضمن إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وكذلك التقريب شبه التوافقي لـ ديبياي.

تمت دراسة انتقالات الطور تحت تأثير الضغط لمركبات LiBeX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) عن طريق حساب الطاقة بدلالة الحجم لخمسة بنيات مرشحة. تظهر نتائجنا أن المعاملات البنيوية المحسوبة بالتقريب المعدل للتدرج المعمم PBEsol تتوافق جيداً مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة. تحت تأثير الضغط، تخضع المركبات الثلاثية المدروسة لتحولات طورية. تم تحديد ضغوط الانتقال عن طريق حساب المحتوى الحراري بدلالة الضغط. يتم دراسة الخصائص والإلكترونية والضوئية باستخدام كلا الطريقتين mBJ و GGA-PBEsol. تشير نتائجنا إلى أن هذه المواد هي نصف نواقل في المرحلة الأكثر استقراراً وأن LiGaGe في البنية LiBeBi له معامل امتصاص مرتفع في النظام المرئي. يتم حساب الخصائص المرنة باستخدام طريقة GGA و PP-PW وفقاً للنظرية الوظيفية للكثافة المضطربة (DFPT).

تم إجراء دراسة الخلائط $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ و $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ باستعمال التقريب الكريستال الافتراضي (VCA). تظهر نتائجنا أن $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ و $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ يخضعان لتحولات طورية من Cu_2Sb إلى LiGaGe ، على التوالي لـ $x = 0.21$ و $x = 0.36$. يتم حساب استقطاب هذه المرحلة القطبية باستخدام نظرية الطور بيرري. تم حساب أطياف الفونون وتحليل أوضاع الاهتزاز في مركز منطقة Brillouin بالإضافة إلى الخصائص الديناميكية الحرارية لـ Cu_2Sb و LiGaGe .

TABLE DES MATIÈRES

Introduction Générale	1
1 Matériaux fonctionnels	5
1.1 Introduction	5
1.2 Matériaux fonctionnels	6
1.3 Les conceptions générales ; Propriétés des matériaux fonctionnels	6
1.3.1 Propriétés diélectriques	7
1.3.2 Propriétés piézo-électriques	7
1.3.3 Les propriétés pyroélectriques	10
1.3.4 Les propriétés ferroélectriques	11
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et La théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT)	13
2.1 Équation de Schrödinger	14
2.2 Les approximations de bases	15
2.2.1 L'approximation de <i>Born- Oppenheimer</i>	15
2.2.2 L'approximation de <i>Hartree</i>	16
2.2.3 L'approximation de <i>Hartree - Fock</i>	17
2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
2.3.1 L'approche de <i>Thomas-Fermi</i>	18
2.3.2 Théorème de <i>Hohenberg-Kohn</i>	19

2.3.3	Les équations de <i>Kohn-Sham</i>	21
2.3.4	Le potentiel d'échange et de corrélation	22
	L'approximation LDA	23
	L'approximation du gradient généralisé <i>GGA</i>	23
	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	24
2.3.5	Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham	25
2.4	La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	26
3	Méthodes de calcul	29
3.1	La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	29
3.1.1	Approximation muffin-tin	29
3.1.2	Méthode des ondes planes	30
3.1.3	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	30
3.1.4	La méthode LAPW	32
	La linéarisation	33
3.2	Méthode de calcul à base de pseudo potentiel	33
3.2.1	Pseudo potentiels à norme conservée	35
	La méthode de Troullier-Martins	36
4	Transition de phases, propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des composés <i>LiBeX</i> ($x = \text{As, Sb et Bi}$)	38
4.1	Détails de calcul	38
4.2	Propriétés structurales et les transitions de phases	39
4.3	Propriétés électroniques	45
4.4	Propriétés optiques	51
4.5	Propriétés élastiques	63
	4.5.1 Stabilité mécanique	64
	4.5.2 Méthode Voigt-Reuss-Hill pour la structure polycristalline :	65
4.6	Propriétés thermodynamiques	70
	4.6.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye	71
	4.6.2 Volume V	72

4.6.3	Module de compressibilité	74
4.6.4	Coefficient de dilatation thermique	76
4.6.5	La capacité calorifique	78
	La capacité calorifique à volume constante	79
	La capacité calorifique à pression constante	81
4.6.6	Température de Debye	83
5	Transition de phase et propriétés vibrationnelles et thermodynamiques	
	des alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$	86
5.1	Détails de calcul	87
5.1.1	Approximation du Cristal Virtuel (VCA)	87
5.2	Propriétés structurales et la transition de phase	88
5.3	La polarisation	93
5.3.1	Origine de l'effet de polarisation	93
5.3.2	Modèles ab-initio de calcul de la polarisation	94
5.3.3	La phase de Berry	95
5.4	Propriétés vibrationnelles	96
5.4.1	Les spectres des phonons	97
	Les branches acoustiques	97
	Les branches optiques	97
5.5	Propriétés thermodynamiques	107
5.5.1	La dépendance du volume V et du module de compressibilité B .	108
5.5.2	Capacité calorifique	113
	La capacité calorifique à volume constant	113
	La capacité calorifique à pression constante	113
5.5.3	Température de Debye	116
5.5.4	Coefficient de dilatation thermique	118
	Conclusion	119
	Bibliographie	122

TABLE DES FIGURES

1.1	Boucle d'hystérésis typique d'un ferroélectrique	11
2.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de Kohn-Sham.	26
3.1	Potentiel "Muffin-Tin".	31
3.2	Illustration schématise le potentiel de tout- électron (lignes continues), pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes	34
4.1	Energie en fonction du volume pour la phase $P4/nmm$, la phase $Pnma$, la phase $AgMgAs$, la phase $P6_3/mmc$ et la phase $P6_3mc$ de $LiBeX$ ($X = As, Sb$ et Bi).	41
4.2	Enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases candidates du $LiBeX$ ($X = As, Sb$ et Bi).	42
4.3	Volume en fonction de la pression pour $LiBeX$ ($X = As, Sb$ et Bi) dans leurs structures possibles.	43
4.4	La structure de bandes et la densité d'états totales de $LiBeAs$ dans ses phases : Cu_2Sb , $LiGaGe$ et Ni_2In	45
4.5	La structure de bandes et la densité d'états totales de $LiBeSb$ dans ses phases : $LiGaGe$ et Ni_2In	46
4.6	La structure de bandes et la densité d'états totales de $LiBeBi$ dans ses phases : $LiGaGe$, $MgSrSi$ et Ni_2In	46

4.7	Les densités d'états partielles de LiBeAs dans ses phases : Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In.	48
4.8	Les densités d'états partielles de LiBeSb dans ses phases : LiGaGe et Ni ₂ In.	48
4.9	Les densités d'états partielles de LiBeBi dans ses phases : LiGaGe, MgSrSi et Ni ₂ In.	49
4.10	Dépendance du gap avec la pression de LiBeX dans leurs phases semiconductrices.	50
4.11	Les parties réelles et imaginaires du tenseur diélectrique de LiBeX (As, Sb et Bi) dans leurs phases semiconductrices.	52
4.12	La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique et la structure de bande d'énergie de transition de LiBeAs dans les structures Cu ₂ Sb et LiGaGe.	54
4.13	La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique et la structure de bande d'énergie de transition de LiBeSb dans sa structure de type LiGaGe.	55
4.14	La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique et la structure de bande d'énergie de transition de LiBeBi dans sa structure de type LiGaGe et MgSrSi.	55
4.15	Les spectres d'absorption calculés pour les composés LiBeX (X=As, Sb et Bi) dans leurs phases semiconductrices.	61
4.16	Dépendance de $\varepsilon_1(0)$ avec la pression dans LiBeX.	63
4.17	Variation du volume de LiBeAs dans ses phases Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	73
4.18	Variation du volume de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	73
4.19	Variation du volume de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	74
4.20	Variation du module de compressibilité de LiBeAs dans ses phases Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	75
4.21	Variation du module de compressibilité de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	75

TABLE DES FIGURES

4.22	Variation du module de compressibilité de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	76
4.23	Variation du coefficient de dilatation thermique de LiBeAs dans ses phases Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	77
4.24	Variation du coefficient d'expansion thermique de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	78
4.25	Variation du coefficient d'expansion thermique de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	78
4.26	La capacité calorifique à volume constante de LiBeAs dans ses phases Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	80
4.27	La capacité calorifique à volume constante de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	80
4.28	La capacité calorifique à volume constante de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	81
4.29	La capacité calorifique à pression constante de LiBeAs dans ses phases Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	82
4.30	La capacité calorifique à pression constante de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	82
4.31	La capacité calorifique à pression constante de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	83
4.32	La variation du température de Debye de LiBeAs dans ses phases Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	84
4.33	La variation du température de Debye de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	84

4.34	La variation du température de Debye de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni ₂ In en fonction de la température pour différentes pressions.	85
5.1	Energie en fonction du volume pour la phase Cu ₂ Sb, la phase MgSrSi, la phase AgMgAs, la phase Ni ₂ In et la phase LiGaGe de LiBeAs _{1-x} Sb _x pour les concentrations(x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).	89
5.2	Energie en fonction du volume pour la phase Cu ₂ Sb, la phase MgSrSi, la phase AgMgAs, la phase Ni ₂ In et la phase LiGaGe de LiBeP _{1-x} Sb _x pour les concentrations(x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).	90
5.3	Energie E ₀ en fonction de la concentration pour la phase Cu ₂ Sb, la phase MgSrSi, la phase AgMgAs, la phase Ni ₂ In et la phase LiGaGe de LiBeAs _{1-x} Sb _x et LiBeP _{1-x} Sb _x .	92
5.4	La difference d'énergie entre la phase tetragonale Cu ₂ Sb et la phase hexagonal LiGaGe en fonction de la concentration x dans LiBeAs _{1-x} Sb _x et LiBeP _{1-x} Sb _x .	92
5.5	Spectre des phonons de LiBeAs _{1-x} Sb _x dans la phase Cu ₂ Sb.	99
5.6	Spectre des phonons de LiBeAs _{1-x} Sb _x dans la phase LiGaGe.	100
5.7	Spectre des phonons de LiBeP _{1-x} Sb _x dans la phase Cu ₂ Sb.	101
5.8	Spectre des phonons de LiBeP _{1-x} Sb _x dans la phase LiGaGe.	102
5.9	La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase Cu ₂ Sb de LiBeAs _{1-x} Sb _x .	109
5.10	La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase LiGaGe de LiBeAs _{1-x} Sb _x .	110
5.11	La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase Cu ₂ Sb de LiBeP _{1-x} Sb _x .	111
5.12	La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase LiGaGe de LiBeP _{1-x} Sb _x .	112
5.13	La variation du capacité calorifique à volume constant C _V et à pression constante C _P en fonction de la température pour Cu ₂ Sb et LiGaGe de l'alliage LiBeAs _{1-x} Sb _x .	114

TABLE DES FIGURES

5.14 La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P en fonction de la température pour Cu_2Sb et LiGaGe de l'alliage $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 115

5.15 La variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et de la pression pour Cu_2Sb et LiGaGe de l'alliage $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 116

5.16 La variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et de la pression pour Cu_2Sb et LiGaGe de l'alliage $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ 117

5.17 La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour Cu_2Sb et LiGaGe des alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$. 118

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Equations piézoélectriques	8
4.1	Les paramètres structuraux des composés LiBeAs, LiBeSb. et LiBeBi dans les différentes phases possibles.	44
4.2	Gaps énergétiques en (eV) pour les structures semiconducteurs de LiBeX (X=As, Sb and Bi).	47
4.3	Les transitions optiques pour la phase P4/nmm de LiBeAs.	57
4.4	Les transitions optiques pour la phase $P6_3mc$ de LiBeAs.	57
4.5	Les transitions optiques pour la phase $P6_3mc$ de LiBeSb.	58
4.6	Les transitions optiques pour la phase $P6_3mc$ de LiBeBi.	59
4.7	Les transitions optiques pour la phase $MgSrSi$ de LiBeBi.	59
4.8	Constante diélectrique électronique, l'indice de réfraction et la biréfringence du LiBeX (X=As, Sb et Bi).	62
4.9	Les paramètres structuraux des composés LiBeX (X= As, Sb, Bi) obtenus avec la méthode pseudopotentiel.	67
4.10	: Les constantes élastiques calculées (en GPa), les compliances et les modules d'élasticité pour LiBeAs la phase Cu ₂ Sb, LiGaGe et Ni ₂ In	68
4.11	: Les constantes élastiques calculées (en GPa), les compliances et les modules d'élasticité pour LiBeSb la phase LiGaGe et Ni ₂ In	68
4.12	: Les constantes élastiques calculées (en GPa), les compliances et les modules d'élasticité pour LiBeBi la phase LiGaGe et Ni ₂ In et MgSrSi.	69

5.1	Les paramètres d'équilibre de la phase tétragonale (Cu_2Sb) et la phase hexagonale (LiGaGe) pour les deux alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ utilisant la méthode VCA.	93
5.2	Les valeurs de la polarisation P (C/m^2) pour la phase LiGaGe ($P6_3mc$) des deux alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$	96
5.3	Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la structure P_4/nmm au point Γ . . .	104
5.4	Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la structure P_4/nmm au point Γ	105
5.5	Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la structure $P6_3mc$ au point Γ	106
5.6	Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la structure $P6_3mc$ au point Γ	107

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés physiques.

La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels ceux des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté sur les semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines industries, l'électronique, l'énergie solaire, etc. Ces matériaux jouent un rôle très important dans ces technologies de pointe et semblent avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle.

Lors des dernières décennies, la physique du solide a connu un essor impressionnant de par la mise au point des nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises et permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux matériaux. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans les nouvelles technologies.

Depuis 1990, des méthodes de calculs basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique ont été largement appliquées à l'étude des matériaux et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine de leurs propriétés. En effet, il est possible de

caractériser strictement les propriétés de nombreux solides en appliquant ces méthodes. Même si l'étude pratique des systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique raccordable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont souvent appelées calculs ab-initio.

Les matériaux utilisés par l'être humain ont évolué continument, mais avec une accélération considérable dans les dernières décennies. Actuellement, nous vivons l'ère de l'élaboration des matériaux sur mesure appelés aussi les matériaux fonctionnels est qui sont adaptifs et évolutifs.

Les composés de Nowotny-Juza [1, 2] avec la composition XYZ forment une famille particulièrement intéressante pour la recherche de matériaux fonctionnels utiles avec des propriétés appropriées pour des applications spécifiques. Ce sont également des matériaux prometteurs pour des applications optoélectroniques [3, 4] et des composants dans les thermoélectriques à haute performance [5, 6].

Parmi ces matériaux, il y a les matériaux semiconducteurs LiBeX (X = As, Sb et Bi), les premières études de ces matériaux sont des investigations expérimentales. LiBeAs et LiBeSb sont synthétisées et structurellement caractérisées par Tiburtius et Schuster [7, 8], ils ont été montrés que LiBeAs se cristallise à la pression nulle dans la structure tétragonale Cu_2Sb de groupe d'espace ($P4/nmm$) et LiBeSb se cristallise dans la structure hexagonale $LiGaGe$ de groupe d'espace ($P6_3mc$). Depuis lors, pour LiBeBi aucun travail expérimental n'a été signalé sur ces composés.

Théoriquement à l'aide de la méthode ab-initio quelques articles de revue ont été publiés dans le but de faire un inventaire des connaissances accumulées sur ces matériaux. parmi ces articles Bennett et al [9] ont étudié ces composés dans la structure $LiGaGe$ ($P6_3mc$) afin de mettre au point des semi-conducteurs ferroélectriques de structure hexagonale en 2012 et en 2013 dans une autre étude les mêmes auteurs [10] ont étudié les mêmes composés en considérant les trois structures $ZrBeSi$ ($P6_3/mmc$), $MgSrSi$ ($Pnma$) et $LiGaGe$ ($P6_3mc$), Dai et al [15] ont étudié la dynamique du réseau, les

propriétés électroniques et optiques du LiBeSb hyperferroélectrique et ont conclu que c'est un matériau photovoltaïque ferroélectrique prometteur dans le régime visible. En fin en 2012 l'étude de Zhang et al [11] pour LiBeBi dans la structure hexagonale *LiGaGe* ($P6_3mc$).

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) la procédure de calcul des quelques propriétés physiques de quelques semiconducteurs multifonctionnels et leurs alliages sélectionnés au cours de cette thèse repose sur l'utilisation conjointe de deux méthodes FP-LAPW et PP, la première (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [12] et la deuxième (PP) implémentée dans le code ABINIT [13].

Le manuscrit est structuré autour de cinq chapitres, une introduction générale et une conclusion. Le premier chapitre est consacré à la définition des matériaux fonctionnels et des généralités sur ces propriétés.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT), ainsi que les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA), le gradient généralisé (GGA) et celle du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.

Le troisième chapitre est consacré au formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW), ainsi qu'à la représentation de la méthode du pseudopotentiel (PP) utilisée dans cette étude.

Le quatrième chapitre résume nos résultats de calcul à savoir les transitions de phases, propriétés électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques pour les matériaux semiconducteurs LiBeX (X= As, Sb, Bi), leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature.

En fin le cinquième chapitre contient les résultats de transition de phases sous l'effet du dopage, propriétés vibrationnelles et thermodynamiques avec leurs interprétations pour les alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$. De plus et à l'aide de la phase de Berry [14] on a calculé la polarisation dans la structure hexagonale (P6₃mc). Nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

1.1 Introduction

Jusqu'à des périodes relativement récentes, la plupart des périodes du développement technologique ont été liés aux changements de l'utilisation des matériaux (par exemple la pierre, les âges de fer et de bronze). Pendant des années plus récentes, la force d'entraînement pour l'évolution technologique dans beaucoup de respect s'est déplacée vers l'informatique. Dès le début, les matériaux ont été classés en deux grandes catégories : les matériaux de structure qu'on utilise principalement pour leurs propriétés mécaniques (construction de bâtiments, armures...) et les matériaux fonctionnels qui sont sensible, adaptatif et évolutif. Ils possèdent des fonctions qui leurs permettent de se comporter comme un capteur (détecter des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traitement, comparaison et stockage des informations). Ces matériaux sont capables de modifier spontanément leurs propriétés physiques, par exemple sa forme, sa connectivité, sa viscoélasticité ou sa couleur, en réponse à des excitations naturelles ou provoquées venant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau, par exemple des variations de température, des contraintes mécaniques et de champs électriques ou magnétiques [16].

1.2 Matériaux fonctionnels

Les matériaux fonctionnels sont des matériaux différents des matériaux structuraux, leurs propriétés physiques et chimiques sont sensibles aux excitations externes telles que la température, la pression, le champ électrique, le champ magnétique, la longueur d'onde optique. Avec cette définition générale de ces matériaux, on peut avoir une large gamme de propriétés et applications. Toutefois, la classification des matériaux fonctionnels est généralement liée à des matériaux dont la "fonction" est associée à leurs propriétés électrique, magnétique, et optiques. Ce groupe de matériaux fonctionnels comprend principalement les diélectriques, les pyroélectriques, les piézoélectriques, les ferroélectriques, les semi-conducteurs, les conducteurs ioniques, les supraconducteurs et matériaux magnétiques. Tous les matériaux qui ont la fonctionnalité sont attribués aux matériaux fonctionnels, on prend comme exemple [17] :

- Le ferroélectrique $BaTiO_3$
- Capteur de champ magnétique de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$
- Capteur d'onde acoustique extérieure de $LiNbO_3$
- Capteur de gaz de pétrole liquide de $Pd - dopedSnO_2$
- Les détecteurs légers de semi-conducteur $Cd, CdTe$
- Piézoélectriques à hautes températures Ta_2O_5

Il est commun pour identifier la classe de matériaux fonctionnels avec des applications telles que les matériaux de technologie de l'information, des matériaux pour conversion d'énergie électrique, matériaux pour des applications biologiques, des matériaux pour la technologie de l'espace [17, 18].

1.3 Les conceptions générales ; Propriétés des matériaux fonctionnels

Dans cette section, les propriétés les plus représentatives de quelques matériaux fonctionnels, comme diélectriques, pyroélectrique, piézoélectrique, ferroélectrique, sont brièvement présentés afin de justifier leurs applications réelles.

1.3.1 Propriétés diélectriques

Un milieu diélectrique est caractérisé par l'apparition d'une polarisation électrique sous l'action d'un champ électrique extérieure c'est à dire si un milieu isolant placé dans une région où règne un champ électrique, modifie l'orientation et l'intensité du champ. Le champ électrique pénètre à l'intérieur du matériau isolant et agit sur les porteurs de charges de la matière, d'où le nom de diélectrique donné à ce type de corps.

Le tenseur de permittivité diélectrique est définie, dans le régime linéaire, à l'aide de [19] :

$$D_{mac,\alpha} = \Sigma_{\beta} \varepsilon_{\alpha,\beta} \varepsilon_{max,\beta} \quad (1.1)$$

qui, en utilisant l'électrostatique simple, peut être écrite comme

$$D_{mac,\alpha} = \varepsilon_{max,\beta} + 4\pi \Sigma_{\beta} \varepsilon_{\alpha,\beta} P_{max,\beta} \quad (1.2)$$

Avec $D_{mac,\alpha}$ est le champ de déplacement macroscopique et $\varepsilon_{max,\beta}$ est l'écrantage champ électrique macroscopique dans des directions α et β , respectivement, et $P_{max,\beta}$ est la polarisation macroscopique. Physiquement, par conséquent, le tenseur de permittivité diélectrique peut être vu d'intégrer l'effet du l'écrantage au sein du solide, comme c'est le coefficient de proportionnalité entre le champ de déplacement et le domaine de dépistage dans le cristal lui-même. En général, le champ de déplacement et de la polarisation comprennent les contributions ioniques. En utilisant l'équation (1.2), la contribution électronique au tenseur de permittivité diélectrique, ε^{α} peut être écrite [19] :

$$\varepsilon^{\alpha} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_{max,\alpha}}{\partial \varepsilon_{max,\beta}} \quad (1.3)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \sigma_{\alpha\beta} \frac{4\pi}{\Omega} 2E_{el}^{\varepsilon_{\alpha}^* \varepsilon_{\beta}} \quad (1.4)$$

$$E_{el}^{\varepsilon_{\alpha}^* \varepsilon_{\beta}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \varepsilon_{\alpha} \partial \varepsilon_{\beta}} \quad (1.5)$$

Avec Ω est le volume de la maille, $E_{el}^{\varepsilon_{\alpha}^* \varepsilon_{\beta}}$ est la généralisation mixtes dérivés de l'équation.

1.3.2 Propriétés piézo-électriques

L'effet piézoélectrique consiste en l'apparition d'une polarisation électrique dans une direction bien déterminée de certains cristaux diélectriques lorsque ceux-ci sont soumis

TABLE 1.1: Equations piézoélectriques

Variabes indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs Mécaniques
$\varepsilon, \bar{\sigma}$	$D = d\bar{\sigma} + \varepsilon^\sigma \varepsilon$	$\bar{\varepsilon} = s^\varepsilon \bar{\sigma} + d^t E$
$D, \bar{\sigma}$	$\varepsilon = -g\bar{\sigma} + \beta^\sigma D$	$\bar{\varepsilon} = s^D \bar{\sigma} + g^t D$
$\varepsilon, \bar{\varepsilon}$	$D = e_\varepsilon \varepsilon + e\bar{\varepsilon}$	$\bar{\sigma} = c^\varepsilon \bar{\varepsilon} - e^t \varepsilon$
$D, \bar{\varepsilon}$	$\varepsilon = -h\bar{\varepsilon} + \beta^\varepsilon D$	$\bar{\sigma} = c^D \bar{\varepsilon} - h^t D$

à des tensions mécaniques. Cet effet, appelé direct et réversible, c'est à dire que si on soumet ces cristaux à un champ électrique, ils sont le siège de tension mécaniques et partant de déformations, effet inverse [20, 21].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué chaque domaine se polarise suivant l'axe du champ. Les côtés opposés des domaines se chargent de façon opposée et s'attirent mutuellement, provoquant une réduction de leur dimension dans la direction du champ électrique (et conjointement un allongement de leurs dimensions perpendiculaires au champ, dans les proportions du coefficient de Poisson). La déformation résultante est proportionnelle au carré du module du champ électrique : il s'agit de l'effet de l'électrostriction [21]. La piézoélectricité est représentée par un tenseur de rang trois, e_{ijk} qui relie déformations $\bar{\varepsilon}$ et polarisation P dans un cristal

$$P_i = e_{ijk} \bar{\varepsilon}_j \bar{\varepsilon}_k$$

Le même tenseur intervient dans l'effet piézoélectrique inverse pour relier le champ électrique appliqué E aux contraintes $\bar{\sigma}$ subies par le cristal :

$$\bar{\sigma}_i = e_{ijk} \varepsilon_j \varepsilon_k \quad (1.6)$$

L'effet piézoélectrique peut être traduit par quatre couples d'équations reliant les tenseurs mécaniques de déformation $\bar{\varepsilon}$ et de contrainte $\bar{\sigma}$ aux vecteurs du champ électrique \vec{E} et de l'induction \vec{D} [22].

ou $()^t$ indique une transposée de la matrice considérée.

$()^x$ indique que la grandeur considérée est définie à x constant ou nul.

D : Induction électrique en C/m^2

ε : Champ électrique en V/m

ε_d : Permittivité électrique en F/m

β : Imperméabilité diélectrique en m/F

$\bar{\varepsilon}$: Tenseur de déformation

$\bar{\sigma}$: Tenseur de contrainte

s : Souplesse en m^2/N

c : Raideur en N/m^2

Constante piézoélectrique d : Traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à induction nulle ou constante en C/N

Constante piézoélectrique h : Traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ à induction nulle ou constante en N/C

Constante piézoélectrique e : Traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant en Cm^2

Constante piézoélectrique g : Traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction nulle ou constante en m^2/C

Pour calculer les tenseurs piézoélectriques, on utilise les équations suivantes :

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \bar{\varepsilon}} \right|_{\varepsilon} \quad (1.7)$$

$$e_{\alpha j} = - \left. \frac{\partial \sigma_{\alpha}}{\partial \varepsilon_j} \right|_{\bar{\varepsilon}} \quad (1.8)$$

Les constantes piézoélectriques sont obtenues à partir des relations suivantes.

$$d_{\alpha j} = \left. \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \bar{\varepsilon}_{\alpha}} \right|_{\sigma} \quad (1.9)$$

$$\delta \bar{\varepsilon}_j = g_{\alpha j} \delta D_{\alpha} \quad (1.10)$$

$$\delta \varepsilon_{\alpha} = -g_{\alpha j} \delta \sigma_j \quad (1.11)$$

$$\delta \sigma_j = -h_{\alpha j} \delta D_{\alpha} \quad (1.12)$$

$$\delta \varepsilon_{\alpha} = -h_{\alpha j} \delta \bar{\varepsilon}_j \quad (1.13)$$

1.3.3 Les propriétés pyroélectriques

La pyroélectricité est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire, celle-ci disparaissant après le temps de relaxation diélectrique. Cette variation peut générer un courant électrique, ce qui rend ces matériaux utiles pour la détection de radiations ou la production d'électricité. Ils sont tout particulièrement utilisés dans certains détecteurs infrarouge. L'effet pyroélectrique ne doit pas être confondu avec l'effet thermoélectrique, où un gradient de température fixé donne naissance à une tension permanente.

Les cristaux pyroélectriques forment un sous ensemble des cristaux piézoélectriques : 10 des 20 classes cristallines piézoélectriques sont aussi pyroélectriques. Elle peut être visualisée comme le côté d'un triangle, dont les sommets représentent l'énergie d'un cristal : cinétique, électrique et thermique. Le côté entre les sommets électrique et thermique représente l'effet pyroélectrique et ne produit pas d'énergie cinétique. Le côté entre les sommets cinétique et électrique représente l'effet piezoélectrique et ne produit pas de chaleur.

La charge pyroélectrique dans les minéraux apparaît sur les faces opposées d'un cristal asymétrique. La direction de propagation de la charge est généralement constante à travers un matériau pyroélectrique, néanmoins dans certains matériaux cette direction peut varier en fonction d'un champ électrique « proche ». Ces matériaux ont des qualités ferroélectriques. Tous les matériaux pyroélectriques ont des propriétés piezoélectriques, car les deux propriétés sont étroitement liées. Cependant, nous pouvons constater que certains matériaux piézoélectriques, du fait de leur structure cristalline symétrique, n'ont pas de propriétés pyroélectriques [23].

Le coefficient pyroélectrique décrit les changements du vecteur polarisation en réponse à un changement de température [24] :

$$P_i = \frac{\partial P_{s,i}}{\partial T} \quad (1.14)$$

où P_i ($Cm^{-2}K^{-1}$) est le vecteur du coefficient pyroélectrique.

1.3.4 Les propriétés ferroélectriques

On appelle ferroélectricité la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. La signature d'un matériau ferroélectrique est le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Le préfixe ferrofut emprunté au ferromagnétisme par analogie.

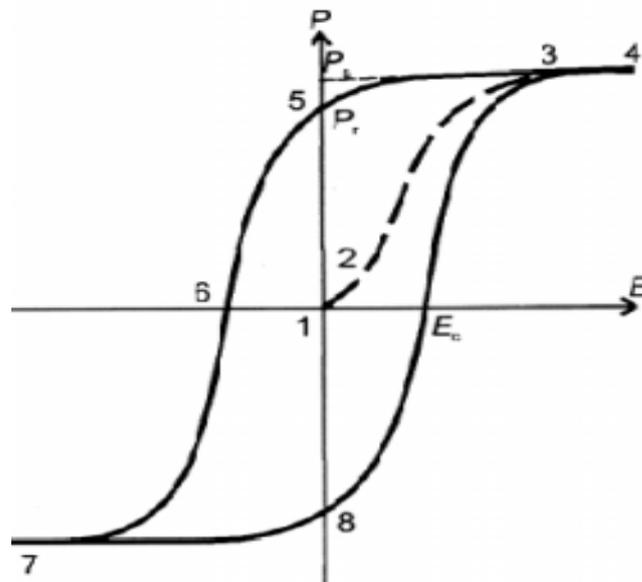


FIGURE 1.1: Boucle d'hystérésis typique d'un ferroélectrique .

L'application d'un champ électrique à un ferroélectrique non-polarisé provoque une augmentation linéaire et réversible de la polarisation à mesure que le champ augmente. La pente de cette variation correspond à la constante diélectrique initiale du matériau. À mesure que le champ augmente, l'accroissement plus ultérieur de la polarisation est non linéaire et, pour des valeurs élevées de champ, la variation de P avec E est petite et s'approche à une valeur de saturation.

La valeur de polarisation extrapolée pour le champ zéro ($E = 0$) donne la polarisation de saturation de P_s . Quand le champ externe est enlevé, la polarisation ne tombe pas à zéro, maintenant une valeur indiquée comme polarisation rémanente P_r . Pour annuler cette valeur, un champ dans la direction opposée et de grandeur E_c devrait être appliqué.

Ce champ E exigé pour ramener la polarisation à zéro s'appelle le champ coercitif. L'augmentation du champ dans la direction négative causera la commutation (switching) de la polarisation. Renverser la direction du champ de nouveau accomplira le cycle d'hystérésis [25].

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT) ET LA THÉORIE DES PERTURBATIONS POUR LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFPT)

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme il a été déclaré par Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises et c'est dans ce contexte que le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite. Pour décrire un matériau, il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...) et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

2.1 Équation de Schrödinger

les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourd de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions+électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [26,27] :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

où E : est l'énergie totale du système, $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ est la fonction d'onde et H est l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^N \Delta_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.2)$$

où :

m : est La masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k, Z_l : les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée, \mathbf{H} s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}, \quad (2.3)$$

où :

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite, les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le Bohr :

$$a_0 = 0.5292\text{\AA}, m_e = 1, e = 1, \hbar = 1 \text{ et } 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

2.2 Les approximations de bases

2.2.1 L'approximation de *Born- Oppenheimer*

L'approche de Born- Oppenheimer [28] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme \mathbf{T}_{NN} , et nous considérons que \mathbf{V}_{NN} est constante. Ce qui permet de mettre :

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.4)$$

alors

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (2.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

2.2.2 L'approximation de *Hartree*

L'approximation de Hartree [29] consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux.

Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire [30] :

$$H = \sum_i H_i \quad (2.6)$$

avec

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + u_i(r_i) + v_i(r_i) \quad (2.7)$$

On a

$$u_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (2.8)$$

est l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux k .
 \vec{R}_k^0 est la position fixe des noyaux k .

$$v_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.9)$$

est le potentiel de Hartree.

L'équation (2.7) s'écrit :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r), \quad (2.10)$$

où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons [30].

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des

énergies de tous les électrons [31].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_n(\vec{r}_n). \quad (2.11)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (2.12)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (2.13)$$

La méthode de Hartree ne fournit en général pas de bons résultats car elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Ce défaut est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

2.2.3 L'approximation de *Hartree - Fock*

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [30–32].

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Le système d'équations (2.14) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à des bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile [30].

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ comme la variable principale et d'écrire toute autre grandeur en fonction d'elle. Cette théorie est basée sur un principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de *Kohn-Sham* [33], ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule nommées les équations de *Kohn-Sham* [33], la résolution de ces équations conduit normalement à l'énergie, $E(\rho)$, et la densité, $\rho(r)$, de l'état fondamental. La fonctionnelle $E(\rho)$ contient une contribution non classique, nommée l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à ρ qui représente le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\rho)$.

2.3.1 L'approche de *Thomas-Fermi*

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue de :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. Leur interaction coulombienne.
3. Leur interaction avec noyaux.
4. L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

2.3.2 Théorème de *Hohenberg-Kohn*

La DFT est basée sur les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* [34]. Considérons un système de N électrons enfermés dans une boîte, ces électrons sont en mouvement sous l'influence d'un potentiel extérieur $v(r)$, de plus ce système est non dégénéré.

Le premier théorème de *Hohenberg-Kohn* [34,35] constate que si on connaît la densité (ρ) le potentiel $v(r)$ sera déterminé à une constante additive près. La démonstration de ce théorème s'effectue avec l'absurde (*reductio-absurdum*). Supposons qu'il existe un autre potentiel $V(r) \neq V(r) + \text{const}$ qui conduit à la même densité (ρ). Cela veut dire qu'on a deux fonctions d'état fondamentaux ψ et ψ' qui correspondent aux potentiels $v(r)$ et $v'(r)$, par conséquent on aura deux hamiltoniens H et H' avec deux énergies d'états fondamentaux E_0 et E'_0 .

En utilisant les unités atomiques l'hamiltonien s'écrit :

$$H = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (2.15)$$

où : T est l'énergie cinétique, V_{ee} est le potentiel de répulsion électron-électron.

$$\begin{cases} T = \sum_{i=1}^N (-\frac{1}{2} \nabla_i^2) \\ V = \sum_{i=1}^N v(r_i) \end{cases} \quad (2.16)$$

A partir du principe variationnel de *Rayleigh-Ritz* [35] on a :

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (2.17)$$

de la même façon on a :

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H' | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(r) [v'(r) - v(r)] dr \end{aligned} \quad (2.18)$$

l'addition de (2.17 et 2.18) conduit à la contradiction : $E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0$.

On conclure que la densité détermine le potentiel extérieur, et par conséquent l'hamiltonien et toute autre propriété du système.

Si on écrit l'énergie totale sous la forme :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r) + F_{HK}[\rho] \quad (2.19)$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est la somme de l'énergie cinétique et les énergies de répulsion entre les électrons.

Le deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn* constate que pour toute autre densité arbitraire $\tilde{\rho}$, si $\tilde{\rho} \geq 0$ et $N = \int \tilde{\rho} dr$ on a :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.20)$$

La preuve est basée sur le principe variationnel, pour toute fonction arbitraire $\tilde{\rho}$:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\rho} | H | \tilde{\rho} \rangle &= \int \tilde{\rho} v(r) dr + F[\tilde{\rho}] \\ &= E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] \end{aligned} \quad (2.21)$$

L'égalité (c'est-à-dire =) est vérifiée seulement pour le vrai état fondamental. La variation de l'énergie totale pour un nombre constant d'électrons N :

$$\delta \{ E_v[\rho] - \mu [\rho(r) dr - N] \} = 0 \quad (2.22)$$

Conduit à l'équation d'Euler :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.23)$$

où : μ est le potentiel chimique.

La fonctionnelle F_{HK} ainsi introduite, dépend d'une densité associée à l'état fondamental d'un hamiltonien qui contient un potentiel extérieur local, cela veut dire que F_{HK} dépend du potentiel. Pour éliminer cette dépendance et trouver une fonctionnelle $F[\rho]$ universelle (indépendante du potentiel), *Levy et Lieb* [35] ont proposé la méthode

de la recherche restreinte (constrained search). Une fonctionnelle universelle est définie comme étant la somme des énergies cinétique et l'énergie de répulsion.

$$F[\rho] = \min_{\varphi \rightarrow \rho} \langle \varphi | T + V_e | \varphi \rangle \quad (2.24)$$

L'énergie de l'état fondamental peut être obtenue en suivant les deux étapes.

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\psi} \left\langle \psi \left| T + V + \sum_{i=1}^N v(r_i) \right| \psi \right\rangle \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi} \left\langle \psi \left| T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N v(r_i) \right| \psi \right\rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min \left[\langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle + \int v(r) \rho(r) dr \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.25)$$

En utilisant la définition de $F[\rho]$, l'équation (2.25) peut être écrite aussi comme suit :

$$\begin{aligned} E_0 &= \min \left\{ F[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \right\} \\ &= \min E[\rho] \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \quad (2.27)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle puisqu'elle ne dépend pas du potentiel extérieur, la méthode de recherche restreinte peut traiter aussi les systèmes dégénérés, si on a une dégénérescence, seulement l'ensemble des fonctions correspondant à ρ est sélectionné. Dans le cas où $\rho(r)$ dépend de v_{ext} on a :

$$F[\rho] = F_{HK}[\rho] \quad (2.28)$$

2.3.3 Les équations de *Kohn-Sham*

En principe l'énergie de l'état fondamental peut être trouvée à partir de l'équation d'*Euler* :

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} + v(r) = \mu \quad (2.29)$$

Mais on ne connaît pas la forme exacte de la fonctionnelle $F[\rho]$.

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.30)$$

Kohn et Sham [33] ont écrit la densité électronique comme une somme des densités à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la résolution auto-compatible (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type *Schrödinger*, encore appelées équations de *Kohn-Sham* qui sont données par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.31)$$

où :

$V_H(r)$: est le potentiel de *Hartree-Fock*.

$V_{xc}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation.

$V_{ion}(r)$: est le potentiel ionique qui est une fonction locale réelle de r .

L'énergie s'écrit en fonction des orbitales de *Kohn-Sham* ψ_i sous la forme :

$$\begin{aligned} E[\psi_i] = & 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \\ & + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R_I] \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\text{avec : } \rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i^2(r)|$$

Les équations de *Kohn-Sham* sont probablement les plus importantes de la DFT à travers lesquelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l'étude d'un système d'électrons indépendants baignant dans un potentiel effectif, qui contient toutes les interactions possibles entre les électrons [35].

2.3.4 Le potentiel d'échange et de corrélation

Si le potentiel d'échange et de corrélation est connu la DFT donne des résultats exacts, mais l'expression exacte de ce potentiel reste toujours inconnue, et on utilise

seulement des expressions approchées. Beaucoup d'efforts ont été déployés dans la recherche de l'expression de ce terme, et plusieurs formes approchées ont été proposées. Les approximations les plus commodes sont LDA [33,36] (Local Density Approximation) ou LSDA (Local Spin Density Approximation), et le gradient généralisé de la densité GGA [37] (Generalized Gradient Approximation).

L'approximation LDA

Le mot « locale » peut être utilisé dans plusieurs sens, dans ce cas le mot « locale » indique que la fonctionnelle $F[\rho]$ dépend seulement de r à travers la densité ρ c'est-à-dire que cette fonctionnelle s'écrit encore $F[\rho(r)]$ [23]. Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (2.33)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est une fonction locale de la densité, cette énergie est celle d'un gaz électronique homogène et uniforme.

Pour les systèmes de spin polarisé, la densité se décompose en deux parties ρ_\uparrow et ρ_\downarrow , et par conséquent l'énergie E_{xc} sera écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (2.34)$$

donc le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme :

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \rho(r) \quad (2.35)$$

Il existe plusieurs paramétrisations pour l'énergie et la plus utilisée est celle de *Perdew et al* [36]. De plus cette énergie peut être décomposée en deux termes, le terme d'échange et le terme de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.36)$$

L'approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation *LDA* donne des résultats acceptables dans de nombreux cas (pas dans tous les cas). Les difficultés rencontrées avec *LDA*, nécessitent la recherche d'autres

approximations. La nouvelle approximation existante est celle du gradient généralisé *GGA* [37]. Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr^3 f([\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}]) \quad (2.37)$$

Il existe plusieurs formes pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation, la plus utilisée est celle de *Perdew-Burke-Ernzerhof* [37].

Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Le potentiel de Becke et Johnson modifié TB-mBJ est une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par Becke et Johnson en 2006 [38]. Il a été publié en 2009 par Tran et Blaha [39], et l'ont nommé mBJ «modified Becke Johnson Potentiel» et est appelé aussi le potentiel «TB : Tran-Blaha», qui a été implémenté dans le code Wien2k.

Tran et Blaha [39] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) «The optimized effective potentiel (OEP)» [40]. Ils ont observé que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats, Tran et Plaha ont introduit une simple modification du potentiel d'échange de Becke Roussel «BJ» $v_{x,\sigma}^{BR}$ (qui est créé par trou d'échange) [41], dans cette modification le seule term sélectionné exact est le potentiel d'échange (v_x). D'après les résultats obtenus par Tran et Blaha, le potentiel mBJ est un bon accord avec d'autres approches, mais le calcul est plus couteux (à cause de leur grande auto-cohérence) cela dit il est efficace dans les calculs de la bande interdite.

Le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) [38] proposé par Tran et Blaha prend la forme suivante :

Sachant le potentiel de Becke et Johnson est donné par :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

où $\rho_\sigma(r)$ est la densité électronique dépendant du spin, $t_\sigma(r)$ est la densité d'énergie cinétique des particules de spin σ , et V^{BR} est le potentiel de Becke-Roussel. Le c signifie :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{V_{cell}} \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2}$$

et les valeurs des paramètres α et β ont été fixé en expérimentant avec un grand nombre de solides et V_{cell} est le volume de cellule unitaire

2.3.5 Procédure de résolution des équations de Kohn- Sham

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (SCF) illustré par l'organigramme de la figure (1.1). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn- Sham, à cette étape, on calcul la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^n + \alpha \rho_{out}^n. \quad (2.38)$$

i : représente la $i^{ème}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

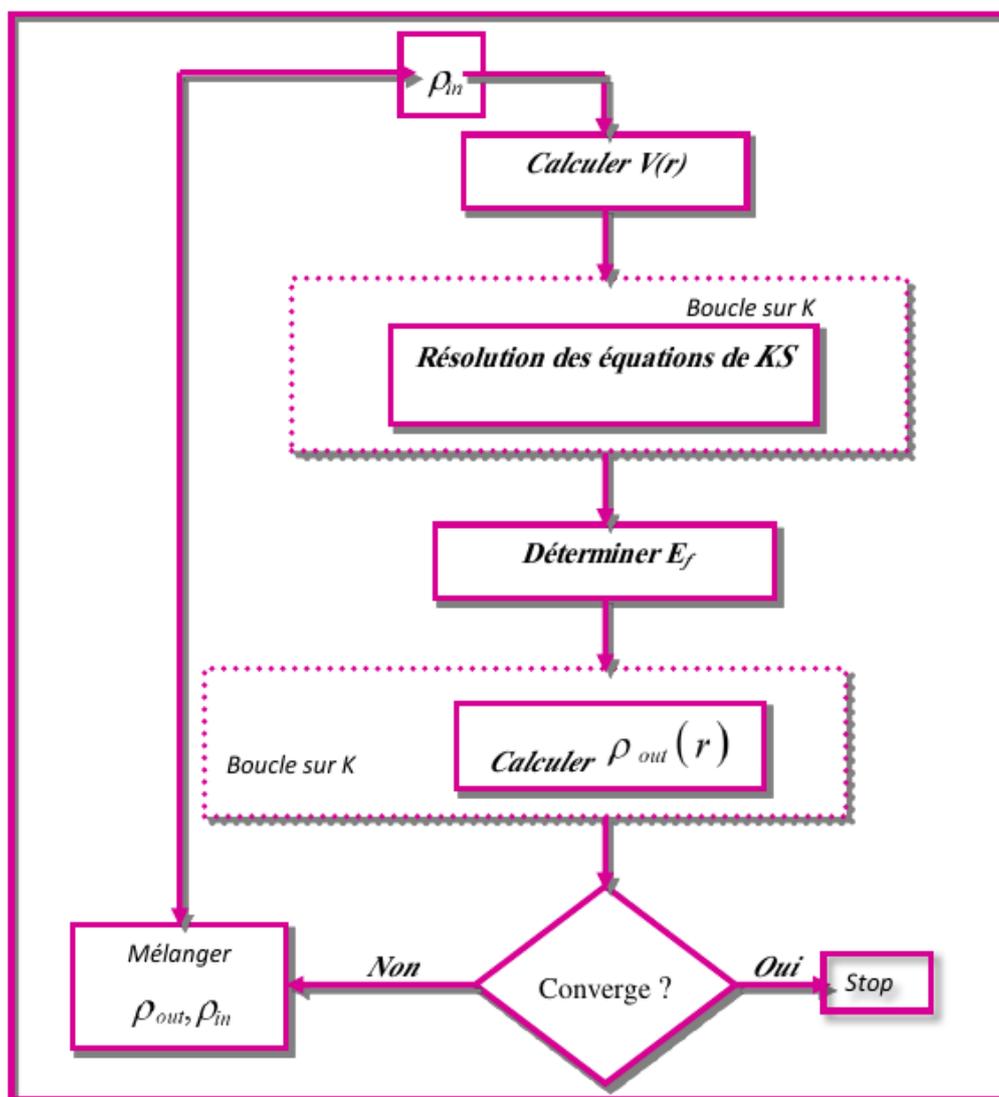


FIGURE 2.1: Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de Kohn-Sham.

2.4 La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT : Density functional perturbation theory) est l'une des méthodes les plus populaires de calcul ab initio de la dynamique des réseaux [42]. Cependant, l'applicabilité de la méthode va au-delà de l'étude des propriétés vibratoires. La réponse linéaire fournit une manière analytique de calcul la seconde dérivée de l'énergie totale par rapport à une perturbation donnée. Selon la nature de cette perturbation, un certain nombre de propriétés peuvent être calculées,

par exemple une perturbation en positions ioniques donne la matrice dynamique et les phonons, une perturbation dans le champ magnétique et la réponse est RMN, une perturbation dans les vecteurs unitaires de la maille et la réponse est les constantes élastiques, une perturbation dans un champ électrique et la réponse est diélectrique [43],... etc.

Le formalisme de la DFPT est à bien des égards, très similaire à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), elle-même. La DFT indique que l'énergie totale est la fonction de la densité des électrons; on peut donc résoudre les équations de la DFT en minimisant l'énergie totale. De même, le problème du DFPT peut être résolu en minimisant la perturbation de second ordre dans l'énergie totale, ce qui donne les changements de premier ordre dans la densité, les fonctions d'ondes et le potentiel [44, 45]. La DFPT est une extension de la DFT incluant une perturbation [46], car les modifications de la densité électronique et du potentiel suit à un déplacement arbitraire infiniment petit des atomes sont obtenus grâce à la théorie des perturbations appliquée à partir de cet état fondamental.

En général, le schéma de Kohn-Sham auto-cohérent utilise pour calculer la réponse linéaire des électrons. Les étapes de base se déroulent comme suit : soit $V_{ext}^{(0)}$ est le potentiel externe non perturbé et $V_{ext}^{(1)}$ est la perturbation de premier ordre, à laquelle le système répond par est un changement de la densité électronique de sa distribution non perturbée est $\rho^{(0)}$ supposée connue à $(\rho^{(0)} + \rho^{(1)})$ [47]. A partir de l'équation (2.38) on peut voir que le potentiel de KS changera en conséquence de la densité, et ainsi de suite jusqu'à l'auto-cohérent [47].

$$V_{KS} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.39)$$

On présente ici les expressions nécessaires dans cette théorie. Explicitement, les termes de perturbation doivent être calculés à partir de l'ensemble d'équations suivant [47] :

$$\varepsilon_i^{KS} = \langle \Psi_i^{(0)} | V_{KS}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.40)$$

$$V_{KS}^{(o)}(r) = V_{KS}^{(\rho^{(0)}, V_{ext}^{(0)}(r))}(r) \quad (2.41)$$

La réponse du potentiel s'exprime par :

$$V_{KS}^{(1)}(r) = V_{ext}^{(1)}(r) + V_H^{(\rho^1)}(r) + \frac{\partial V_{\rho}^{xc}}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho^{(0)}} \rho^{(1)}(r) \quad (2.42)$$

$$\Delta V_{KS}(r) = \Delta V_{ext}(r) + \int \frac{\Delta \rho(r')}{|r-r'|} + \Delta \rho(r) \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho^{(0)}} \quad (2.43)$$

Où $V_{ext}(r)$ est le potentiel d'interaction électron-noyau et $E_{xc}(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La réponse de la densité des électrons $\rho^{(1)}(r) = \Delta \rho = \frac{\partial \rho}{\partial R_J}$ est donnée par l'équation suivante [47] :

$$\Delta \rho(r) = \sum_i \Psi_i^{*(0)}(r) \Psi_i^{*(1)}(r) + \Psi_i^{*(1)}(r) \Psi_i^{*(0)}(r) \quad (2.44)$$

D'après la théorie des perturbations au premier ordre, la variation des orbitales de Kohn-Sham est donnée par [48] :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{KS}^{(0)}(r) - \varepsilon_i^{(0)}\right) |\Psi_i^{(1)}(r)\rangle = -(V_{KS}^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)}) |\Psi_i^{(0)}(r)\rangle \quad (2.45)$$

Il existe différentes méthodes de calculs des propriétés physiques des matériaux pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode du pseudo potentiel que nous avons utilisé dans cette thèse sont l'une des méthodes les plus précises.

3.1 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen [49], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [50,51], donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

3.1.1 Approximation muffin-tin

Dans cette approximation le cristal est divisé en deux régions, dans chaque région le potentiel est représenté d'une façon différente. Une région sphérique où le potentiel possède la symétrie sphérique, et une région interstitielle où le potentiel est pris comme constant. Cette approximation donne un outil efficace et simple au même temps, car la

résolution de l'équation de Schrödinger se fait dans la région sphérique en coordonnées sphériques, et dans la région interstitielle l'équation admet des ondes planes comme solution, avec une condition aux limites pour assurer la continuité des fonctions d'ondes en traversant la surface sphérique.

3.1.2 Méthode des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par *Bloch*.

$$\psi_k(r) = U_k(r)exp(ikr) \quad (3.1)$$

Le choix d'utilisation d'une base d'ondes planes pour les fonctions d'ondes présente de nombreux avantages :

- L'utilisation dans le calcul des éléments de matrice de l'Hamiltonien.
- L'utilisation des transformées de Fourier rapide permettent de passer rapidement de l'espace réel à l'espace réciproque et vice-versa.
- Les ondes planes forment un ensemble complet et orthonormal indépendantes des positions atomiques [52].

Pour le calcul de la relation de la dispersion $E_n(K)$ on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. Ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [53]

3.1.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented plane wave method), a été proposée par Slater en 1937 [54, 55], en utilisant le potentiel muffin-tin.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (3.2)$$

Elle est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-Tin(MT) (figure 3.1) [56] est donc de diviser l'espace en deux régions :

- 1- une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.
- 2- une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

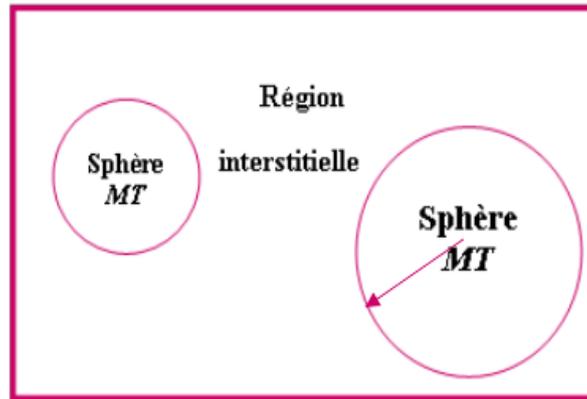


FIGURE 3.1: Potentiel "Muffin-Tin".

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G \exp i(G + K)r, & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_a \end{cases} \quad (3.3)$$

où : Ω est le volume de la maille unitaire,

C_G et A_{lm} sont les coefficients de développement,

r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible,

G est le vecteur de l'espace réciproque,

$U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{dr^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = 0 \quad (3.4)$$

avec V la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères.

3.1.4 La méthode LAPW

Cette méthode consiste à exprimer les fonctions de base à l'intérieur des sphères comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées \dot{U}_l par rapport à l'énergie

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp [i(K+G)]r & \in I \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & \in S \end{cases} \quad (3.5)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_\ell}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_\ell(\varepsilon, r) = 0 \quad (3.6)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (3.7)$$

Les coefficients $B_{\ell m}$ sont déterminés de la même manière que celle utilisée pour obtenir les coefficients $A_{\ell m}$. A l'intérieur des sphères les fonctions *LAPW* décrivent l'état du système mieux que les fonctions *APW*. Dans le cas où E_ℓ diffère un petit peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, et on peut écrire :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (3.8)$$

Mais avec cette procédure on perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode *APW* les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ et respectivement.

La linéarisation

Les énergies de linéarisation E_ℓ jouent un rôle très important dans la méthode *LAPW*, lorsque E_ℓ est égale à l'énergie de la bande considérée *LAPW* se réduit à *APW*, le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème, et les calculs vont échouer. Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_\ell(r) Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_\ell(r) Y_{lm}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire ℓ .

Si cette condition n'est pas satisfaite il y aura un composant des états de cœur étendus et contenus dans les fonctions d'ondes des états de valence, donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base *LAPW* et les états du cœur, et il apparaît ce qu'on appelle la bande fantôme (Ghost-band) dans le spectre de l'énergie. La meilleure solution à ce problème est d'utiliser un développement en orbitales locales, mais cette solution n'est pas disponible dans tous les codes. Une autre solution consiste à augmenter les rayons des sphères muffin-tin.

3.2 Méthode de calcul à base de pseudo potentiel

L'approche par pseudo-potentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques. Il s'agit d'un couplage d'onde plane et de PP, moyennant l'utilisation de la technique de transformée de Fourier. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle est extrêmement précise et rapide pour la modélisation des matériaux. Dans la méthode PP, les forces agissantes sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées lorsque la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs méthodes ont été élaborées dans ce cadre et intégrés dans des codes telles que CASTEP [57], SIESTA [58], ABINIT [13], VASP [59] ("Vienna Ab initio Simulation Package").

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé son efficacité ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$. L'égalité $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les noeuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [60], voir la figure ci-dessous :

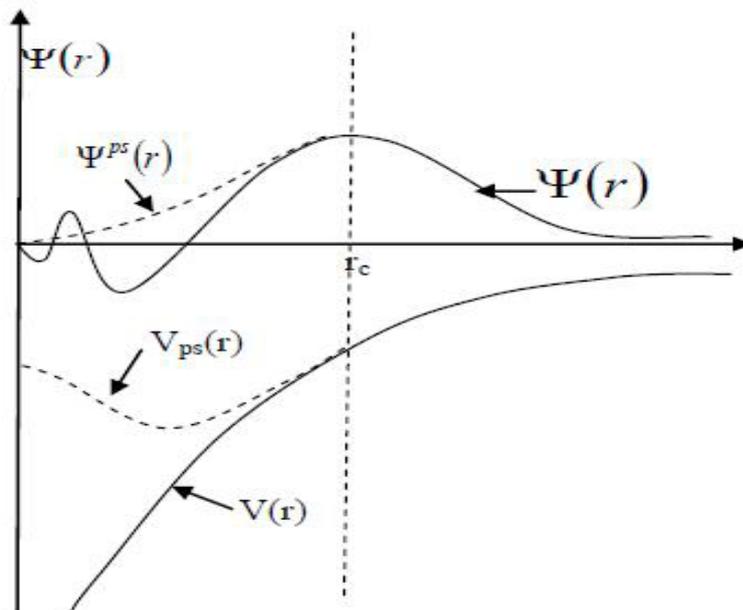


FIGURE 3.2: Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues), pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [61]. L'interaction entre les électrons

de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [60]. Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [61]. La figure (3.2) montre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

3.2.1 Pseudo potentiels à norme conservée

L'efficacité du pseudopotentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudopotentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudofonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1980 Hamann, Schluter et Chaing (H-S-C) [62] ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudopotentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudopotentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison

ce type de pseudopotentiel est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudopotentiel de grande qualité.

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo-fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudopotentiel est construit de telle sorte qu'il soit égale au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

La méthode de Troullier-Martins

La méthode de Troullier-Martins [63] consiste à paramétriser des pseudopotentiels à norme conservées, cette méthode est beaucoup plus simple malgré qu'elle impose des contraintes supplémentaires. Les pseudo fonctions, pour chaque moment orbital, ont la forme suivante :

$$\begin{cases} \phi_l^{ps}(r) = r^{l+1}e^{p(r)} \text{ pour } r \leq r_c^l \\ \phi_l^{ps}(r) = \phi_{nl}(r) \text{ pour } r \geq r_c^l \end{cases} \quad (3.9)$$

Avec :

$$P(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12} \quad (3.10)$$

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

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

$$\int_{r < r_c^l} (\phi_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c^l} (\phi_{nl}(r))^2 dr \quad (3.11)$$

- la continuité de pseudo fonction d'onde et ses quatre premier dérivées à $r = r_c$:

$$p(r_c^l) = Ln \left[\frac{p(r_c^l)}{r_c^{l+1}} \right] \quad (3.12)$$

$$p'(r_c^l) = \frac{p'(r_c^l)}{p(r_c^l)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (3.13)$$

$$p''(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2} (V_{eff}(r_c^l) - \varepsilon_{nl}) - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p'(r_c^l) - [p'(r_c^l)]^2 \quad (3.14)$$

$$p^{(3)}(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2} V'_{effe}(r_c^l) + \frac{2(l+1)}{(r_c^l)^2} p'(r_c^l) - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p''(r_c^l) - 2p'(r_c^l)p''(r_c^l) \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}
 P^4(r_c^l) = & \frac{2m}{\hbar^2} V_{eff}''(r_c^l) - \frac{4(l+1)}{(r_c^l)^3} P'(r_c^l) + \frac{4(l+1)}{r_c^l} P''(r_c^l) \\
 & - \frac{2(l+1)}{r_c^l} P'(r_c^l) P^3(r_c^l) - 2[P''(r_c^l)]^2 - 2P'(r_c^l) P^3(r_c^l)
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

– la courbure nulle du pseudofonction écranté à l'origine ($r = 0$) :

$$C_2^2 + C_4(2l + 5) = 0 \tag{3.17}$$

4.1 Détails de calcul

La procédure de calcul choisie dans cette thèse est basée sur l'utilisation de deux méthodes FP-LAPW et PP, la première méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [12] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de LiBeX (X = As, Sb et Bi). Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation modifiée du gradient généralisé PBEsol [64] et le Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ [65] ont été utilisés.

Dans cette méthode, l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons RMT ; et une région interstitielle située entre les sphères. Dans ce calcul les états Li ($2s^1$), Be ($2s^2$), As ($3d^{10} 4s^2 4p^3$), Sb ($5s^2 4d^{10} 5p^3$) et Bi ($6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$) sont traités comme des électrons de valence. Les rayons de la sphère MT sont choisis de telle sorte qu'aucune charge ne sorte en dehors de la sphère MT, et ils sont (en Bohr) (Li : 1.7, Be : 1.7 et As : 2.0), (Li : 1.6, Be : 1.5 et Sb : 1.8), (Li : 1.6, Be : 1.5 et Bi : 1.7). Les fonctions de base sont étendues jusqu'à $R_{MT}K_{MAX} = 10$ pour la structure de type Cu₂Sb (P_4/nmm) et 9 pour Ni₂In ($P6_3/mmc$), LiGaGe ($P6_3mc$), MgSrSi ($Pnma$) et α -cubique (α -AgMgAs).

L'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée par la méthode du tétraèdre [66] et après avoir effectué des tests de convergence, nous avons utilisé une maille de $9 \times 9 \times 5$ pour Cu_2Sb , $8 \times 8 \times 8$ pour $\alpha\text{-AgMgAs}$, $13 \times 13 \times 5$ pour Ni_2In , $6 \times 11 \times 6$ pour MgSrSi et $9 \times 9 \times 5$ pour LiGaGe afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques. Les spectres optiques calculés dépendent fortement de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, l'utilisation des grandes mailles sont nécessaires dans leur évaluation, nous prenons une maille de $19 \times 19 \times 10$ pour Cu_2Sb et LiGaGe , $20 \times 20 \times 9$ pour Ni_2In et en fin $13 \times 23 \times 12$ pour MgSrSi , les résultats sont obtenus avec une convergence de 10^{-4} Ry .

Pour étudier les propriétés élastiques on a utilisé la méthode PP et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [67] implémenté dans le code ABINIT [13] dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [42] et le pseudo-potential choisi est à norme conservée de Troulier-Martins [63]. Pour l'intégration dans la zone de Brillouin nous avons utilisé la méthode des points spéciaux de Monkhorst et Pack [68] et avec l'énergie de coupure de 60 Ry.

Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [69], ils ont utilisés le modèle quasi-harmonique de Debye. La méthode de calcul utilisée dans GIBBS est bien décrite dans la référence [69].

4.2 Propriétés structurales et les transitions de phases

Les matériaux LiBeX ($X = \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) sont des semiconducteurs de la famille $A^I B^{II} C^V$ (Nowotny-Juza) [1,2]. LiBeAs est synthétisé et structurellement caractérisé par Tiburtius et Schuster [7], il se cristallise à la pression nulle dans la structure tétragonale de type Cu_2Sb de groupe d'espace ($P4/nmm$). LiBeSb se cristallise dans la structure hexagonale LiGaGe de groupe d'espace ($P6_3mc$) [8]. En fin LiBeBi devrait théoriquement être instable [11]. Depuis lors, aucun travail expérimental n'a été signalé sur ces composés.

Pour mener les calculs des propriétés physiques de ces matériaux, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux va-

leurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. Nous avons choisi, dans le cadre de cette thèse, de considérer cette dernière valeur, ce qui permet une cohérence interne des calculs.

De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Dans ce chapitre nous avons étudiés la stabilité structurale de ces composés ainsi que la prédiction des transitions de phase possibles, en considérant cinq structures candidates. Par conséquent, l'énergie totale est calculée pour différentes valeurs du volume de ces composés dans la structure tétragonale Cu_2Sb , cubique $\alpha - AgMgAs$, hexagonale Ni_2In , orthorhombique $MgSrSi$ et hexagonale de type $LiGaGe$. La variation de l'énergie avec le rapport c/a pour les phases tétragonale et hexagonale ainsi que le rapport b/a pour les structures orthorhombiques sont pris en compte. Les coordonnées atomiques internes pour les phases Cu_2Sb , $MgSrSi$ et $LiGaGe$ sont déterminées en minimisant les forces. l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ajustée à l'équation de Murnaghan [70] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left(V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right) + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (4.1)$$

avec

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-\frac{1}{B'}} \quad (4.2)$$

Et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (4.3)$$

B' est la dérivée première de B par rapport à la pression.

Les variations de l'énergie en fonction du volume pour les différentes structures sont indiquées dans la figure 4.1.

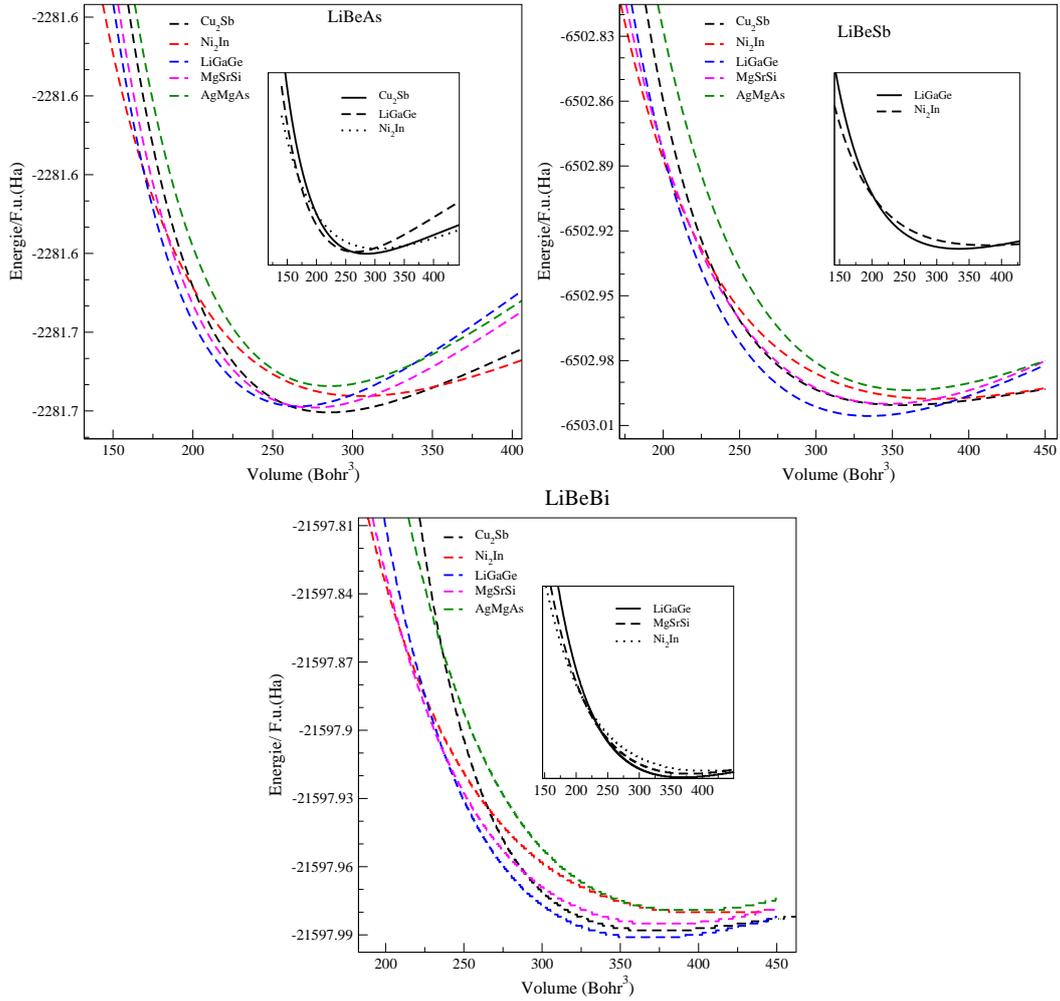


FIGURE 4.1: Energie en fonction du volume pour la phase $P4/nmm$, la phase $Pnma$, la phase $AgMgAs$, la phase $P6_3/mmc$ et la phase $P6_3mc$ de $LiBeX$ ($As = As, Sb$ et Bi).

A partir de nos résultats qui sont représentés dans cette figure nous pouvons déduire sans aucune doute que pour $LiBeAs$ et $LiBeSb$, les structures observées expérimentalement c'est-à-dire Cu_2Sb et $LiGaGe$ sont respectivement les plus stables. Alors que pour le $LiBeBi$, la structure stable prévue est celle du $LiGaGe$. De plus, ils montrent qu'il existe des courbes ayant une tangente commune indiquant l'existence d'une transition de phase entre les structures correspondantes sous l'effet de la pression.

Pour plus de clarté nous avons tracé dans la figure 4.2 l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases candidates du $LiBeX$ ($As = As, Sb$ et Bi) et la figure 4.3 le volume en fonction de la pression dans leurs structures possibles dans le but de déterminer les pressions de transitions des phases possibles.

4.2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET LES TRANSITIONS DE PHASES

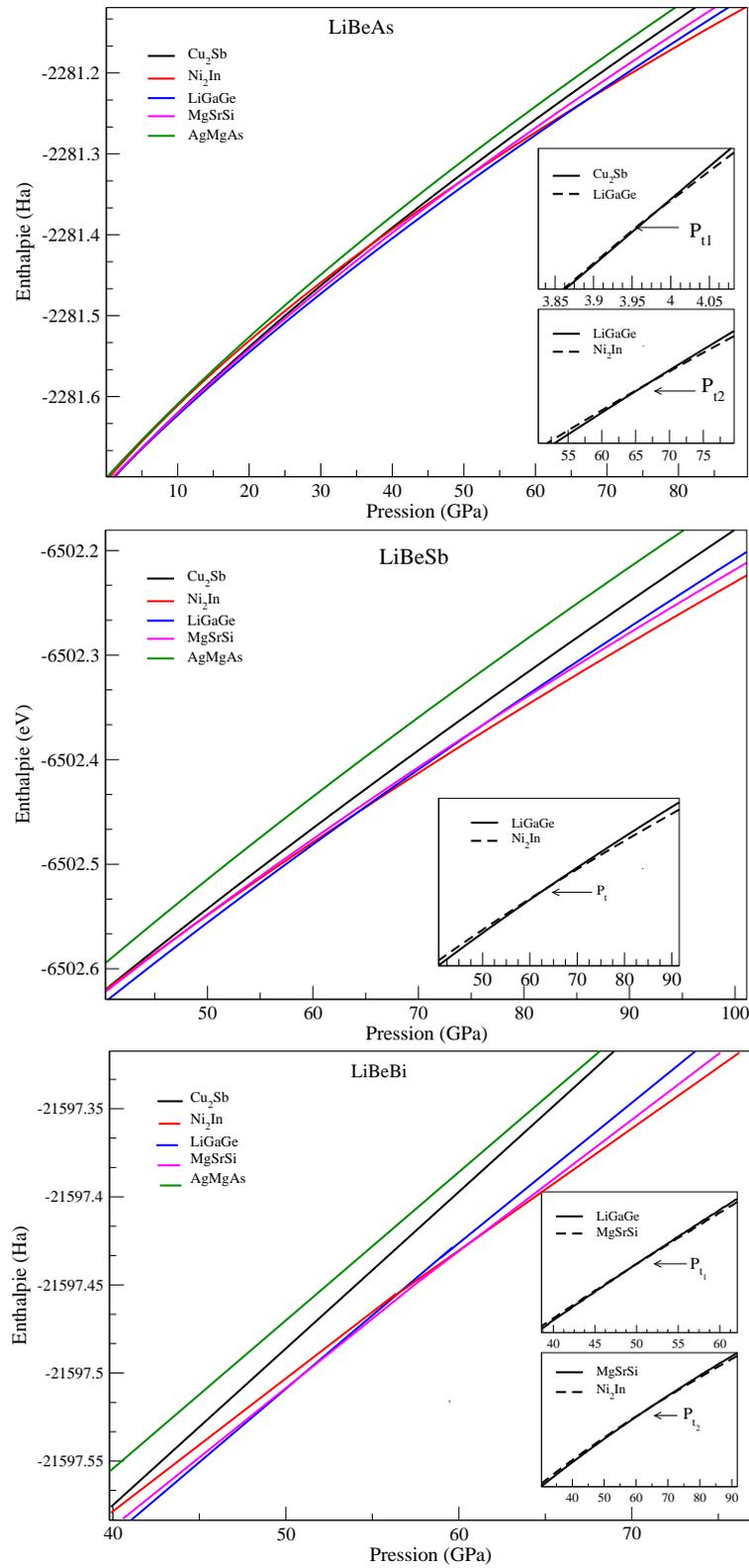


FIGURE 4.2: Enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases candidates du LiBeX ($\text{As} = \text{As}$, Sb et Bi).

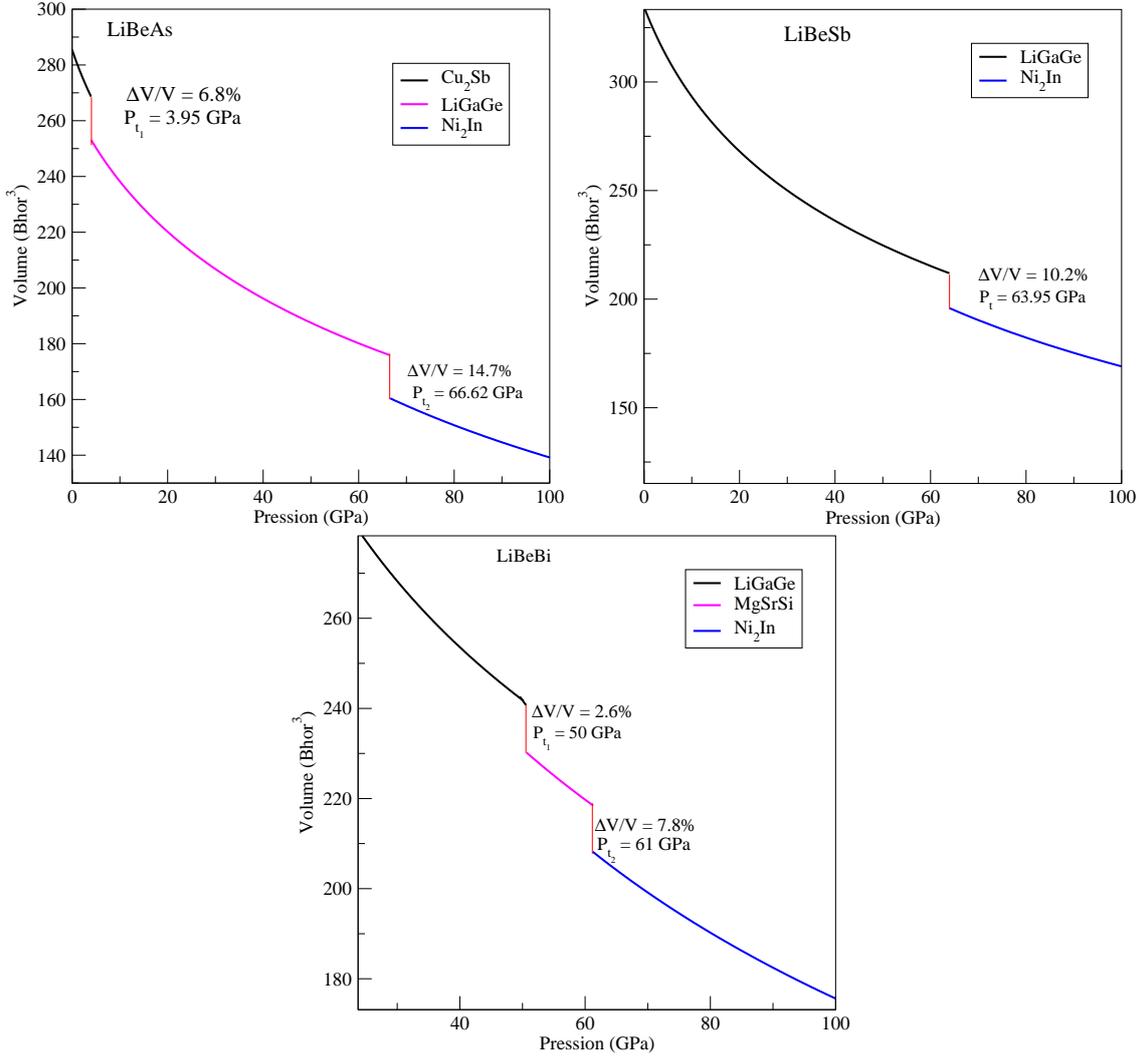


FIGURE 4.3: Volume en fonction de la pression pour LiBeX (As = As, Sb et Bi) dans leurs structures possibles.

Alors les résultats montrent clairement que :

✓ LiBeAs subit deux transitions de phase du premier ordre, à la pression 3.95 GPa il y a une transition de phase de la phase Cu_2Sb à la phase polaire LiGaGe avec une diminution du volume de 6.8% et de LiGaGe à Ni_2In à la pression 66.62 GPa avec une diminution relative du volume de 14.7%.

✓ LiBeSb se transforme de la phase polaire LiGaGe à la phase non polaire Ni_2In à la pression 63.95 GPa avec une diminution du volume de 10.2%.

✓ LiBeBi subit deux transitions de phase structurales, à la pression 50 GPa de la

phase polaire LiGaGe à la phase antipolaire MgSrSi avec une diminution du volume de 2.6%, puis de la structure MgSrSi à la phase non polaire Ni₂In à la pression 61 GPa avec une diminution du volume de 7.8%.

Les paramètres structuraux obtenus par l'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume avec l'équation d'état de Murnaghan [70] sont présentés dans le tableau 4.1 avec les positions des atomes de Li et de X. Les données expérimentales et calculées disponibles sont aussi ajoutées au tableau pour comparaison. Nos résultats obtenus avec l'approximation PBEsol sont en bon accord avec ceux qui sont mesurés et les paramètres internes sont très proches de ceux observés pour les trois matériaux, le paramètre a diffère de 0,8% (0,4%) et c diffère de 1,1% (0,6%) des valeurs expérimentaux pour LiBeAs [7] (LiBeSb) [7] dans sa structure Cu₂Sb (LiGaGe).

TABLE 4.1: Les paramètres structuraux des composés LiBeAs, LiBeSb. et LiBeBi dans les différentes phases possibles.

			a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'	x_{Li}	z_{Li}	x_{Be}	z_{Be}	$x_{x(As,Sb,Bi)}$	$z_{x(As,Sb,Bi)}$	
LiBeAs	Cu ₂ Sb	Cal.	3.71		6.14	55.15	4.25		0.645				0.2214	
		Expt.	3.74 ¹		6.21 ¹				0.647 ¹				0.2217 ¹	
	LiGaGe	Cal.	3.86		6.24	72.9	3.65				0.260			0.664
		Autres	4.09 ²		6.64 ²						0.265 ²			0.647 ²
	Ni ₂ In	Cal.	3.75		7.30	37.56	3.32							
		Autres	3.75 ²		7.26 ²									
LiBeSb	LiGaGe	Cal.	4.13		6.69	58.94	3.85				0.349			0.732
		Expt.	4.15 ³		6.73 ³						0.341 ³			0.732 ³
		Autres	4.09 ²		6.65 ²						0.350 ²			0.733 ²
	Ni ₂ In	Cal.	4.14 ⁴		6.68 ⁴						0.352 ⁴			0.737 ⁴
		Cal.	4.08		7.67	28.87	3.85							
		Autres	4.06 ²		7.64 ²									
LiBeBi	LiGaGe	Cal.	4.25		6.92	52.04	3.57				0.260			0.640
		Autres	4.18 ²		6.81 ²						0.262 ²			0.643 ²
	MgSrSi	Cal.	7.12	4.19	7.47	41.35	3.45	0.014	0.692	0.135	0.074	0.265		0.403
		Autres	7.03 ²	4.13 ²	7.35 ²			0.015 ²	0.697 ²	0.138 ²	0.077 ²	0.267 ²		0.401 ²
	Ni ₂ In	Cal.	4.20		7.91	26.10	3.84							
		Autres	4.14 ²		7.78 ²									

¹ Ref. [7] ² Ref. [9] ³ Ref. [8] ⁴ Ref. [15]

4.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semiconducteurs proviennent du calcul de la structure de bande et de la densité des états électroniques qui ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou on dit gap d'énergie.

Nos calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans la section précédente et en se basant sur les approximations PBEsol et mBJ. Les courbes de structures de bandes avec les densités d'états correspondantes obtenues sont illustrées sur les figures 4.4-4.6 :

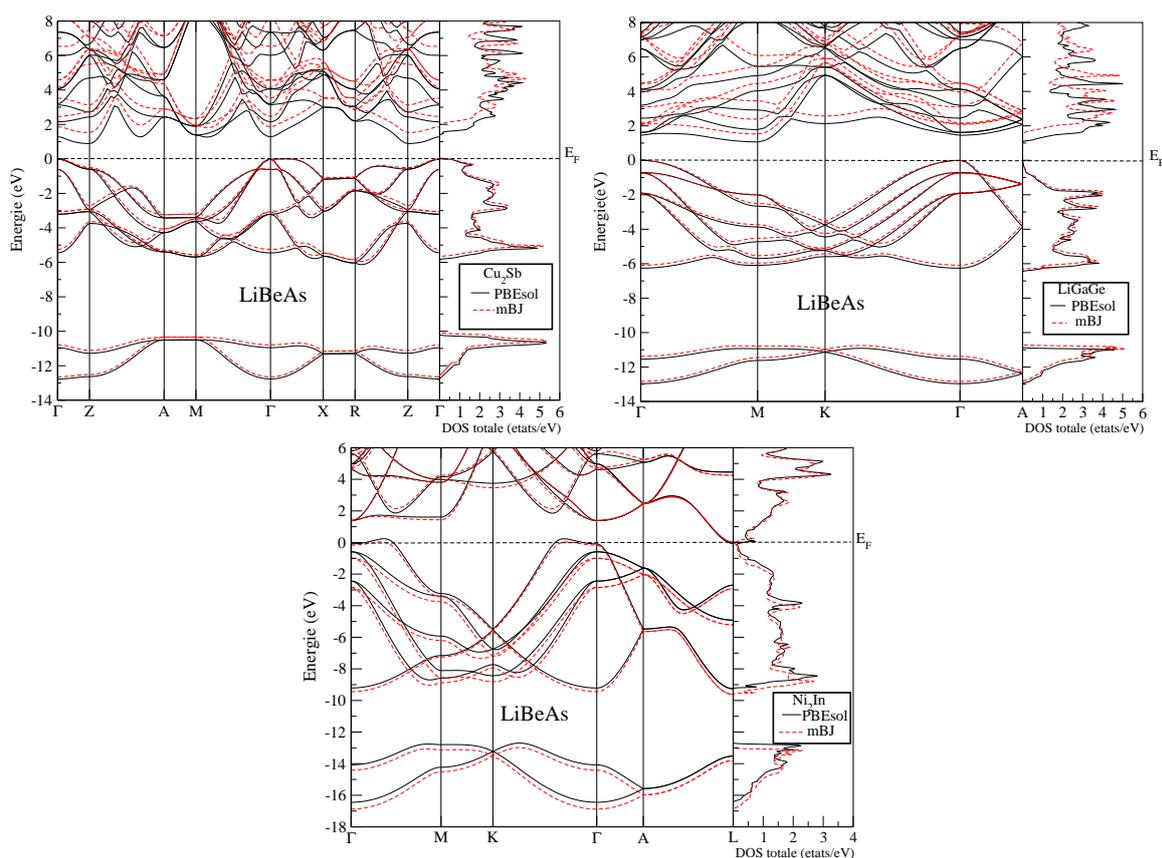


FIGURE 4.4: La structure de bandes et la densité d'états totales de LiBeAs dans ses phases : Cu₂Sb, LiGaGe et Ni₂In.

4.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

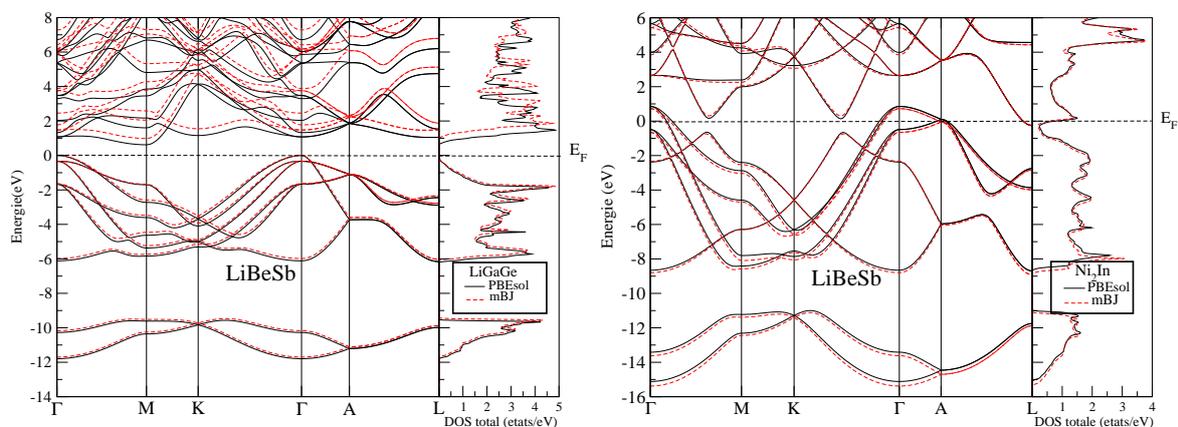


FIGURE 4.5: La structure de bandes et la densité d'états totales de LiBeSb dans ses phases : LiGaGe et Ni₂In.

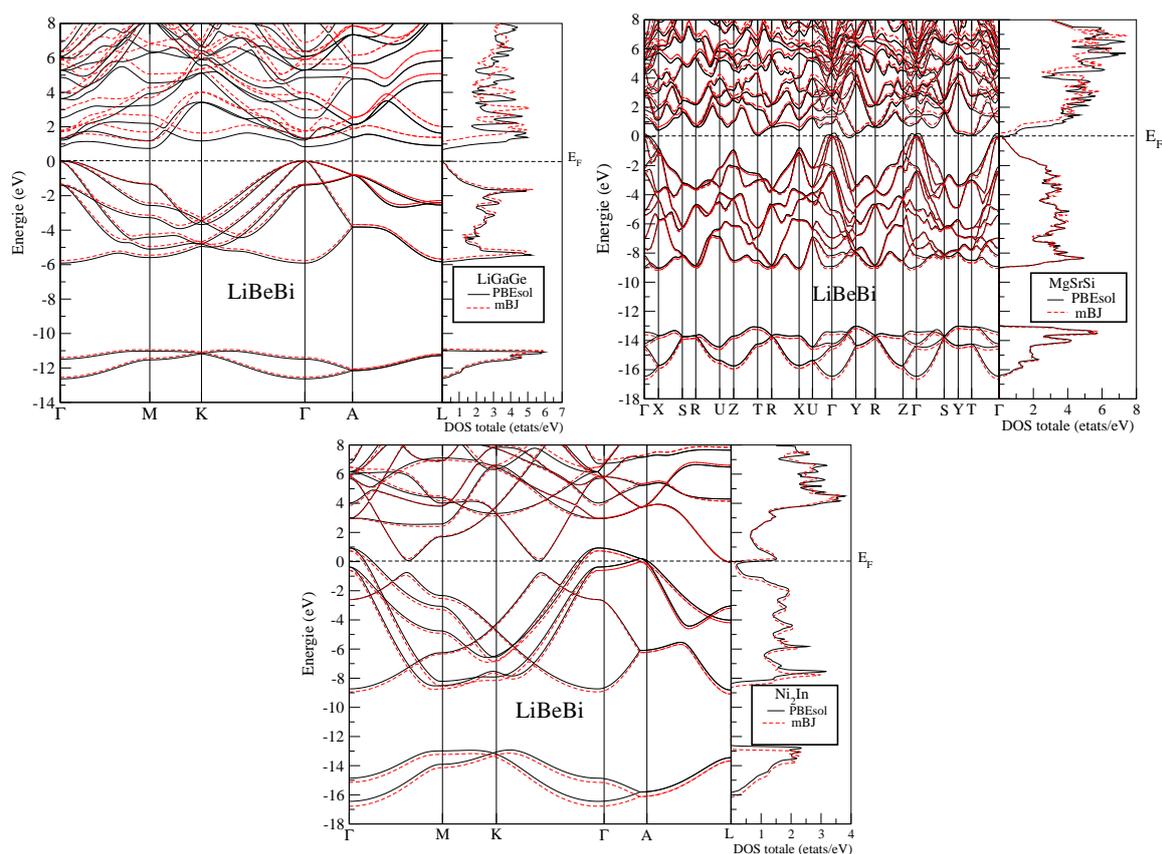


FIGURE 4.6: La structure de bandes et la densité d'états totales de LiBeBi dans ses phases : LiGaGe, MgSrSi et Ni₂In.

A partir de ces courbes (figure 4.4, figure 4.5 et figure 4.6) nous pouvons remarquer que LiBeX sont des semiconducteurs indirects dans leurs phases stables avec les deux approximations PBEsol et mBJ. Le maximum de la bande de valence est au point Γ pour les trois composés, tandis que le minimum de la bande de conduction est au point Z pour LiBeAs dans la phase Cu₂Sb et au point M pour LiBeSb et LiBeBi dans la phase LiGaGe. Pour les autres phases nous voyons que la phase LiGaGe du matériau LiBeAs est un semiconducteur indirect ($E_g^{\Gamma-M}$) et la phase Ni₂In est métallique pour les trois matériaux LiBeAs, LiBeSb et LiBeBi avec les deux approximations PBEsol et mBJ. En fin on a LiBeBi dans la phase MgSrSi est métallique avec l'approximation PBEsol, mais semiconducteur avec un petit gap d'énergie indirect ($E_g^{\Gamma-\Delta}$) avec mBJ.

Pour plus de détails nous avons récapitulé les résultats obtenus dans le tableau 4.2 :

TABLE 4.2: Gaps énergétiques en (eV) pour les structures semiconducteurs de LiBeX (X=As, Sb and Bi).

	Cu ₂ Sb		LiBeAs			LiBeSb			LiGaGe		LiBeBi		MgSrSi	
	PBEsol	mBJ	PBEsol	mBJ	Autres	PBEsol	mBJ	Autres	PBEsol	mBJ	Autres	mBJ	Autres	
$E_{\Gamma-Z}$	0.90	1.54												
$E_{\Gamma-\Gamma}$	1.30	1.87	1.45	2.08		1.07	1.47		0.84	1.32		1.40		
$E_{\Gamma-M}$	1.40	1.96	1.06	1.52	1.71 ¹	0.62	0.98	0.85 ² , 1.48 ³ 1.13 ¹	0.74	1.14	0.45 ¹			
$E_{\Gamma-K}$			2.13	2.56		1.15	1.54		1.18	1.66				
$E_{\Gamma-A}$			2.07	2.71		1.86	2.23		1.38	1.91				
$E_{\Gamma-\Delta}$												0.32	0.39 ²	
$E_{\Gamma-T}$												0.48		
$E_{\Gamma-X}$												0.62		

¹ Ref. [9] ² Ref. [15] ³ Ref. [15] Utilisé HSE06 functional.

A partir du tableau 4.2 qui donne les gaps énergétiques obtenus et ceux disponibles dans la littérature en (eV) pour les structures semiconducteurs de LiBeX (X = As, Sb and Bi), nos gaps énergétiques obtenus à l'aide du PBEsol ont une nature similaire à ceux rapportés dans la référence [9] pour la phase LiGaGe, mais ils sont plus faibles en valeur, sauf pour le LiBeBi qui est plus élevé. L'approximation mBJ donne des valeurs plus élevées que le PBEsol mais conserve la nature des gaps. Il convient d'ajouter qu'avec le potentiel mBJ, le plus petit gap direct est inférieur à 2.1 eV dans les matériaux étudiés et pour toutes les structures semiconducteurs.

4.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

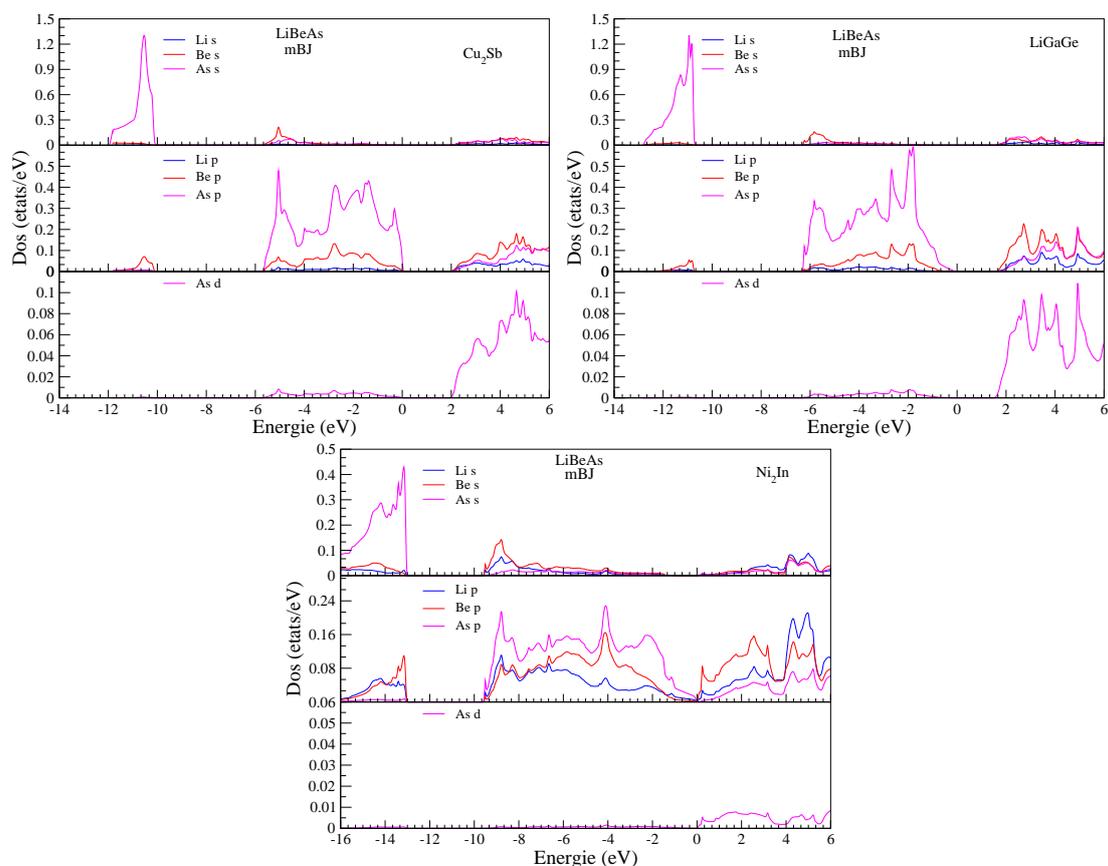


FIGURE 4.7: Les densités d'états partielles de LiBeAs dans ses phases : Cu_2Sb , LiGaGe et Ni_2In .

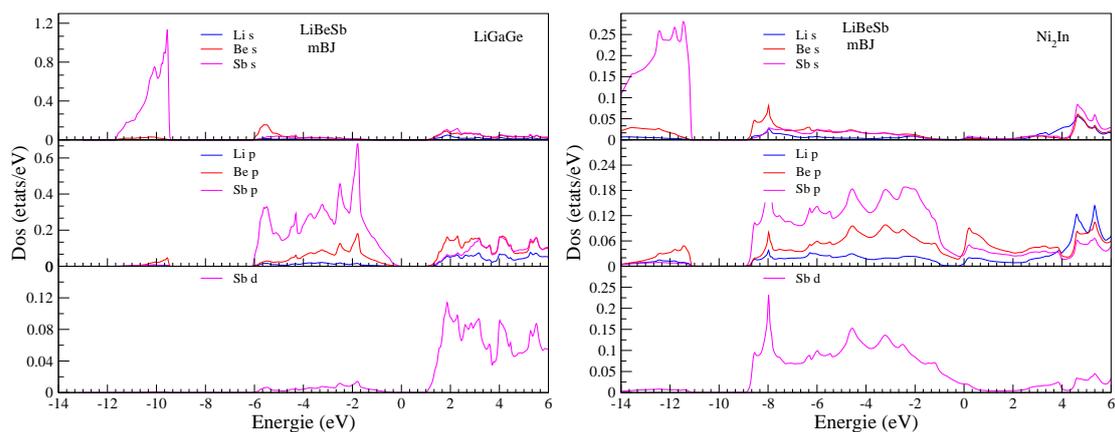


FIGURE 4.8: Les densités d'états partielles de LiBeSb dans ses phases : LiGaGe et Ni_2In .

4.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

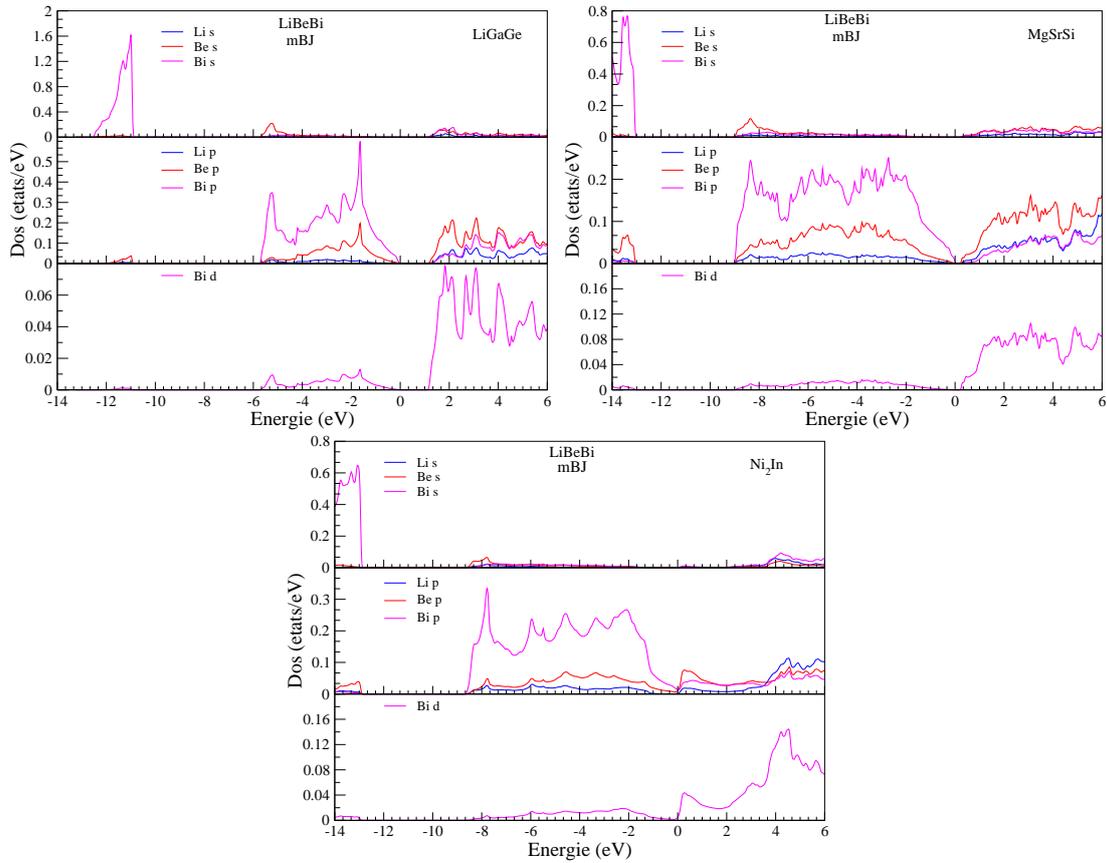


FIGURE 4.9: Les densités d'états partielles de LiBeBi dans ses phases : LiGaGe, MgSrSi et Ni₂In.

les figures 4.7-4.9 représentent les densités d'états partielles qui sont déduites des densités d'états totales, projetées sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d) à l'aide de l'approximation mBJ, qui ont une tendance similaire à celles obtenues avec le PBEsol. Elles montrent que les bandes d'énergies de LiBeX dans toutes leurs phases sont décomposées en trois régions, la première région des plus basses énergies est dominée par les états *s* de l'atome X, la deuxième région ; les hautes bandes de valence sont dominées essentiellement par les états *p* des atomes Be et X avec une petite contribution des états *s* de l'atome Be et les plus hautes bandes de valence sont dominées par les états *p* de l'atome X, la dernière région qui contient les bandes de conduction, est un mélange des états *p* et *d* de tous les atomes, avec une contribution majoritaire des états *d* de l'atome X.

La prédiction du variation des gaps d'énergie en fonction de la pression donnée dans

figure 4.10 est faite pour savoir s'il y a un changement de la nature du gap qui conduit à son tour à une autre transition de phase. A partir de la figure 4.10 on résume :

✓ Pour LiBeAs dans les deux phases semiconductrices à pression nulle et à pression finie, tous les gaps d'énergie diminuent en fonction de la pression, la même tendance se retrouve pour la variation des gaps avec la pression pour le LiBeSb mais il y a un changement de la nature de gap fondamental à 62 GPa; il devient direct au point Γ . Pour LiBeBi dans la structure de type LiGaGe, le gap direct $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E_g^{\Gamma-A}$ augmentent avec la pression puis commencent à diminuer au-delà de 20 GPa pour le premier et de 10 GPa pour le seconds. Cependant, les deux gaps indirects $E_g^{\Gamma-K}$ et $E_g^{\Gamma-M}$ diminuent avec la pression.

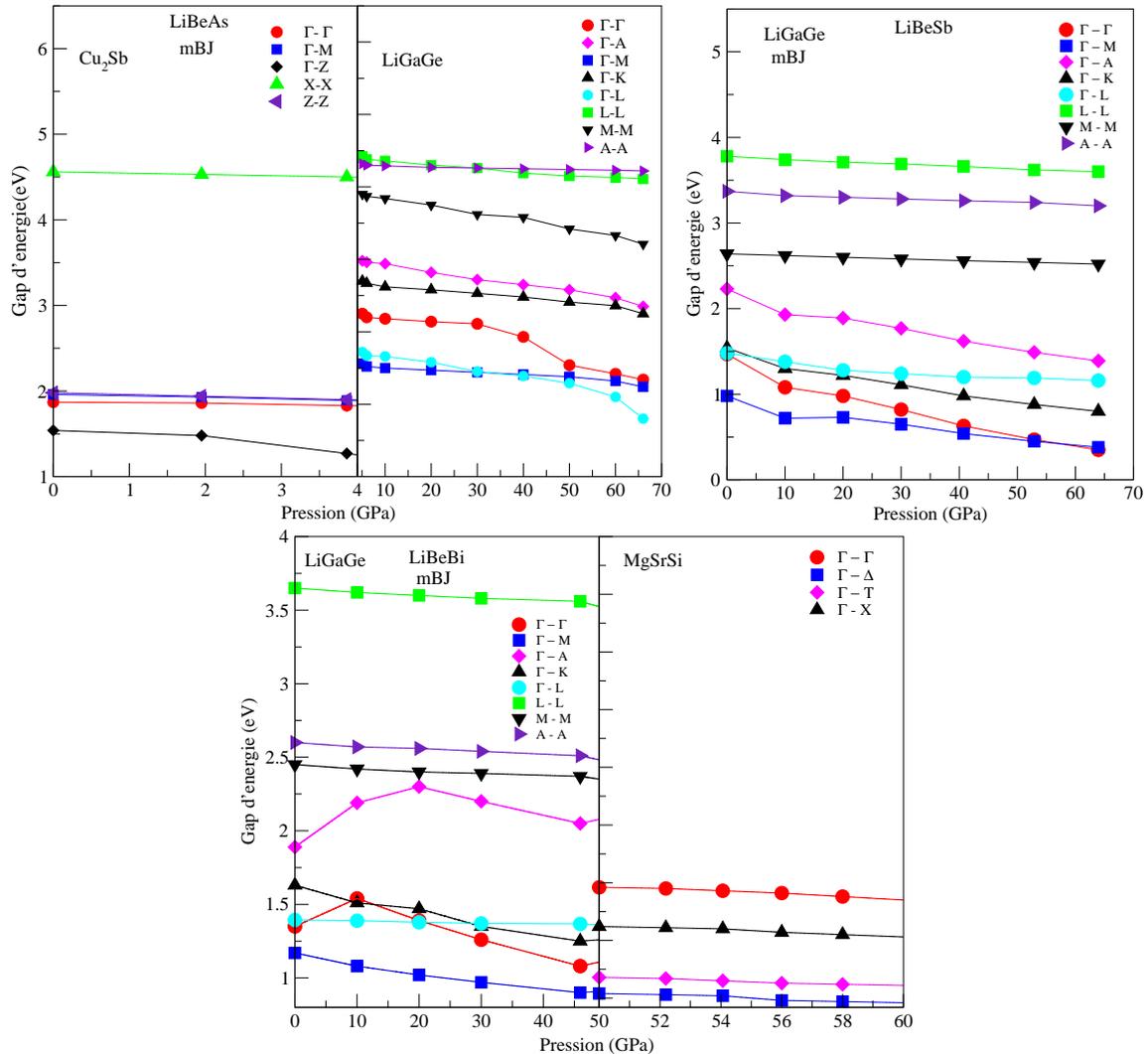


FIGURE 4.10: Dépendance du gap avec la pression de LiBeX dans leurs phases semiconductrices.

4.4 Propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux. Nous nous sommes intéressés à la détermination des permittivités diélectriques car ce sont aussi des paramètres importants pour les conceptions dans les applications en optique.

L'indice de réfraction complexe est donné par la relation :

$$n = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \quad (4.4)$$

où $n(\omega)$ représente la partie réelle de l'indice de réfraction et $k(\omega)$ le coefficient d'extinction où le coefficient d'atténuation. $n(\omega)$ et $k(\omega)$ peuvent être évalués par la partie réelle et par la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, en utilisant les relations suivantes :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

où la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont liées entre elle par les fameuses relation de Kramers-Kronig [71] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (4.7)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (4.8)$$

Les deux structures tétragonale et hexagonale possèdent deux composantes non nulle du tenseur diélectrique, une composante perpendiculaire à l'axe z parallèle au champ électrique notée ε^{zz} et deux composantes égales perpendiculaires à cet axe (ε^{xx} et ε^{yy}). Les propriétés optiques dans la structure orthorhombique (MgSrSi) sont caractérisées par trois composantes différentes non nulles. Les parties imaginaires et réelles des éléments

4.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

du tenseur diélectrique des composés LiBeX (X = As, Sb et Bi) dans leurs phases semiconductrices sont calculées en utilisant les deux approximations, ils ont la même évolution et la seule différence est qu'il y a un déplacement des pics et des structures vers des fréquences plus élevées dans les spectres obtenus avec le mBJ qui sont indiqués dans la figure 4.11 suivante :

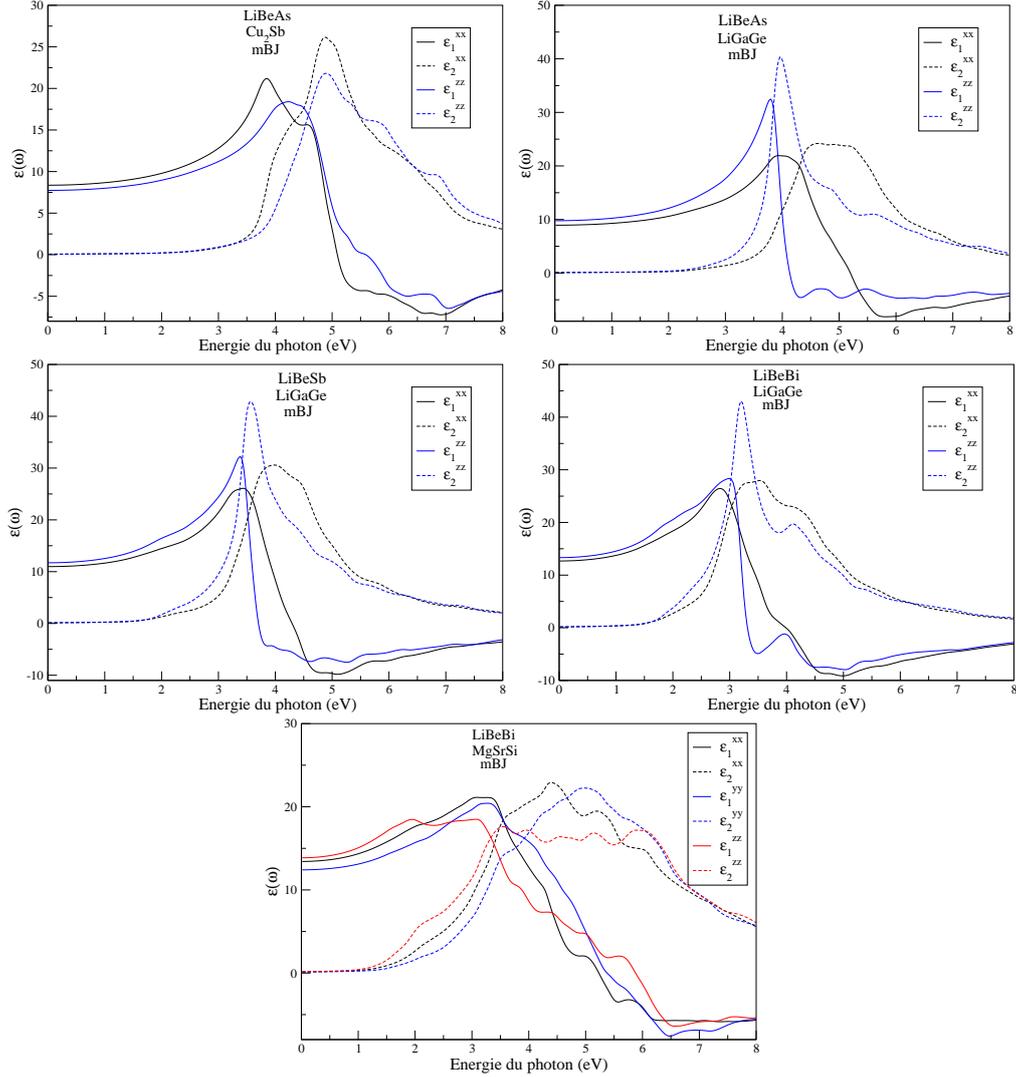


FIGURE 4.11: Les parties réelles et imaginaires du tenseur diélectrique de LiBeX (As, Sb et Bi) dans leurs phases semiconductrices.

Cette figure 4.11 qui représente les parties réelle et imaginaire du tenseur diélectrique de LiBeX montre que :

✓ Pour LiBeAs dans la phase Cu_2Sb la forme de ε_2 pour les deux polarisations est presque la même, les hauteurs des pics sont différentes et le maximum en ε_2^{xx} et ε_2^{zz} se

situé à 4,90 eV qui correspond presque à la limite supérieure du coefficient d'absorption. $\sqrt{\epsilon_2^{xx}}$ et ϵ_2^{zz} peut être différenciée dans une large gamme de fréquences de photons et cela est dû au fait que les transitions autorisées sont différentes pour ces deux polarisations.

$\sqrt{\epsilon_2^{xx}}$ et ϵ_2^{zz} augmentent à des taux différents dans des structures différentes pour chaque composé. ϵ_2^{zz} est un spectre de pic unique, son maximum est plus élevé en valeur que celui de ϵ_2^{xx} qui est large et se produit à une énergie plus faible, ce qui conduit au fait que l'absorption devient plus forte dans le régime visible.

$\sqrt{\epsilon_2^{xx}}$, ϵ_2^{yy} et ϵ_2^{zz} de la phase MgSrSi du matériau LiBeBi les hauteurs des pics sont presque la même pour les deux polarisations ϵ_2^{xx} et ϵ_2^{zz} ses maximums sont plus élevés en valeurs que celui de ϵ_2^{yy} .

Pour déterminer les transitions électroniques qui sont responsables des pics observés dans les spectres $\epsilon_2(\omega)$, le spectre $\epsilon_2(\omega)$ est décomposé en contribution individuelle de chaque transition électronique de la bande de valence occupée v_i vers la bande de conduction inoccupée c_j , c'est-à-dire la détermination de la contribution de chaque transition électronique autorisée $v_i \rightarrow c_j$ au spectre $\epsilon_2(\omega)$. Afin de déterminer quels sont les états électroniques des bandes v_i et c_j qui sont impliqués dans la transition $v_i \rightarrow c_j$, les énergies de transition électroniques $E_{ij}(k)$ ($E_{ij}(k) = E_{C_j}(k) - E_{V_i}(k)$) sont tracées le long des directions de haute symétrie de la Zone de Brillouin voir les figures 4.12-4.14).

4.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

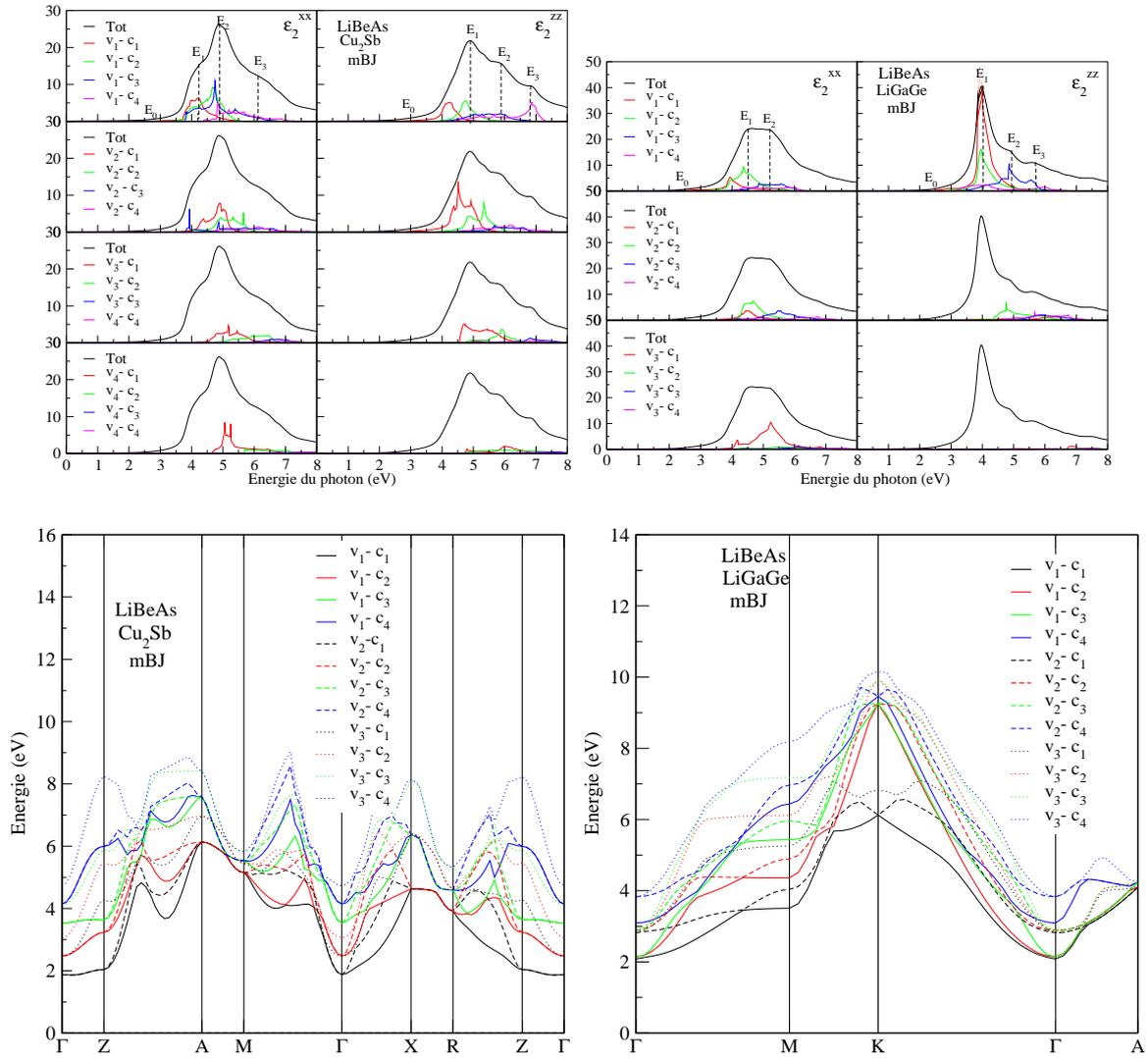


FIGURE 4.12: La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique et la structure de bande d'énergie de transition de LiBeAs dans les structures Cu₂Sb et LiGaGe.

4.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

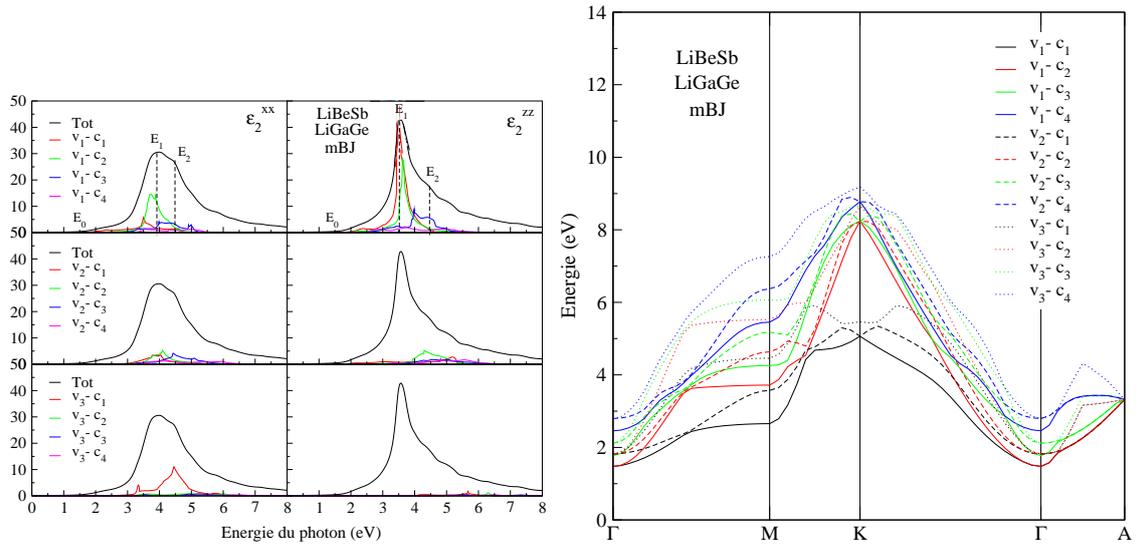


FIGURE 4.13: La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique et la structure de bande d'énergie de LiBeSb dans sa structure de type LiGaGe.

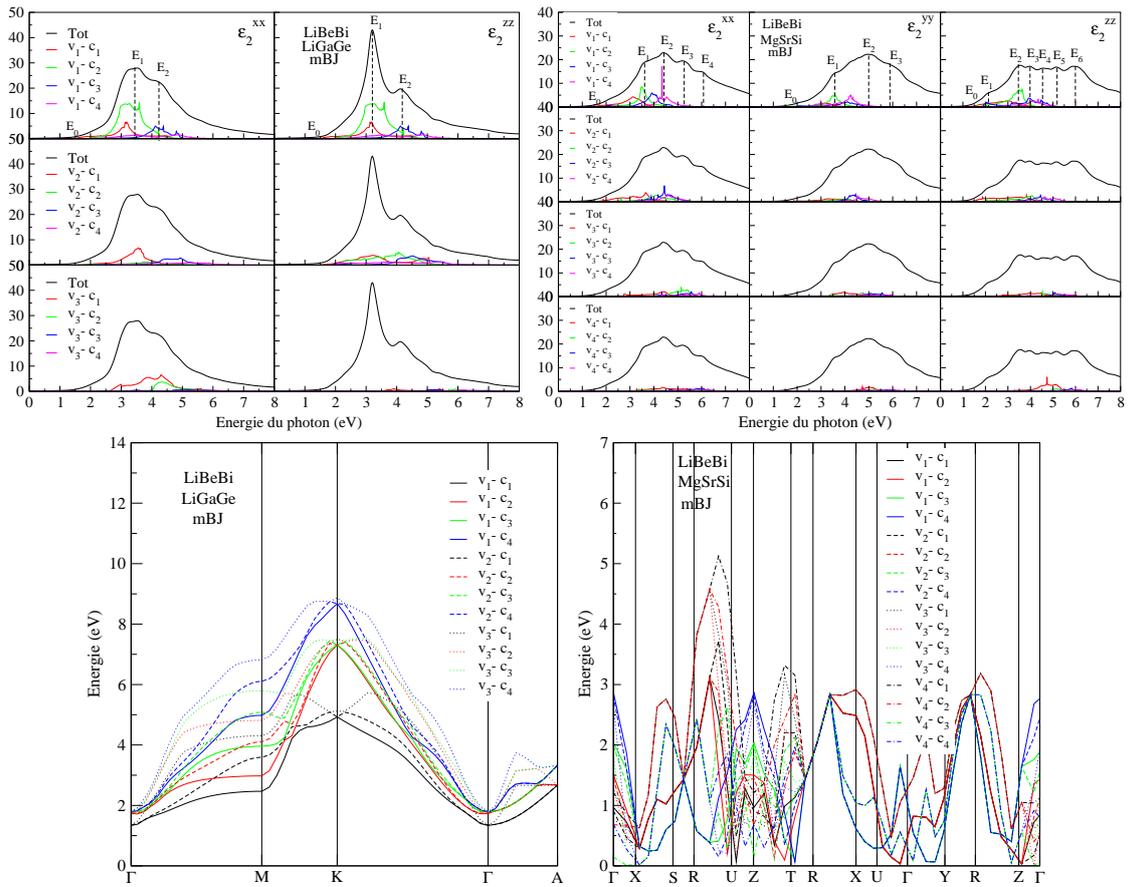


FIGURE 4.14: La décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique et la structure de bande d'énergie de LiBeBi dans sa structure de type LiGaGe et MgSrSi.

A partir de ces figures qui donnent la décomposition de la partie imaginaire du tenseur diélectrique et la structure de bande d'énergie de transition de LiBeX dans leurs phases semiconductrices on remarque que :

✓ Pour LiBeAs dans la phase Cu_2Sb , le seuil E_0 dans ε_2 se produit à 2.03 eV due au transition $v_1 \rightarrow c_1$ au point Γ . Dans l'intervalle d'énergie 3.34– 4.52 eV ε_2^{xx} montre un épaulement spectral originaire de la transition $v_1 \rightarrow c_1$, c_2 et c_3 et aussi de la transition $v_2 \rightarrow c_1$ suivant les lignes $Z - A$ et $M - \Gamma - X - R$. Le pic majeur dans les directions x et z est situé à 4.90 eV, il est dû aux transitions $v_1 \rightarrow c_2$, c_3 et $v_2 \rightarrow c_1$, c_2 le long des directions $Z - A$ et $M - \Gamma - X - R$.

Pour la structure LiGaGe, l'énergie de seuil E_0 pour les deux polarisations se produit à 2.06 eV et cela est dû à la transition interbande $v_1 \rightarrow c_1$ au centre de la zone de Brillouin, comme pour l'autre structure avec les spectres à pic unique, les transitions dominantes sont la bande de valence la plus élevée et les bandes de conduction les plus basses. Les principaux pics dans les directions x et z sont respectivement situés à 4.51 et 3.99 eV et ils sont dus aux transitions $v_1 \rightarrow c_2$ et $v_1 \rightarrow c_1$ suivant les lignes $M - K - \Gamma$ et $M - K - \Gamma - A$ respectivement.

Les positions des pics dans ε_2 avec les principales contributions des transitions interbandes pour chaque pic sont résumées dans les tableaux 4.3 et 4.4.

4.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

 TABLE 4.3: Les transitions optiques pour la phase $P4/nmm$ de LiBeAs.

	Position des pics (eV)		Transition	Region	Energie (eV)					
xx	E_0	2.03	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	1.86					
		4.23	$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(Z - A, M - \Gamma - X)$	4.20					
	E_1	4.23	$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(Z - A, M - \Gamma - X - R - Z)$	4.18					
			$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - Z - A, M - \Gamma - X, R - Z)$	4.10					
			$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(Z - A, M - \Gamma - X, R - Z)$	4.28					
			$(v_2 \rightarrow c_3)$	$(Z - A, \Gamma - X, R - Z)$	3.91					
			E_2	4.92	$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(Z - A, M - \Gamma - X, R - Z)$	4.85			
					$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(Z - A, M - \Gamma)$	4.78			
			E_3	6.12	$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(Z - A, M - \Gamma - X - R - Z)$	4.88			
					$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(Z - A, M - \Gamma - X)$	4.92			
					$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(Z - A, M - \Gamma - X - R - Z)$	4.89			
					$(v_3 \rightarrow c_1)$	$(Z - A, M - \Gamma - X - R)$	5.11			
					$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(Z - A - M - \Gamma - X - R - Z)$	6.09			
					$(v_2 \rightarrow c_3)$	$(Z - A - M - \Gamma - X - R - Z)$	6.12			
					$(v_3 \rightarrow c_2)$	$(Z - A - M, \Gamma - X - R - Z)$	6.18			
					zz	E_0	2.03	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	1.86
								$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(Z - A, M - \Gamma)$	4.74
						E_1	4.90	$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(Z - A, M - \Gamma - X)$	4.93
$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(Z - A, M - \Gamma - X, R - Z)$	4.84								
$(v_3 \rightarrow c_1)$	$(Z - A, \Gamma - X - R)$	4.71								
$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(Z - A - M - \Gamma - X - R)$	5.85								
E_2	5.85	$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(Z - A - M - \Gamma - X - R - Z - \Gamma)$	6.07						
		$(v_3 \rightarrow c_2)$	$(Z - A - M - \Gamma - X - R - Z)$	5.91						
		$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(Z - A - M - \Gamma)$	6.83						
		$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(Z - A - M - \Gamma - X)$	6.92						
E_3	6.89	$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(Z - A - M - \Gamma - X)$	6.92						
		$(v_3 \rightarrow c_3)$	$(Z - A - M - \Gamma - X)$	6.83						

 TABLE 4.4: Les transitions optiques pour la phase $P6_3mc$ de LiBeAs.

	Position des pics (eV)		Transition	Region	Energie (eV)
xx	E_0	2.06	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	2.06
		4.51	$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(M - K - \Gamma)$	4.46
	E_1	4.51	$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.48
			$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.45
			$(v_2 \rightarrow c_3)$	$\Gamma - M, K - \Gamma$	4.95
			$(v_3 \rightarrow c_1)$	$(\Gamma - M - K - \Gamma)$	5.15
zz	E_0	2.06	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	2.06
			$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(M - K - \Gamma - A)$	3.99
	E_1	3.99	$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma - A)$	3.96
			$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma - A)$	3.93
			$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.84
			$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - M - K - \Gamma)$	4.88
	E_2	4.93	$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.84
			$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - M - K - \Gamma)$	4.88
	E_3	5.69	$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(M - K - \Gamma)$	5.62
			$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	5.66

$\sqrt{\quad}$ Pour LiBeSb dans la phase LiGaGe, l'énergie de seuil E_0 pour les deux polarisations se situe à 1.48 eV et elle est due à la transition interbande $v_1 \rightarrow c_1$ au centre de la zone, le pic moyen se situe à 3.91 et 3.51 eV dans les directions x et z et il est dû à la transition $(v_1 \rightarrow c_1, c_2$ et $v_2 \rightarrow c_1)$, $(v_1 \rightarrow c_1, c_2, c_4)$ et suivant les lignes $M - K - \Gamma$, $\Gamma - M, K - \Gamma$, respectivement voir le tableau 4.5.

4.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

TABLE 4.5: Les transitions optiques pour la phase $P6_3mc$ de LiBeSb.

	Position des pics (eV)		Transition	Region	Energie (eV)
xx	E_0	1.48	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	1.48
	E_1	3.91	$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(M - K - \Gamma)$	3.91
			$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(M - K - \Gamma)$	3.88
	E_2	4.48	$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(M - K - \Gamma)$	3.88
			$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(M - K - \Gamma)$	4.45
			$(v_2 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.42
			$(v_3 \rightarrow c_1)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.42
zz	E_0	1.48	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	1.48
	E_1	3.51	$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(M - K - \Gamma)$	3.51
			$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	3.53
			$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	3.55
	E_2	4.46	$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.43
			$(v_2 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.48

✓ Pour LiBeBi dans la phase LiGaGe, l'énergie de seuil E_0 se situe à 1.11 eV et elle est causée par la transition interbande $v_1 \rightarrow c_1$ au centre de la zone. Le pic principal se situe à 3.35 et 3.20 eV dans les directions x et z et il est dû à la transition $(v_1 \rightarrow c_1, c_2$ et $v_2 \rightarrow c_1)$, $(v_1 \rightarrow c_1, c_2, c_3)$ et suivant les lignes $((M - K - \Gamma), (\Gamma - M, K - \Gamma))$, $(M - K - \Gamma)$ respectivement.

Pour la phase MgSrSi, l'énergie de seuil se situe à 0.91, 1.18 et 0.61 pour les polarisations x, y et z, elle est due à la transition interbande $v_1 \rightarrow c_1$, $v_1 \rightarrow c_2$ et $v_1 \rightarrow c_1$ suivant les directions $(T, U - Z - T)$, $(T - X, U, Z - T)$ et $(Z - U, Z - \Gamma)$ respectivement. Les principaux pics se situent à 4.36, 4.70 et 3.40 eV pour les directions x, y et z, ils sont dus aux transitions $(v_1 \rightarrow c_4, v_2 \rightarrow c_4)$, $(v_2 \rightarrow c_2, c_4)$ et $(v_1 \rightarrow c_4, v_2 \rightarrow c_4)$ suivant les lignes $(R - X, Y - R), ((R - X, Y - R), (R - U))$ et $(T - R - X, Y - R - Z)$ respectivement. Il convient d'ajouter que la valeur la plus faible du seuil énergétique du LiBeBi dans la structure du LiGaGe par rapport aux autres composés, indique que l'absorption commence à une énergie plus faible dans ce composé (voir les tableaux 4.6 et 4.7)

4.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

TABLE 4.6: Les transitions optiques pour la phase $P6_3mc$ de LiBeBi.

	Position des pics (eV)		Transition	Region	Energie (eV)
<i>xx</i>	E_0	1.11	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	1.45
			$(v_3 \rightarrow c_1)$	(Γ)	1.45
	E_1	3.35	$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(M - K - \Gamma)$	3.28
			$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(M - K - \Gamma)$	3.31
			$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	3.38
	E_2	4.07	$(v_2 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.10
			$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.09
$(v_3 \rightarrow c_1)$			$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.05	
<i>zz</i>	E_0	1.09	$(v_1 \rightarrow c_1)$	(Γ)	1.45
	E_1	3.20	$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(M - K - \Gamma)$	3.20
			$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(M - K - \Gamma)$	3.30
			$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma - A)$	3.18
	E_2	4.02	$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.02
			$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - M, K - \Gamma)$	4.02

TABLE 4.7: Les transitions optiques pour la phase $MgSrSi$ de LiBeBi.

	Position des pics (eV)		Transition	Region	Energie (eV)
<i>xx</i>	E_0	0.91	$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(\Gamma, U - Z - T)$	0.93
	E_1	3.46	$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(T - R - X, Y - R - Z)$	3.46
	E_2	4.36	$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R)$	4.36
			$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R)$	4.31
	E_3	5.16	$(v_3 \rightarrow c_2)$	$(R - U)$	5.20
	E_4	5.87	$(v_3 \rightarrow c_3)$	$(R - U)$	5.74
			$(v_3 \rightarrow c_4)$	$(R - U)$	5.92
<i>yy</i>	E_0	1.18	$(v_1 \rightarrow c_2)$	$(\Gamma - X, U, Z - T)$	1.18
	E_1	3.55	$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R - Z)$	3.55
	E_2	4.70	$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R)$	4.80
			$(v_2 \rightarrow c_2)$	$(R - U)$	4.73
	E_3	4.90	$(v_3 \rightarrow c_3)$	$(R - U)$	4.90
<i>zz</i>	E_0	0.61	$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(Z - U, Z - \Gamma)$	0.71
	E_1	2.08	$(v_1 \rightarrow c_1)$	$(R - U)$	2.08
			$(v_1 \rightarrow c_3)$	$(R - U, R - X - U)$	2.08
			$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(R - U)$	1.99
	E_2	3.40	$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(T - R - X, Y - R - Z)$	3.45
			$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(T - R - X, Y - R - Z)$	3.40
	E_3	3.92	$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R - Z)$	3.97
			$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R - Z)$	3.88
			$(v_3 \rightarrow c_1)$	$(R - U, R - X - U)$	3.92
	E_4	4.49	$(v_1 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R)$	4.45
			$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R)$	4.40
			$(v_2 \rightarrow c_1)$	$(R - U)$	4.44
	E_5	4.93	$(v_2 \rightarrow c_4)$	$(R - X, Y - R)$	4.93
			$(v_3 \rightarrow c_3)$	$(R - U)$	4.91
			$(v_3 \rightarrow c_4)$	$(R - U)$	4.89
	E_6	5.10	$(v_3 \rightarrow c_3)$	$(R - U)$	5.12
			$(v_3 \rightarrow c_4)$	$(R - U)$	5.18

Les parties réelles de la fonction diélectrique ε_1 caractérisent la dispersion du rayonnement incident lorsqu'il traverse un milieu. Les caractéristiques de ε_1 dans les différentes polarisations et pour les composés étudiés sont une augmentation dans la région visible atteignant un maximum puis une forte diminution avec des taux différents pour les différentes composantes au-delà desquels il devient négatif.

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des critères essentiels pour l'évaluation d'une éventuelle application d'un matériau dans un dispositif photo-électronique. Il ca-

caractérise la fraction d'énergie perdue par le rayonnement incident par unité de longueur lorsqu'il traverse un milieu. Il peut être calculé à partir de la fonction diélectrique via l'expression suivante [72] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega[\{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2\}^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{c} \quad (4.9)$$

La figure 4.15 montre les spectres des coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés LiBeX dans leurs phases semiconductrices. Pour chaque structure, les coefficients d'absorption croissent à des taux différents et leurs valeurs les plus élevées sont atteintes dans la région UV. Cependant, dans le domaine visible le coefficient d'absorption optique est très élevé pour LiBeSb et LiBeBi dans leurs phase LiGaGe que pour LiBeAs, mais LiBeBi est plus élevé par rapport aux autres à 3.1 eV il a la valeur de 137.67 et 105.81 $10^4 cm^{-1}$ pour $\alpha_{zz}(\omega)$ et $\alpha_{xx}(\omega)$ respectivement.

Nous concluons que LiBeSb et LiBeBi dans leurs structure LiGaGe sont des candidats prometteurs pour des applications photovoltaïques dans le domaine visible.

4.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

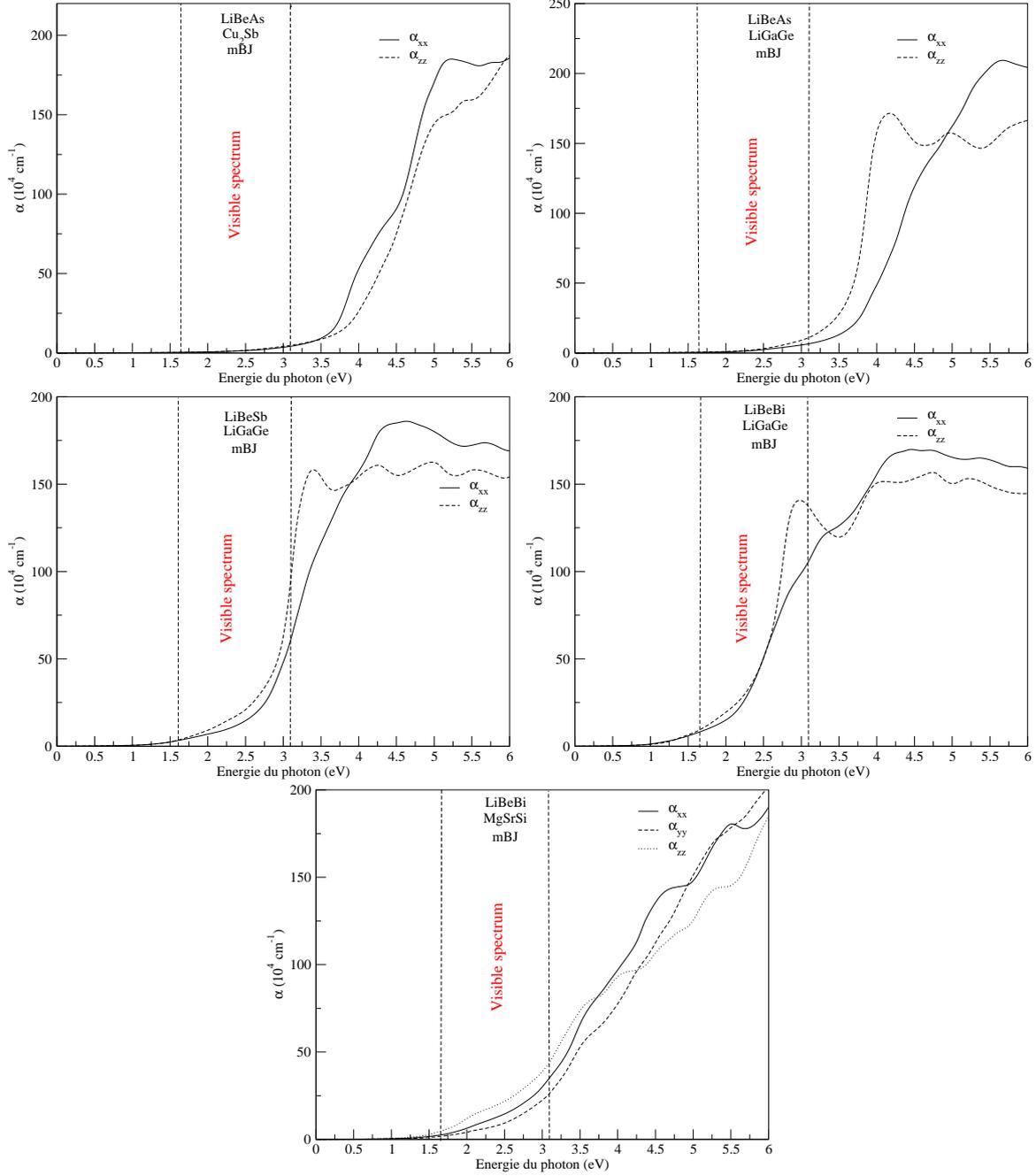


FIGURE 4.15: Les spectres d'absorption calculés pour les composés LiBeX (X=As, Sb et Bi) dans leurs phases semiconductrices.

La contribution électronique à la constante diélectrique statique du matériau $\varepsilon_1^\infty(0)$ qui est un paramètre d'importance fondamentale dans de nombreux aspects des propriétés du matériau est calculée ainsi que l'indice de réfraction $n(0)$ est déterminé voir tableau 4.8 :

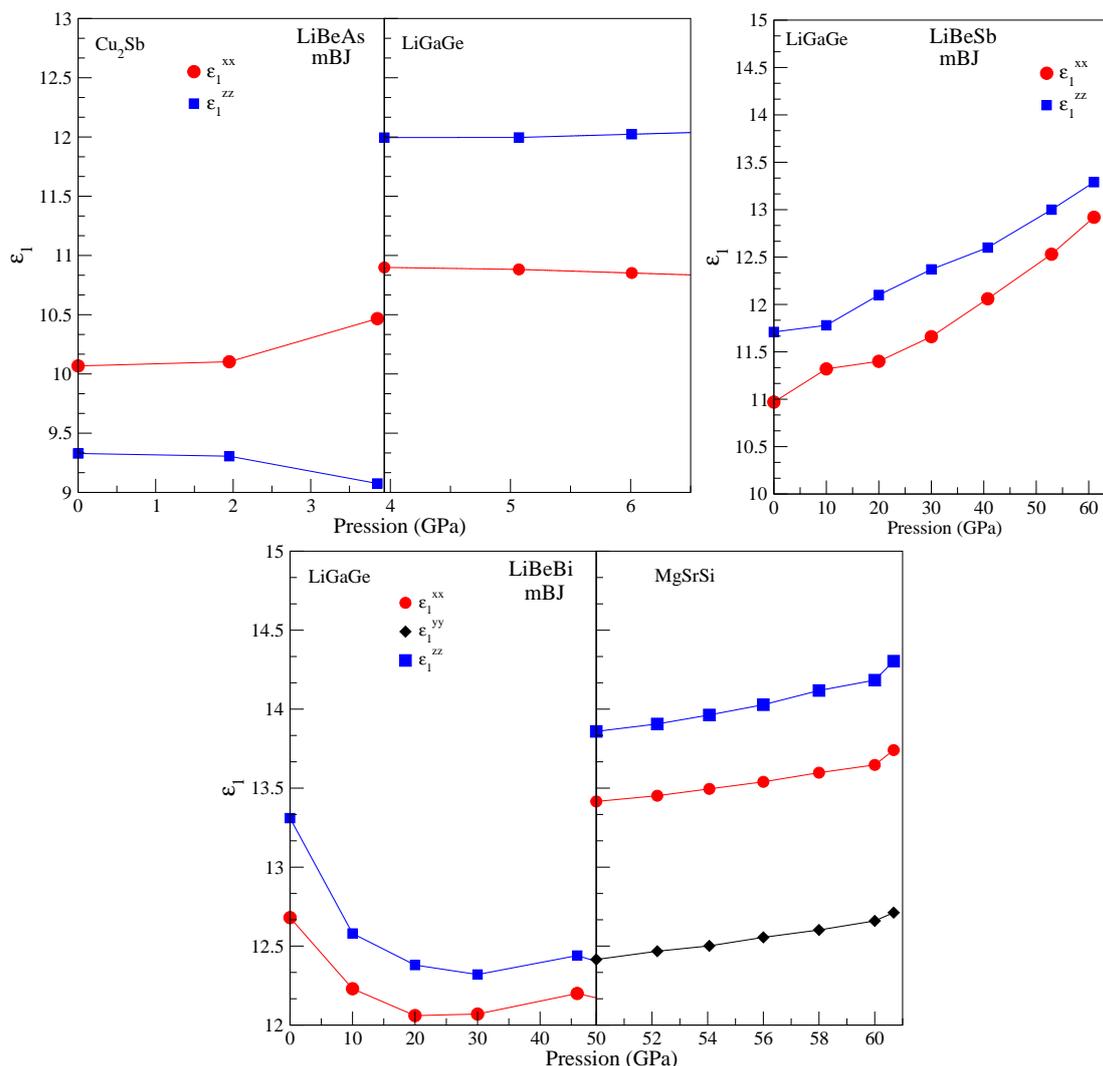
TABLE 4.8: Constante diélectrique électronique, l'indice de réfraction et la biréfringence du LiBeX (X=As, Sb et Bi).

	LiBeAs		LiBeSb	LiBeBi	
	Cu ₂ Sb	LiGaGe	LiGaGe	LiGaGe	MgSrSi
$\varepsilon_1^{xx}(0)$	8.36	8.93	10.97	12.68	13.42
$\varepsilon_1^{yy}(0)$	8.36	8.93	10.97	12.68	12.41
$\varepsilon_1^{zz}(0)$	7.73	9.77	12.13	13.31	13.86
$\bar{\varepsilon}(0)$	8.13	9.21	11.35	12.86	13.23
\bar{n}	2.85	3.05	3.36	3.60	3.63
Δn	-0.10	0.13	0.10	0.088	$\Delta n_a = -0.20$ $\Delta n_b = 0.06$ $\Delta n_c = 0.14$

Nous reportons également dans ce tableau, la valeur moyenne $\bar{\varepsilon}$ et \bar{n} qui augmente en allant du composé As au composé Bi, ce qui donne une constante diélectrique statique plus élevée qui est la somme des contributions électroniques et vibrationnelles, conduisant à une énergie de liaison de l'exciton plus faible entraînant une dissociation rapide de l'exciton donnant des charges libres utiles pour l'application photovoltaïque [73].

Nous avons également étudié l'effet de la pression sur $\varepsilon_\infty(0)$ et les résultats pour les composés étudiés dans les différentes phases sont présentés sur la figure 4.16. La variation des différents éléments du tenseur diélectrique est cohérente avec la variation des gaps, c'est-à-dire que $\varepsilon(0)$ augmente avec la diminution du gap direct.

Pour LiBeAs, la pression a très peu d'effet sur $\varepsilon(0)$ dans les deux phases. Pour LiBeSb dans la structure LiGaGe les valeurs $\varepsilon_1^{xx}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$ augmentent toutes les deux avec la pression qui ceci est dû à la fermeture des gaps. Pour LiBeBi dans la phase LiGaGe $\varepsilon_1(0)$ diminue puis augmente en suivant la même allure du gap direct $\Gamma - \Gamma$, tandis que pour le MgSrSi, il augmente de manière linéaire voir figure 4.16.


 FIGURE 4.16: Dépendance de ω_1^- avec la pression dans LiBeX.

4.5 Propriétés élastiques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces le plan sur lequel elles s'appliquent. Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique.

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux et des informations importantes concernant la nature des forces opérant dans les solides, l'équation d'états et des spectres de phonons.

En particulier, ils fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité de la structure. Ils sont également liés aux propriétés thermodynamiques, la chaleur spécifique, la dilatation thermique et la température de Debye.

4.5.1 Stabilité mécanique

Les constantes élastiques peuvent être utilisées pour estimer la stabilité mécanique d'une structure cristalline à travers les critères de stabilité mécanique de Born [74]. Une condition pour la stabilité mécanique d'une structure et que son énergie doit être positive si on applique n'importe quelle déformation élastique homogène. Pour nos composés étudiés, nous avons trois structures différentes : Tétragonale, Hexagonale et orthorhombique.

⇒ la structure tétragonale est caractérisée par 6 constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}

Les critères de stabilité sont : $C_{11} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$,
 $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$
 et $2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$.

⇒ la structure hexagonale, le nombre des constantes élastiques est réduit à 6 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}

Les critères de stabilité sont : $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$ et $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$.

⇒ la structure orthorhombique, le nombre des constantes élastiques est réduit à 9 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}

Les critères de stabilité sont : $C_{ii} > 0$; $i=1$ à 6, $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$
 et $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0$.

4.5.2 Méthode Voigt-Reuss-Hill pour la structure polycristalline :

Le module de compression B peut être calculé pour une structure polycristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [75]. Les équations de Voigt (V) [76] et Reuss (R) [77] donnent les relations entre les modules de compressibilité et cisaillement et les constantes élastiques (Voigt) et compliance (Reuss). L'approximation Voigt dit que la contrainte à l'échelle du grain est égale à la contrainte macroscopique alors que l'approximation de Reuss que la déformation à l'échelle du grain est égale à la déformation macroscopique. Les valeurs moyenne B_{VRH} et G_{VRH} sont de bonnes approximations pour les modules de compression et cisaillement. Les équations de Voigt et Reuss sont [75] :

⇒ Pour une structure tetragonale :

$$B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (4.10)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (4.11)$$

$$G_V = \frac{4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}}{30} \quad (4.12)$$

$$G_R = 15 \left[\frac{4C_{11} + 4C_{12} + 8C_{13} + 2C_{33}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right] \quad (4.13)$$

⇒ Pour une structure hexagonale :

$$B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (4.14)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (4.15)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4.16)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.17)$$

⇒ pour une structure orthorhombique :

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \quad (4.18)$$

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (4.19)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{15} \quad (4.20)$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (4.21)$$

Où : $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ est la matrice compliance élastique.

■ Hill [78] proposa une valeur moyenne :

$$B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (4.22)$$

et

$$G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (4.23)$$

■ L'estimation du rapport de Poisson σ et du module de Young E sont obtenus en substituant les valeurs appropriées de B_H et G_H dans :

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (4.24)$$

$$\sigma = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (4.25)$$

Avant de calculer les constantes élastiques il faut chercher d'abord les paramètres structuraux des différentes structures étudiés utilisant la méthode PP et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [81] implémenté dans le code ABINIT [?] dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [42]. Les paramètres structuraux obtenus sont récapitulés dans le tableau 4.9, ils sont en bon accord

avec ceux montrés dans le tableau 4.1.

TABLE 4.9: Les paramètres structuraux des composés LiBeX (X= As, Sb, Bi) obtenus avec la méthode pseudopotentiel.

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'
LiBeAs	Cu₂Sb	3.73		6.15	64.77	3.71
	LiGaGe	3.85		6.23	69.65	3.89
	Ni₂In	3.76		7.59	40.02	3.76
LiBeSb	LiGaGe	4.14		6.74	49.05	4.11
	Ni₂In	4.09		7.96	27.22	3.98
LiBeBi	LiGaGe	4.22		6.88	41.16	3.89
	MgSrSi	7.03	4.15	7.41	46.23	4.08
	Ni₂In	4.18		7.79	22.58	4.21

Les valeurs obtenues des constantes élastiques, les compliances et les modules d'élasticité pour LiBeX (X= As, Sb et Bi) sont présentées dans les tableaux 4.9, 4.10-4.11), à notre connaissance aucun travail tant théorique qu'expérimental, n'a été reporté sur les constantes élastiques, ce qui nous a privé de faire une comparaison, néanmoins, on considère que nos résultats serviront comme référence pour les travaux à venir.

4.5. PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES

TABLE 4.10: : Les constantes élastiques calculées (en GPa), les compliances et les modules d'élasticité pour LiBeAs la phase Cu₂Sb, LiGaGe et Ni₂In .

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}			
Cu ₂ Sb	151.02	4.59	19.03	91.92	35.29	12.31			
LiGaGe	155.75	40.70	21.74	138.12	59.96	57.52			
Ni ₂ In	181.50	46.42	9.22	44.50	16.60	67.54			
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}			
Cu ₂ Sb	0.0067	-0.000030	-0.0014	0.0184	0.0283	0.0812			
LiGaGe	0.006982	-0.001709	-0.000830	0.007501	0.01667	0.01738			
Ni ₂ In	0.005932	-0.001470	-0.000924	0.02284	0.06025	0.014805			
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	σ	B/G
Cu ₂ Sb	53.25	79.22	66.23	39.99	28.55	34.27	87.68	0.2729	1.93
LiGaGe	68.66	67.89	68.27	58.98	58.96	58.97	137.36	0.1646	1.15
Ni ₂ In	59.69	35.61	47.65	36.96	23.77	30.36	75.12	0.2372	1.56

TABLE 4.11: : Les constantes élastiques calculées (en GPa), les compliances et les modules d'élasticité pour LiBeSb la phase LiGaGe et Ni₂In .

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}			
LiGaGe	126.12	28.90	16.65	122.08	42.84	48.61			
Ni ₂ In	143.48	40.08	7.51	33.54	10.99	51.69			
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}			
LiGaGe	0.008465	-0.00182	-0.000906	0.00843	0.023339	0.020571			
Ni ₂ In	0.0076103	-0.0020609	-0.001243	0.030336	0.097674	0.01934			
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	σ	B/G
LiGaGe	55.41	55.23	55.32	45.14	44.97	45.05	106.29	0.1797	1.22
Ni ₂ In	47.85	27.39	37.62	27.27	16.04	21.65	54.49	0.2585	1.73

4.5. PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES

TABLE 4.12: : Les constantes élastiques calculées (en GPa), les compliances et les modules d'élasticité pour LiBeBi la phase LiGaGe et Ni₂In et MgSrSi.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}				
LiGaGe	120.97	31.85	20.90	118.41	37.61	44.55				
Ni ₂ In	138.58	43.24	13.83	38.73	13.34	47.66				
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	
MgSrSi	120.97	31.85	20.90	125.43	20.26	118.41	37.61	40.30	44.55	
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}				
LiGaGe	0.0090482	-0.002173	-0.0012139	0.008873	0.026582	0.02244				
Ni ₂ In	0.008152	-0.002336	-0.002077	0.027301	0.07492	0.020977				
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{22}	S_{23}	S_{33}	S_{44}	S_{55}	S_{66}	
MgSrSi	0.00948	-0.002173	-0.001213	0.008552	-0.001147	0.008873	0.02658	0.02481	0.02244	
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	σ	B/G	
LiGaGe	56.40	56.27	56.33	40.27	40.11	40.19	97.40	0.2118	1.40	
Ni ₂ In	50.85	32.65	41.75	27.07	18.73	22.90	58.08	0.2681	1.82	
MgSrSi	56.75	57.44	57.09	43.94	43.41	43.67	104.40	0.1952	1.30	

✓ Les valeurs obtenues des constantes élastiques pour tous les matériaux LiBeX vérifient les conditions de stabilité mécanique alors on dit que ces matériaux sont mécaniquement stable.

✓ Les valeurs du module de compressibilité B obtenues à partir des constantes élastiques sont en bon accord avec celles déterminées par l'équation d'état de Murnaghan ceci peut être une mesure de fiabilité pour nos calculs. Selon la règle de Pugh [79], la fragilité et la ductilité sont prédites par les valeurs du rapport B/G , s'il est supérieur à 1.75 le matériau est ductile, mais s'il est inférieur à 1.75 le matériau est fragile. Dans notre cas nous avons pour le matériau LiBeAs les valeurs du rapport B/G sont 1.93 pour la phase Cu₂Sb, 1.15 pour LiGaGe et 1.56 pour Ni₂In, donc et selon ces valeurs seulement le rapport B/G de la phase Cu₂Sb supérieur à 1.75 les deux autres phases LiGaGe et Ni₂In sont inférieurs à 1.75 ce qui montre que Cu₂Sb a un comportement ductile et de l'autre coté LiGaGe et Ni₂In ont un comportement fragile. On passe à l'autre matériau LiBeSb les valeurs du rapport qui sont 1.22 pour la phase LiGaGe et

1.73 pour Ni_2In qui indiquent le comportement fragile de ces deux phases. En fin pour LiBeBi les valeurs du rapports sont 1.40 pour la phase LiGaGe , 1.30 pour MgSrSi et 1.82 pour Ni_2In indiquent que la seule phase qui a un comportement ductile c'est Ni_2In les deux autre LiGaGe et MgSrSi ont un comportement fragile. Alors que Frabrtsevich [80] a proposé l'utilisation du coefficient de Poisson σ pour une telle distinction, on a classé les composés avec $\sigma > 0.26$ comme ductiles et ceux ayant $\sigma < 0.26$ comme fragiles. Il est clair des tableaux 4.9-4.11 que les valeurs du coefficient de Poisson sont en bon accord avec l'estimation de B/G .

✓ Le module de cisaillement et le module d'Young sont aussi présentés dans ces tableaux. Il est clair que le module d'Young pour LiBeAs et LiBeSb la phase LiGaGe est le plus grand comparé aux autres phases ce qui implique que LiGaGe c'est le plus rigide, pour le LiBeBi la phase MgSrSi est la plus rigide par rapport aux autres phases.

4.6 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont très importantes pour expliquer certaines caractéristiques des semi-conducteurs en particulier à des températures et pressions élevées. Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de LiBeX ($X = \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) en fonction de la température et de la pression, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique de Debye mis en œuvre dans le programme de Gibbs. Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution du volume V , capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constant C_P , coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye θ_D et le module de compressibilité B_0 en fonction de la température allant de 0 K à une température de 800 K pour des pressions différentes en GPa.

4.6.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye

Nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le programme GIBBS.

Dans le modèle de Debye, l'énergie libre de Gibbs $G(V, P, T)$ est écrite sous la forme :

$$G^*(V, T, P) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \theta(V)), \quad (4.26)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie vibrationnelle donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons :

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (4.27)$$

où n est le nombre d'atomes par unité, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimée par [82] :

$$\theta(D) = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/3} n]^{1/3} f(n) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (4.28)$$

où M est la masse moléculaire, $f(n)$ est donnée par :

$$f(n) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+n}{1-2n} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+n}{1-n} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (4.29)$$

et B_s est le module de compressibilité adiabatique, approximé par la compressibilité statique :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (4.30)$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V, P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (4.31)$$

De cette façon, l'équation d'états thermique $V(P, T) = V_{opt}(P, T)$, et le potentiel chimique, $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$ sont donnés par le volume $V_{opt}(P, T)$ qui minimise G^* .

Finalement, le module de compressibilité isotherme, est défini par la relation d'équilibre thermodynamique.

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (4.32)$$

où V est le volume d'équilibre.

Une fois que l'état d'équilibre pour une pression et température (P , T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par exemple, La capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [67] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right) \right] \quad (4.33)$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right) \right] \quad (4.34)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (4.35)$$

où γ is the *Grüneisen* parameter.

4.6.2 Volume V

Les figures 4.17-4.19 donnent la dépendance du volume de LiBeX ($X = \text{As, Sb, Bi}$) dans leurs phases stables en fonction de la température pour différentes pressions. Comme il est clair des trois figures, le volume augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température pour les différentes pressions considérées, except pour LiBeAs et LiBeBi dans la phase Ni_2In où la variation est parabolique. Le volume diminue avec l'augmentation de la pression

4.6. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

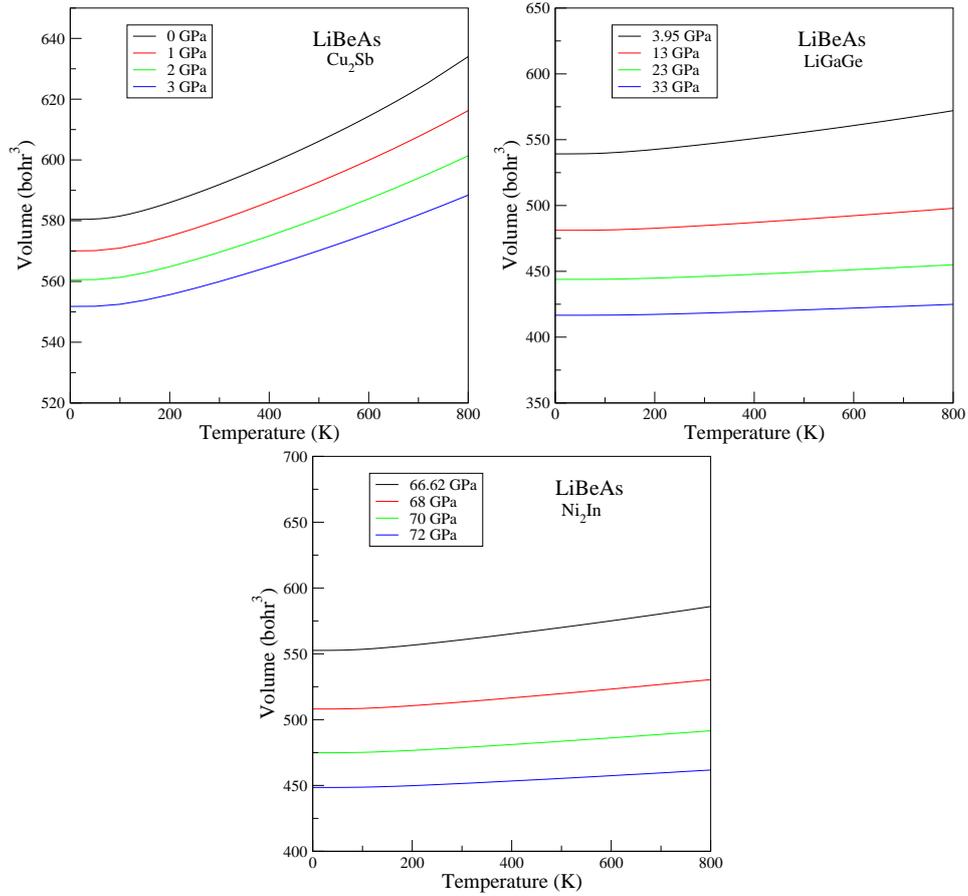


FIGURE 4.17: Variation du volume de LiBeAs dans ses phases Cu₂Sb, LiGaGe et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

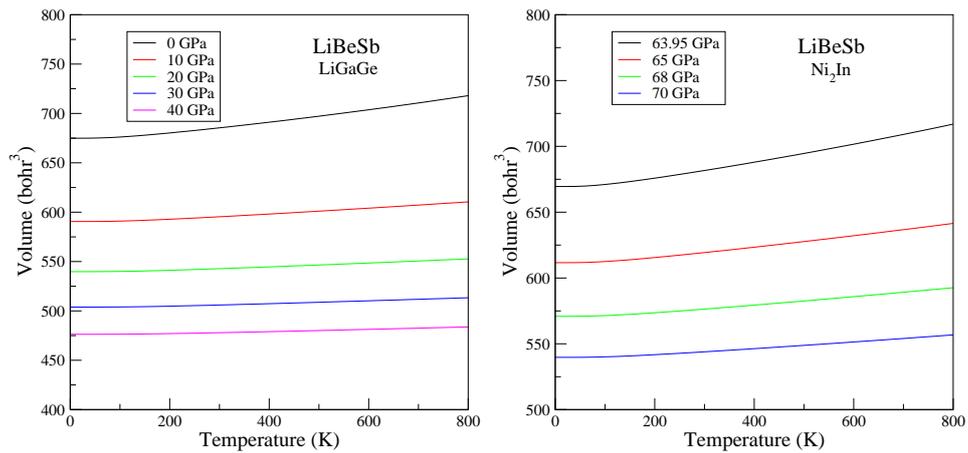


FIGURE 4.18: Variation du volume de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

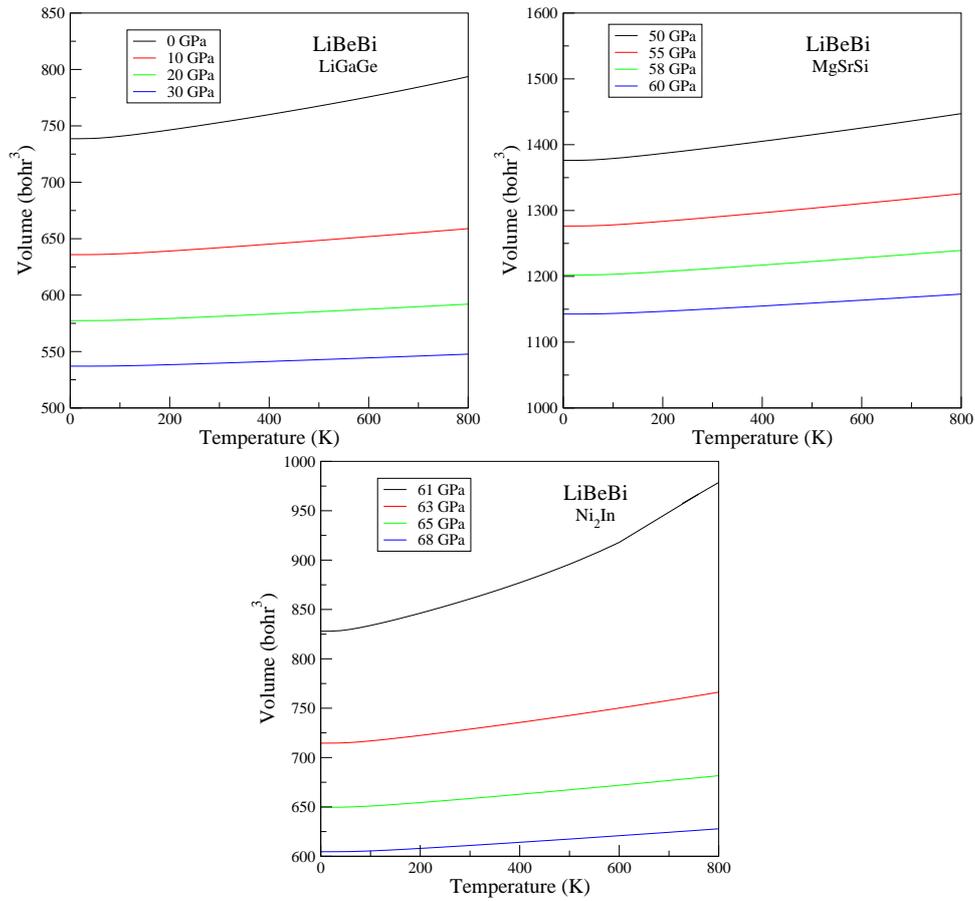


FIGURE 4.19: Variation du volume de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

4.6.3 Module de compressibilité

Le module d'élasticité ou de compressibilité B_0 est une constante qui décrit la résistance d'un matériau à la compression. Elle est définie comme le rapport entre l'augmentation de la pression et la diminution du volume d'un matériau qui en résulte. Sa variation est inversement proportionnelle à celle du volume.

4.6. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

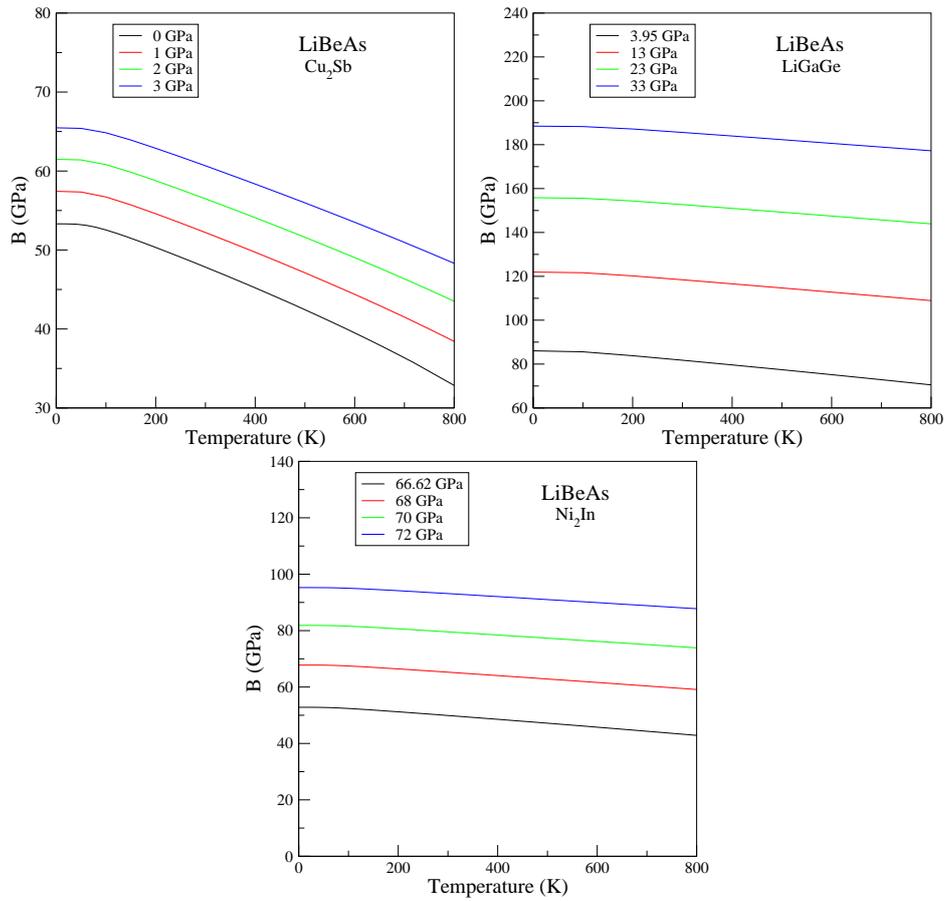


FIGURE 4.20: Variation du module de compressibilité de LiBeAs dans ses phases Cu_2Sb , LiGaGe et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

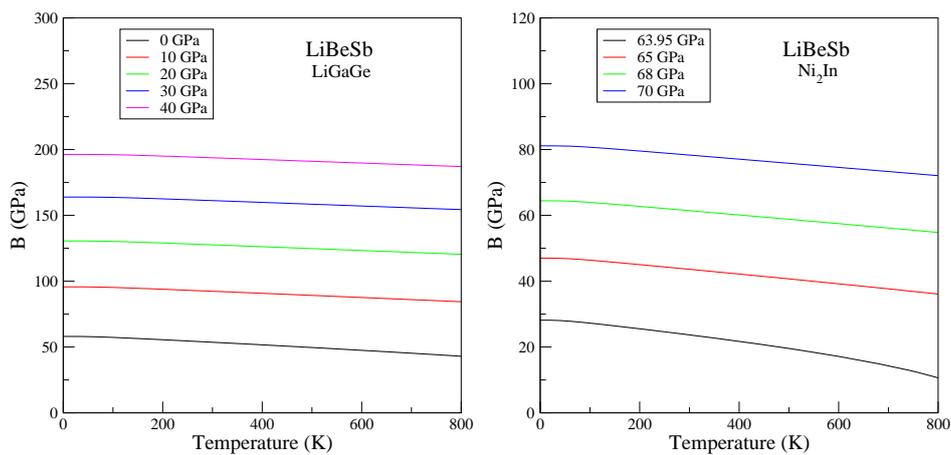


FIGURE 4.21: Variation du module de compressibilité de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

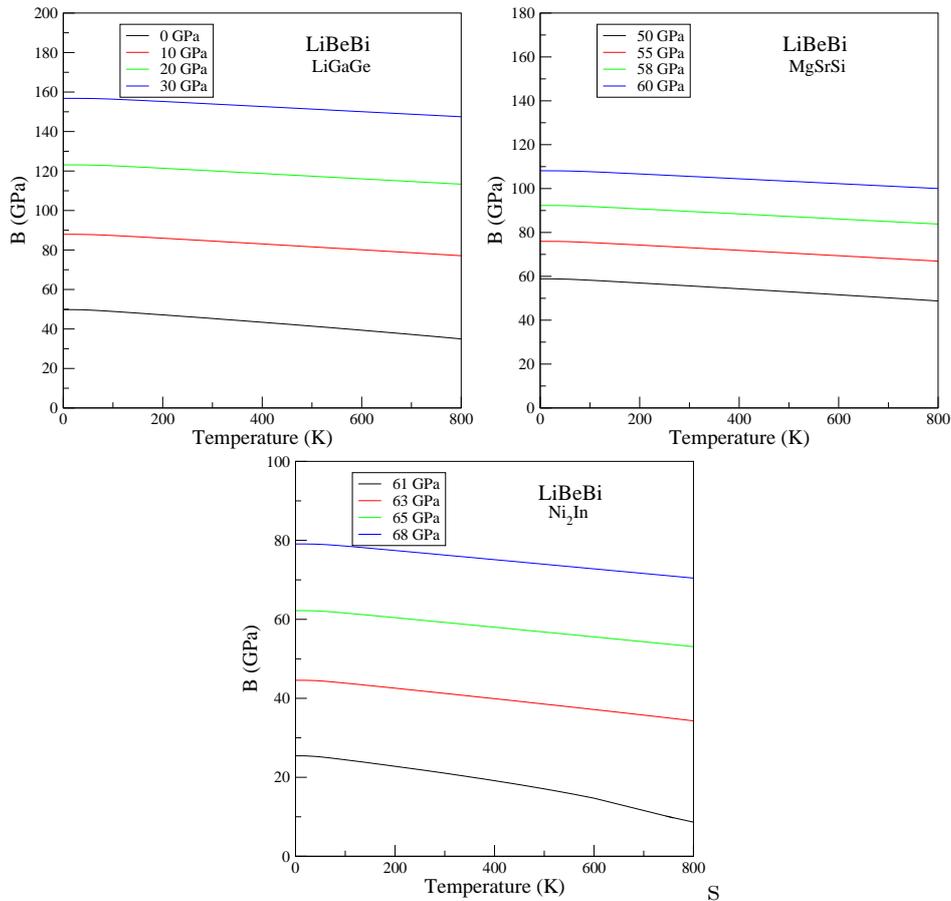


FIGURE 4.22: Variation du module de compressibilité de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

4.6.4 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique d'un solide noté α est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de taille avec une température variable. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau se déformera. La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour différentes pressions pour LiBeX ($X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) est donnée dans les figures 4.23-4.25. Ces figures affichent un comportement identique pour le coefficient de dilatation thermique dans les matériaux LiBeX ($X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).

Le coefficient de dilatation thermique augmente plus rapidement avec la température à pression nulle, tandis que le taux de croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente. À haute pression et haute température, α converge vers une

valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir de ces figures qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de la dilatation thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute pression.

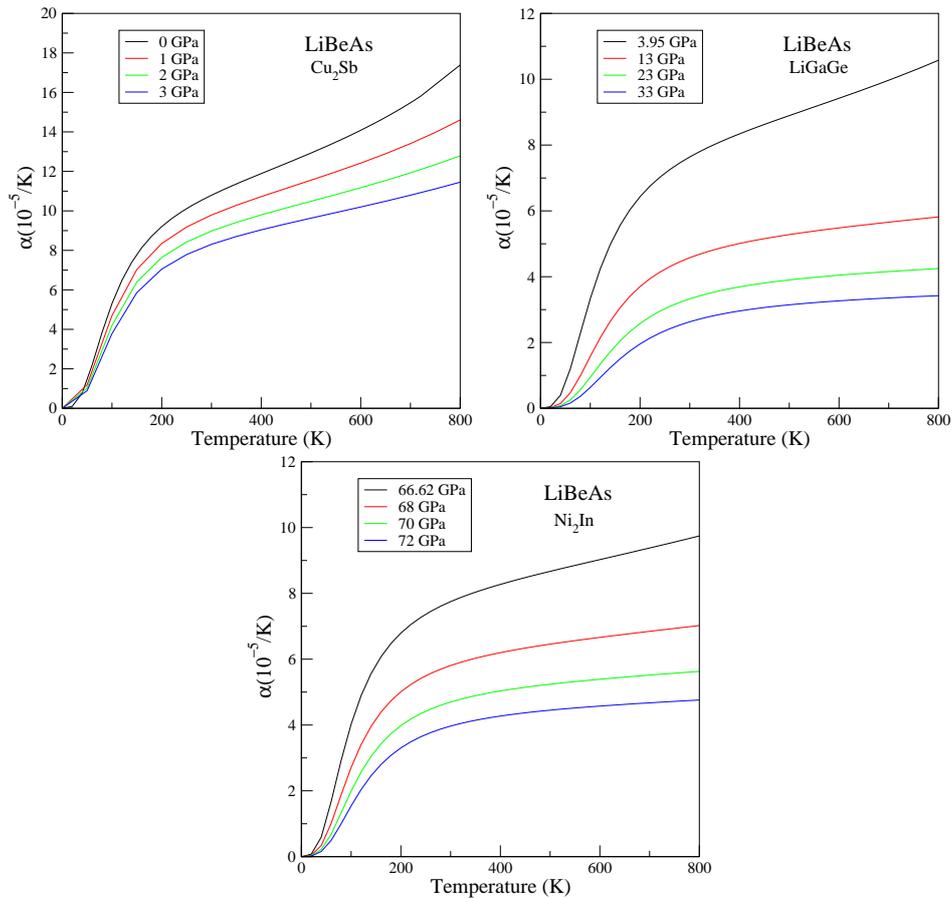


FIGURE 4.23: Variation du coefficient de dilatation thermique de LiBeAs dans ses phases Cu_2Sb , LiGaGe et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

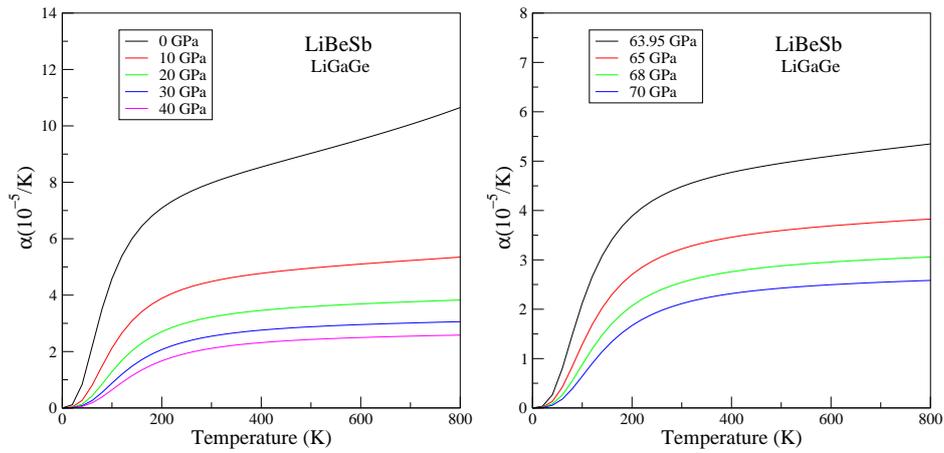


FIGURE 4.24: Variation du coefficient d'expansion thermique de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

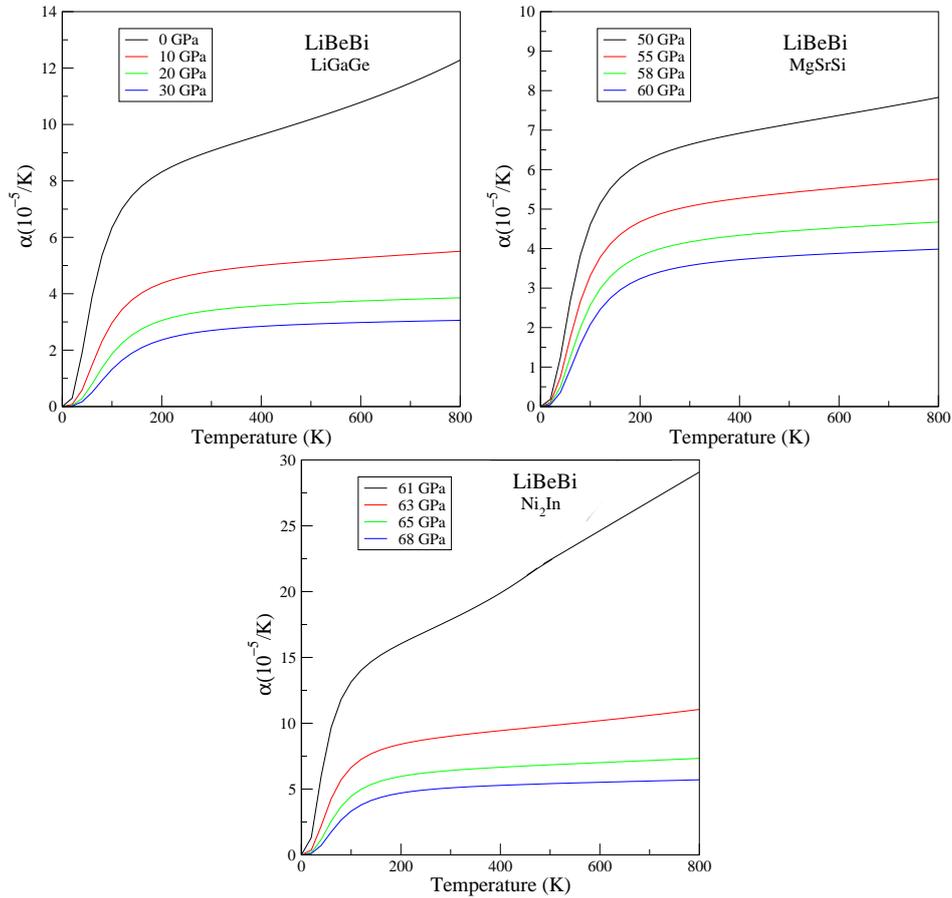


FIGURE 4.25: Variation du coefficient d'expansion thermique de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

4.6.5 La capacité calorifique

La capacité calorifique est définie comme l'énergie nécessaire pour changer la température de 1 K pour une mole d'un matériau. La capacité calorifique peut être exprimée soit à

pression constante C_P , ou à volume constant C_V .

La capacité calorifique à volume constante

La variation de la capacité calorifique à volume constante C_V en fonction de la température à différentes pressions de LiBeX (X = As, Sb, Bi) est montrée dans les figures 4.26-4.28. Ces figures montrent que les matériaux ont pratiquement un comportement identique pour la capacité calorifique C_V avec la température et la pression. Comme l'on peut observer sur ces figures à basse température C_V augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température; c'est la loi en T^3 de C_V trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($3nR$ où n est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire et $R = 8.31451$ J/mol K est la constante des gaz parfait). A basse température, l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de changement de C_V en fonction de la température comme le montre clairement ces figures.

4.6. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

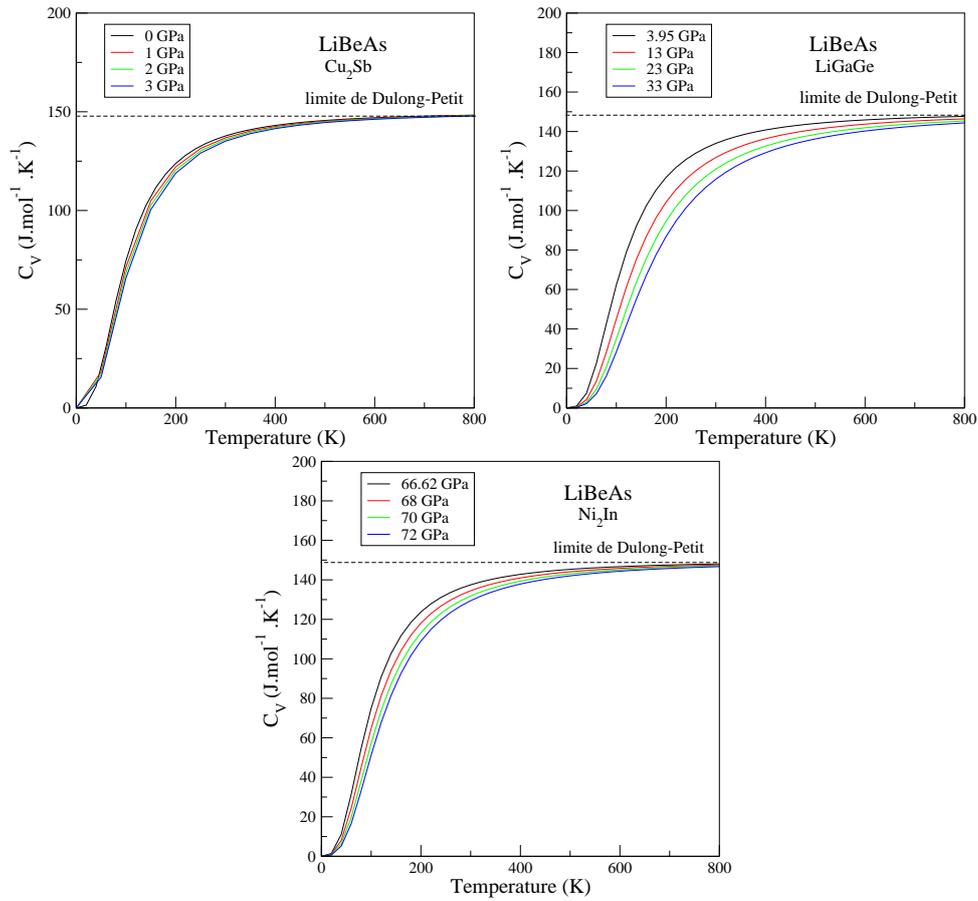


FIGURE 4.26: La capacité calorifique à volume constante de LiBeAs dans ses phases Cu_2Sb , LiGaGe et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

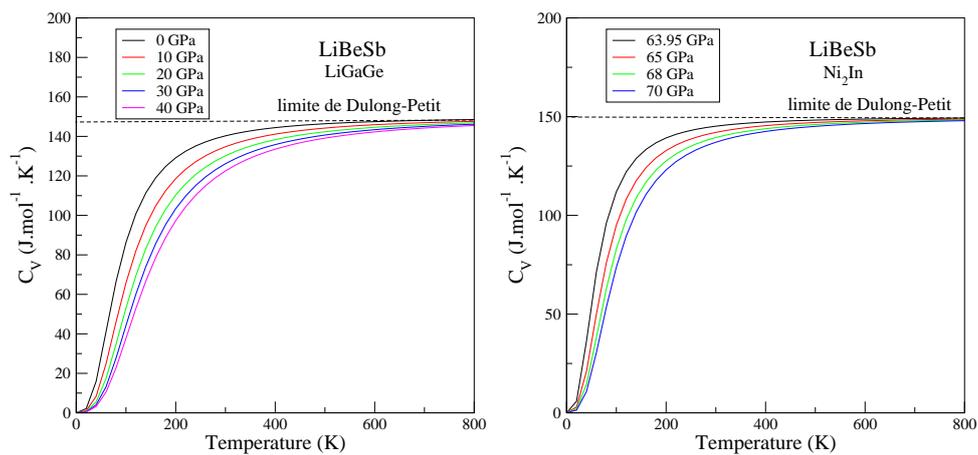


FIGURE 4.27: La capacité calorifique à volume constante de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

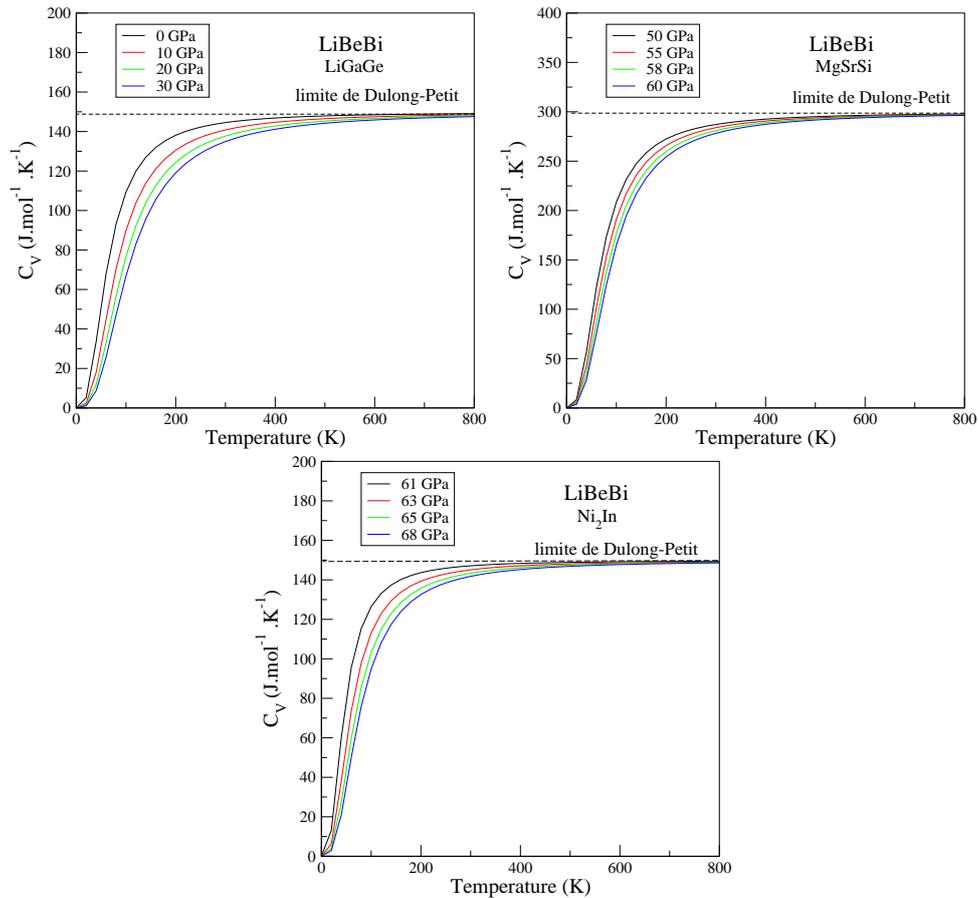


FIGURE 4.28: La capacité calorifique à volume constante de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

La capacité calorifique à pression constante

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température à différentes pressions est représentée dans les figures 4.29-4.31 pour LiBeX ($X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$). Ces figures montrent que les matériaux étudiés ont pratiquement un comportement identique concernant l'évolution de C_P en fonction de la température et de la pression. Avec l'augmentation de la température, la variation de C_P à basse température est semblable à celle de C_V . Par contre, à haute température, le comportement de C_P sous température diffère de celui de C_V ; C_P augmente graduellement avec la température. À une température donnée (à haute température), C_P diminue quand la pression augmente contrairement à C_V qui converge vers une valeur constante. En particulier, à pression nulle, C_P augmente plus rapidement à haute température.

4.6. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

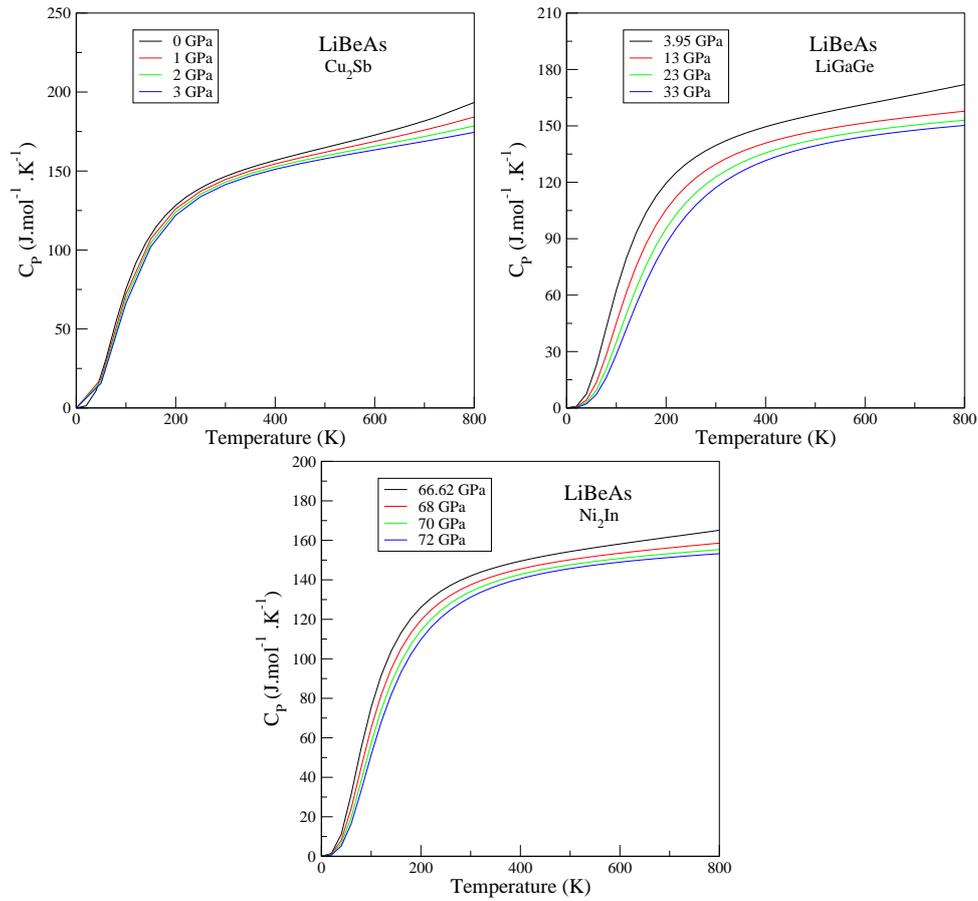


FIGURE 4.29: La capacité calorifique à pression constante de LiBeAs dans ses phases Cu_2Sb , LiGaGe et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

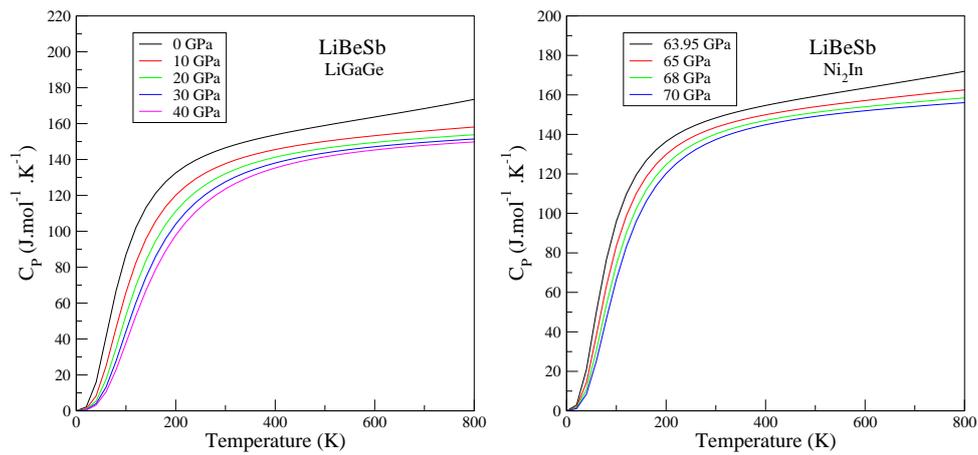


FIGURE 4.30: La capacité calorifique à pression constante de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

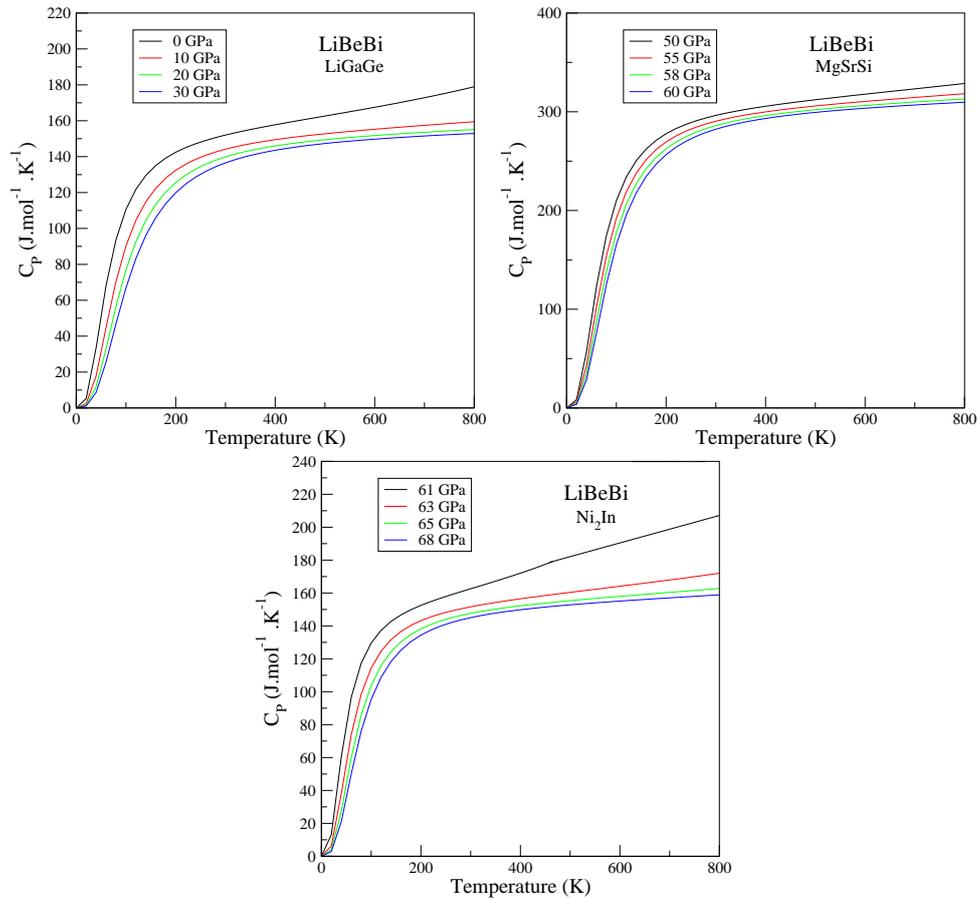


FIGURE 4.31: La capacité calorifique à pression constante de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni_2In en fonction de la température pour différentes pressions.

4.6.6 Température de Debye

La température de Debye θ_D est un paramètre empirique. Elle est définie comme la température la plus élevée qui peut être atteinte grâce à une seule vibration normale. La température de Debye est un paramètre fondamental qui nous fournit des informations précieuses sur diverses propriétés physiques, notamment les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion.

La dépendance de la température de Debye de la température et de la pression pour LiBeX (X = As, Sb, Bi) est montrée sur les figures 4.29-4.31. Il peut être vu que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température quand $T > 200$ K.

4.6. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

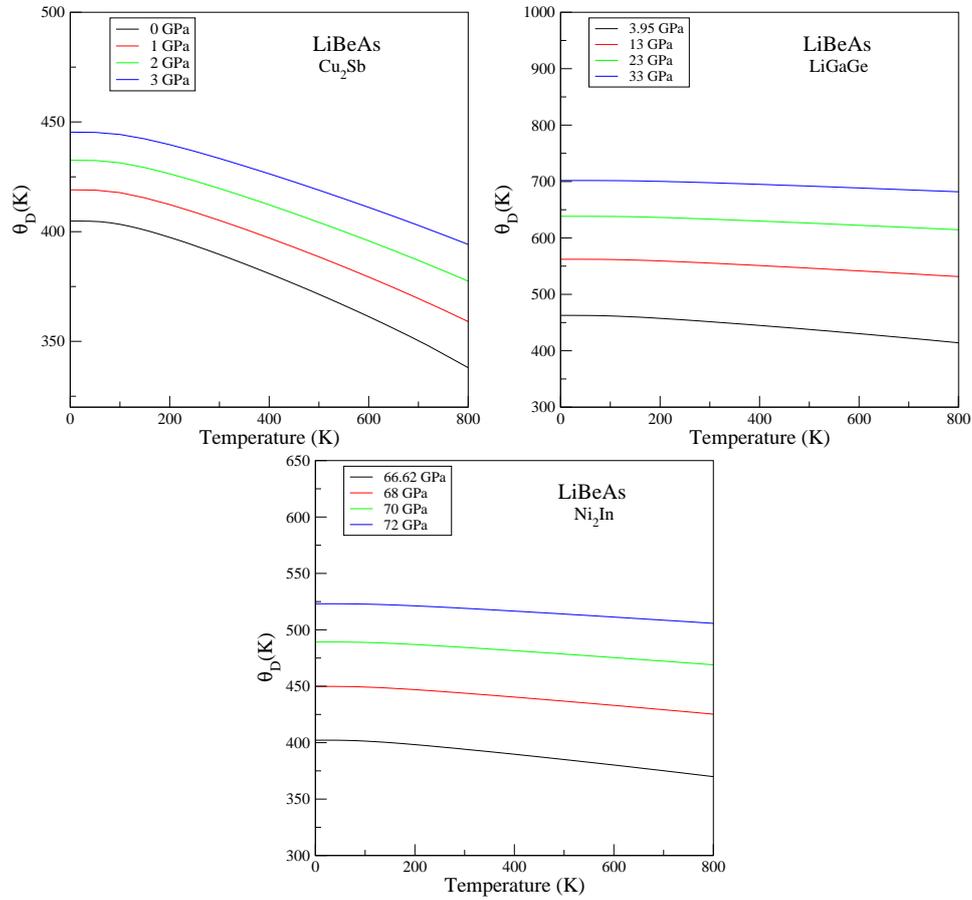


FIGURE 4.32: La variation du température de Debye de LiBeAs dans ses phases Cu₂Sb, LiGaGe et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

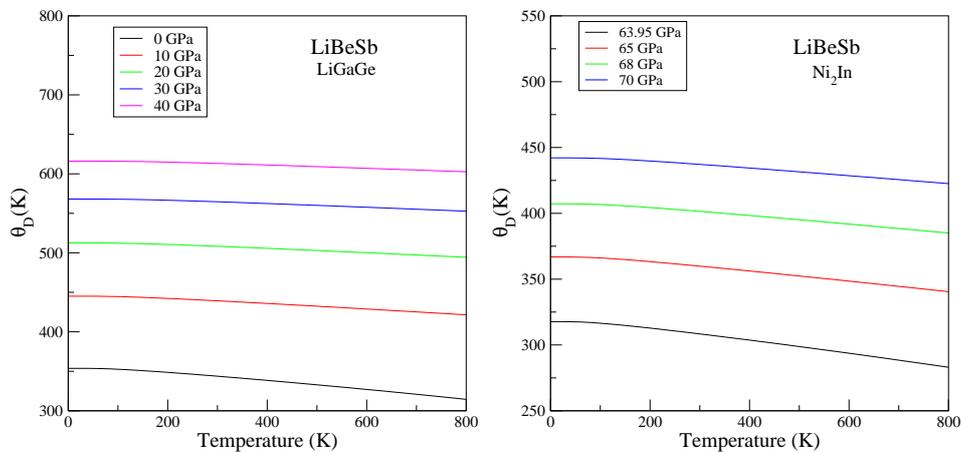


FIGURE 4.33: La variation du température de Debye de LiBeSb dans ses phases LiGaGe et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

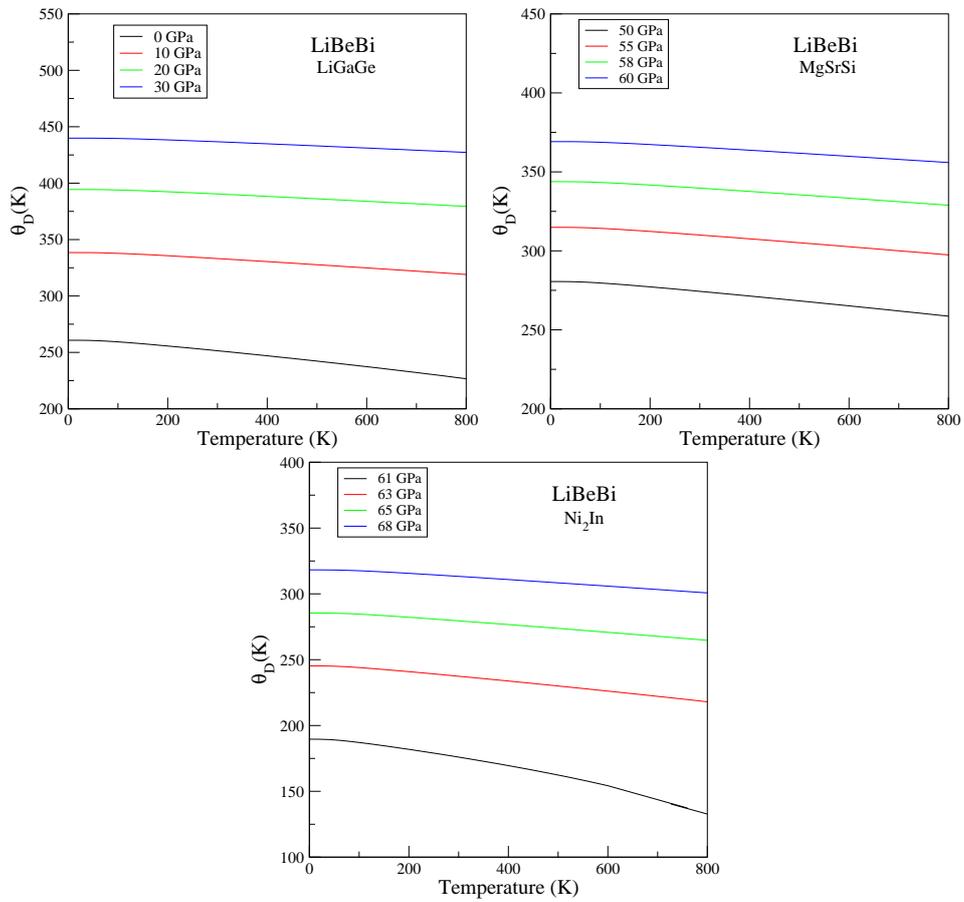


FIGURE 4.34: La variation du température de Debye de LiBeBi dans ses phases LiGaGe, MgSrSi et Ni₂In en fonction de la température pour différentes pressions.

CHAPITRE 5

TRANSITION DE PHASE ET PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$

Le besoin technologique de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques et des propriétés spéciales a conduit à l'idée de mélanger des matériaux pour avoir ce qu'on appelle «alliage». Un alliage est donc un mélange homogène construit de deux ou plusieurs matériaux. Au début, les constituants du mélange se sont limités aux métaux, mais à cause du développement rapide des techniques de la croissance cristalline, le mélange s'est étendu à d'autres matériaux y compris les semi-conducteurs et la technologie a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires, quaternaires et penternaire. L'alliage nous offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et en optoélectronique.

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre des constituants qui les forment. En combinant deux différents éléments ou plus à l'aide d'une des techniques de croissances, on obtient un alliage binaire, ternaire, quaternaire....etc.

Dans ce travail nous comptons étudier les alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ afin de stabiliser une phase polaires et déterminer leurs propriétés.

5.1 Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio pour les deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ basée sur la méthode des pseudo potentiels, dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [67] implémentées dans le code ABINIT [13] qui permet de calculer les propriétés structurales des cristaux. Nous avons utilisé une nouvelle théorie de la polarisation appelée la phase de Berry [14] pour calculer la polarisation spontanée. On a utilisé la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [42] pour le calcul des propriétés vibrationnelles et en fin nous avons utilisés le programme GIBBS [69] basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye pour déterminer les propriétés thermodynamiques. Pour étudier ces différentes propriétés physiques des alliages, nous avons utilisés l'approche théorique de la méthode de l'approximation du cristal virtuel VCA .

Pour l'intégration dans la zone de Brillouin nous avons utilisé la méthode des points spéciaux de Monkhorst et Pack [68] avec $6 \times 6 \times 6$ pour la phase hexagonale et $8 \times 8 \times 8$ et avec l'énergie de coupure est 60 Ry.

5.1.1 Approximation du Cristal Virtuel (VCA)

Dans l'approximation du cristal virtuel (Virtual-Crystal Approximation VCA), on considère que les alliages construits par plusieurs types d'atomes A et B par exemple est aléatoirement distribue sur les sites d'un réseau cristallin. Le potentiel représentatif de l'alliage par site est considéré comme la superposition des potentiels atomiques des atomes A et B en proportion de leurs concentration, en terme mathématique [84] :

$$V_{VCA} = xV_A + (1 - x)V_B \quad (5.1)$$

où x est la concentration atomique de l'atome de type A et V_A , V_B est le potentiel atomique de l'atome A, B respectivement. Malgré sa simplicité apparente le VCA décrit qualitativement les propriétés physiques des alliages avec une précision acceptable.

5.2 Propriétés structurales et la transition de phase

La première étape importante dans nos calculs est la détermination des propriétés structurales des alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ dans les cinq structures candidates (tétragonale Cu_2Sb , cubique $\alpha - AgMgAs$, hexagonale Ni_2In , orthorhombique $MgSrSi$ et hexagonale de type $LiGaGe$) afin de prédire les transitions de phase possibles sous l'effet de la concentration ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques.

Les paramètres d'équilibre (les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivée) pour chaque concentration x , ont été calculés par la minimisation des énergies totales obtenues pour différents volumes, et qui sont ajustées à l'aide de l'équation d'état universelle (Vinet) [89] donnée par :

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \left[\frac{3B_0(1-x)}{x^2} \right] \exp[\eta(1-x)] \quad (5.2)$$

avec :

$$x = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \quad (5.3)$$

$$\eta = \frac{3}{2} (B'_0 - 1) \quad (5.4)$$

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{T,P=0} \quad (5.5)$$

avec E : l'énergie totale, B_0 : la dérivée première du module de compressibilité, V : le volume de la maille et V_0 : le volume de la maille à l'équilibre. Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, tandis que B : le module de compressibilité, est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (5.6)$$

Le volume est lié à la pression, P , par la relation suivante :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{\frac{1}{B'}} \quad (5.7)$$

✓ Les figures 5.1 et 5.2 représentent l'énergie en fonction du volume pour la phase Cu_2Sb , la phase $MgSrSi$, la phase $AgMgAs$, la phase Ni_2In et la phase $LiGaGe$ de $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ pour les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

5.2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET LA TRANSITION DE PHASE

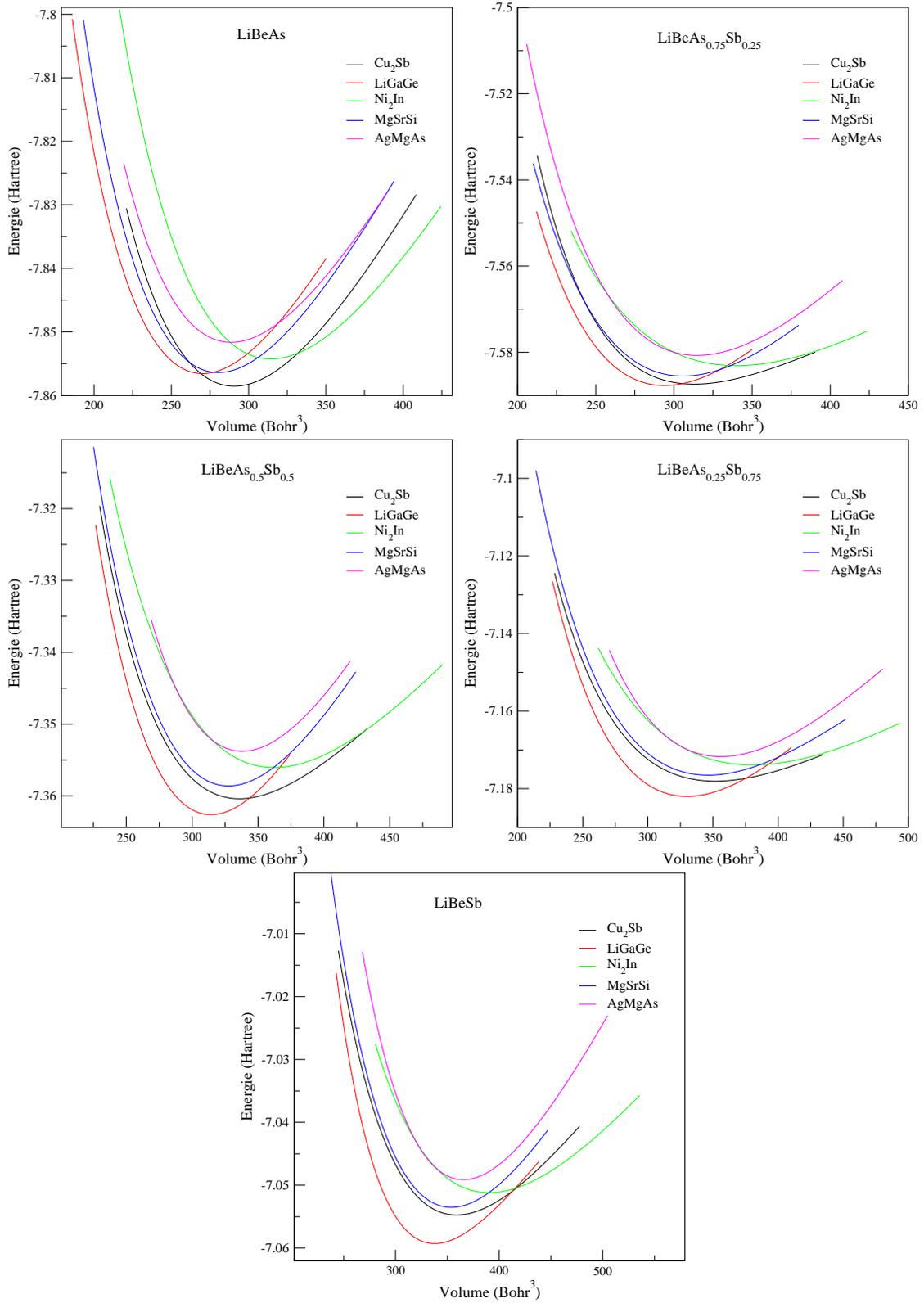


FIGURE 5.1: Energie en fonction du volume pour la phase Cu_2Sb , la phase MgSrSi , la phase AgMgAs , la phase Ni_2In et la phase LiGaGe de $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ pour les concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

5.2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET LA TRANSITION DE PHASE

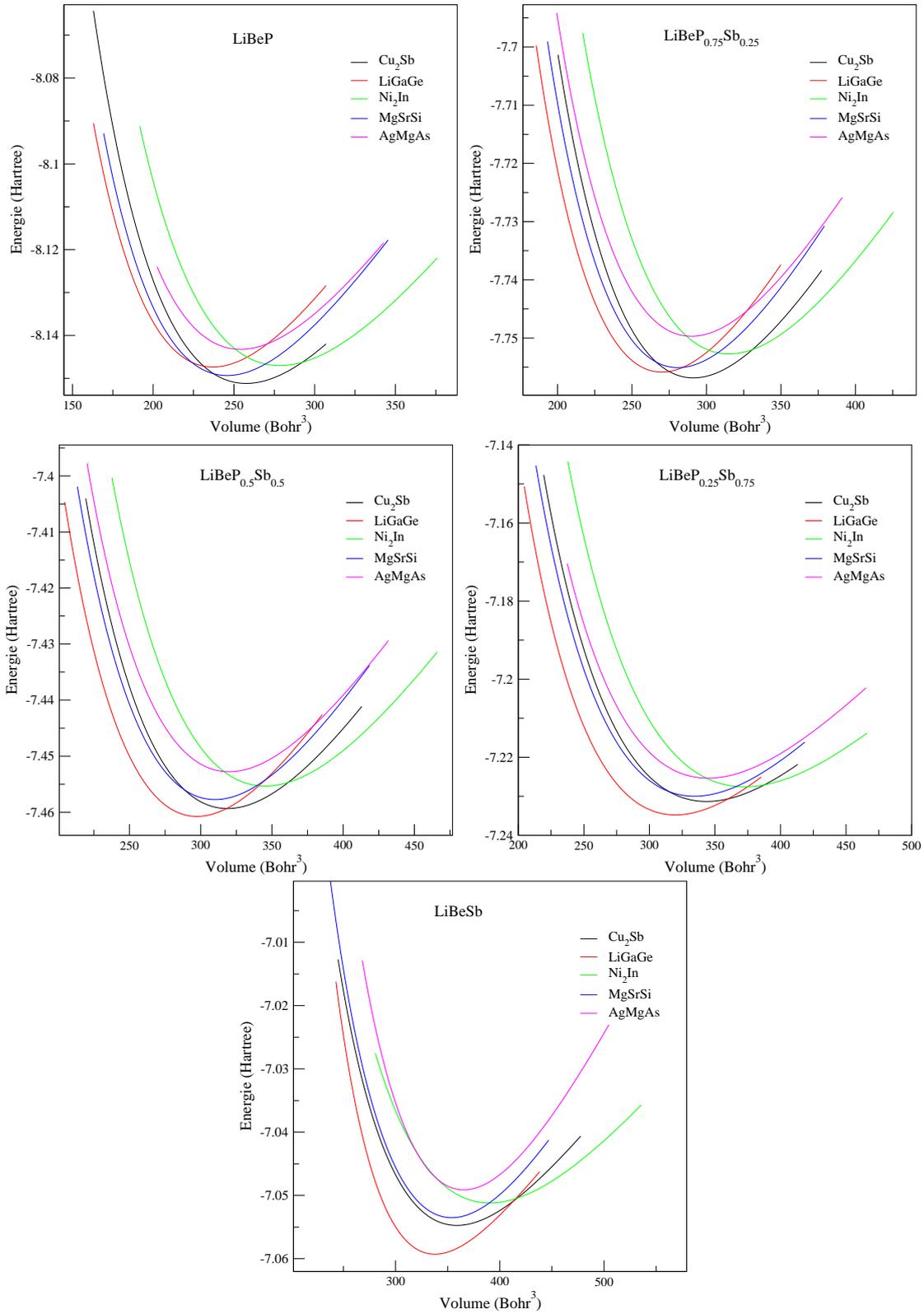


FIGURE 5.2: Energie en fonction du volume pour la phase Cu_2Sb , la phase MgSrSi , la phase AgMgAs , la phase Ni_2In et la phase LiGaGe de $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ pour les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

✓ A partir de ces figures, on remarque clairement que dans les conditions normales de température et de pression nous avons pour la concentration $x=0$ qui correspond aux matériaux LiBeAs et LiBeP la phase la plus stable est la phase tetragonale Cu_2Sb et pour la concentration $x = 1$ la phase la plus stable pour le LiBeSb est la phase hexagonale LiGaGe. Ces résultats sont en bon accord avec l'expérimental et aussi les résultats de notre calcul avec la méthode FP-LAPW comme nous avons traité dans le chapitre précédant. Nous voyons aussi que pour l'alliage $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ de $x=0.25$ jusqu'à $x=1$ il y a un changement de phase de la phase tetragonale Cu_2Sb à la phase polaire LiGaGe alors on dit qu'il y a une transition de phase sous l'effet de la concentration et la même chose pour l'alliage $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ mais à partir de $x > 0.25$.

✓ Pour déterminer la concentration de la transition de phase pour les deux alliages, nous avons tracé l'énergie E_0 en fonction de la concentration pour toutes les structures candidates dans la figure 5.3. Comme les énergies sont très proches et pour être plus exacte dans la détermination de la concentration de transition nous avons tracé aussi la différence d'énergie entre la phase tetragonale Cu_2Sb et la phase hexagonale LiGaGe en fonction de la concentration dans la figure 5.4, la concentration de transition de phase correspond à une différence d'énergie égale à 0. Il est clair de ces deux figures 5.3 et 5.4, qu'il y a une transition de phase de la phase Cu_2Sb à la phase polaire LiGaGe à la concentration $x = 0.21$ pour l'alliage $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $x = 0.36$ pour l'alliage $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$. En conclusion, on a montré qu'une phase polaire est stabilisée dans les solutions solides $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$.

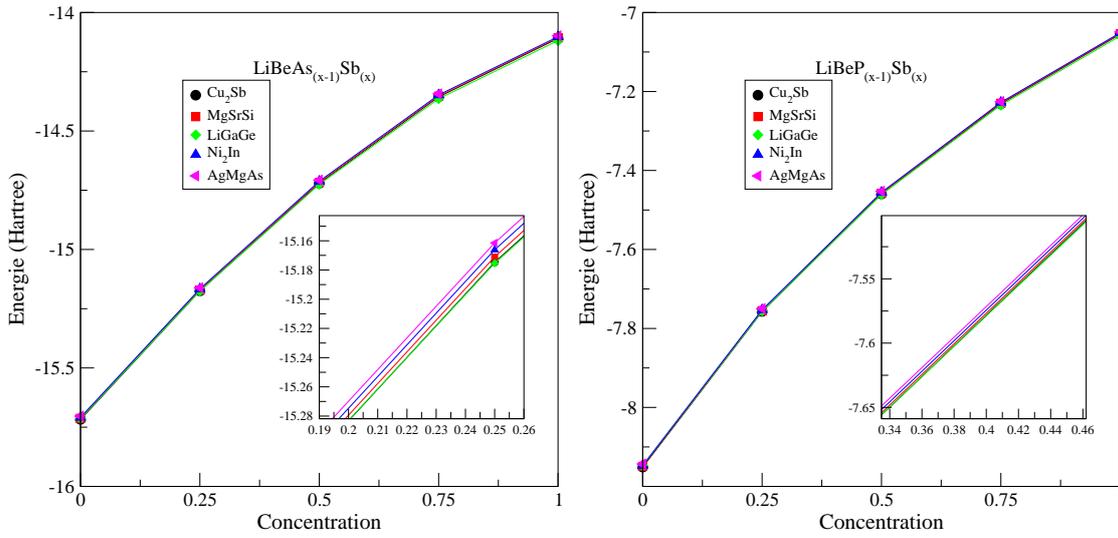


FIGURE 5.3: Energie E_0 en fonction de la concentration pour la phase Cu_2Sb , la phase $MgSrSi$, la phase $AgMgAs$, la phase Ni_2In et la phase $LiGaGe$ de $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$.

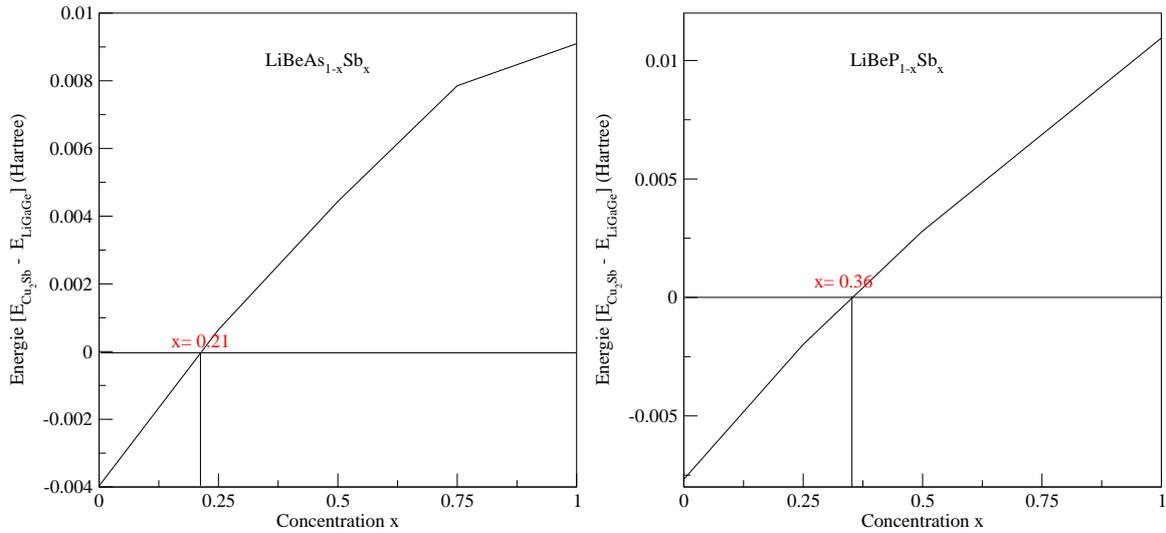


FIGURE 5.4: La différence d'énergie entre la phase tétragonale Cu_2Sb et la phase hexagonal $LiGaGe$ en fonction de la concentration x dans $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$.

le tableaux 5.1 représente Les paramètres d'équilibre (les paramètres de maille , le module de compressibilité et sa dérivée) pour chaque concentration x pour les deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$. En l'absence des données expérimentales et théoriques, nos résultats de ces paramètres d'équilibre de ces alliages sont des prédictions et peuvent servir comme référence.

TABLE 5.1: Les paramètres d'équilibre de la phase tétragonale (Cu_2Sb) et la phase hexagonale (LiGaGe) pour les deux alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ utilisant la méthode VCA.

Alliage	Phase	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'
LiBeAs_{1-x}Sb_x	LiBeAs (P_4/nmm)	3.73	6.15	64.77	3.71
	x= 0.25 ($P6_3mc$)	3.96	6.40	61.76	3.98
	x= 0.5 ($P6_3mc$)	4.04	6.55	57.81	3.97
	x= 0.75 ($P6_3mc$)	4.11	6.67	55.42	4.00
	LiBeSb ($P6_3mc$)	4.14	6.74	49.05	4.11
LiBeP_{1-x}Sb_x	LiBeP (P_4/nmm)	3.58	5.94	66.87	3.66
	x= 0.25 (P_4/nmm)	3.73	6.17	65.16	3.77
	x= 0.5 ($P6_3mc$)	3.97	6.43	60.48	3.90
	x= 0.75 ($P6_3mc$)	4.07	6.60	52.60	3.95
	LiBeSb ($P6_3mc$)	4.14	6.74	49.05	4.11

5.3 La polarisation

5.3.1 Origine de l'effet de polarisation

Si on applique un champ électrique dans un milieu, ce dernier va produire un déplacement électrique des charges qui dépend de la constante diélectrique (permittivité) du milieu ϵ [88] :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (5.8)$$

où \vec{E} : est le vecteur du champ électrique interne et \vec{D} : est le vecteur de déplacement électrique. Dans le vide :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (5.9)$$

où ε_0 est la permittivité du vide. Dans un milieu isotrope ou cubique la permittivité est une grandeur scalaire, et dans un cristal non cubique elle est représentée sous forme d'un tenseur [20].

Le champ \vec{E} est relié à la polarisation \vec{P} par l'équation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (5.10)$$

où χ : est la susceptibilité qui est reliée à la permittivité par l'équation suivante :

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (5.11)$$

Donc le déplacement des charges électrique peut être exprimé en fonction du champ électrique interne et la polarisation par l'équation suivante [20] :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (5.12)$$

Dans ce cas la polarisation est définie comme un champ électrique interne. La polarisation est une grandeur macroscopique qui est par définition, la somme des moments dipolaires microscopiques par unité de volume [20] :

$$\vec{P} = \sum q_n \vec{r}_n \quad (5.13)$$

où \vec{r}_n est q_n le vecteur position de la charge.

Parmi les origines de l'effet de polarisation de certains semi-conducteurs, la différence d'électronégativité des atomes de nature différentes, qui induit une dissymétrie de distribution des charges donc le matériau devient polarisé.

5.3.2 Modèles ab-initio de calcul de la polarisation

La polarisation d'un solide peut être exprimée comme une somme de la contribution ionique et électronique [85] :

- La contribution électronique provient du déplacement des électrons dans un atome par rapport au noyau.
- La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres

ions.

$$\vec{P} = \vec{P}_{ion} + \vec{P}_{ele} \quad (5.14)$$

La partie ionique \vec{P}_{ion} peut être obtenue par une somme sur les charges ponctuelles des noyaux mais le calcul de la polarisation électronique \vec{P}_{ele} sur la base de cette définition n'a jamais été effectué [86].

King-Smith et Vanderbilt [86] ont introduit une méthode pour résoudre le problème de calcul de la partie électronique de la polarisation, cette méthode permet de calculer la différence de polarisation (ΔP) entre n'importe quels deux états d'un même cristal, elle est basée sur les concepts de la mécanique quantique, où toutes les informations nécessaires pour un calcul de polarisation sont contenues dans les fonctions d'ondes du système, et la densité d'électrons qui est le module carré de la fonction d'onde, donc la polarisation est fondamentalement liée à la phase de la fonction d'onde [85].

5.3.3 La phase de Berry

La phase de Berry (Berry phase) [14] est une phase quantique qui se manifeste dans l'étude des systèmes quantiques en évolution adiabatique qui dépendent d'un certain nombre de paramètre classique. Cette phase est reliée à de nombreux phénomènes physiques comme l'effet Aharonov-Bohm [87].

Elle est une technique qui fournit une solution au problème de calcul de polarisation dans un système périodique. La polarisation électronique par maille élémentaire peut être obtenue à partir des parties périodiques des fonctions d'onde occupée du solide $\psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ comme suit :

$$\vec{P}_{ele} = -\frac{2iq}{(2\pi)^3} \sum_{n_{occ}} \int_{BZ} d\vec{k} \langle u_{nk} | \nabla | u_{nk} \rangle \quad (5.15)$$

où la différence de la polarisation électronique (ΔP) est définie par l'intégrale sur une maille élémentaire réciproque.

Appelons λ un paramètre du cristal, le terme électronique de la différence de polarisation est défini par l'équation suivante :

$$P(\lambda) - P(\lambda = 0) = \frac{-2e}{(2\pi)^3} \left(\int dK \frac{\partial}{\partial K_3'} \varphi_\lambda(K - K')|_{K-K'} - \int dK \frac{\partial}{\partial K_3'} \varphi_{\lambda=0}(K - K')|_{K-K'} \right) \quad (5.16)$$

où $\varphi(K - K')$ sont les phases de Berry. Les deux domaines d'intégrale sont des mailles élémentaires réciproques.

Dans la phase LiGaGe ($P6_3mc$) les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas toujours, créant ainsi un ensemble de dipôles orientés selon une même direction, il apparait en absence de toute contrainte externe une polarisation spontanée qui décrit la ferroélectricité.

Nous reportons au tableau(5.2) suivant les valeurs de la polarisation pour la phase hexagonale polaire LiGaGe ($P6_3mc$) pour les deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ en fonction de la concentration qui sont premièrement en bon accord avec les résultats théoriques de Bennett, deuxièmement ils sont diminué de $x=0$ jusqu'à $x=1$. Donc nous remarquons que le matériaux LiBeP dans la phase polaire LiGaGe c'est le meilleure pour l'application technologique parce que la polarisation 0.85 (C/m^2) de ce dernier est le plus proche de 1 (C/m^2)

TABLE 5.2: Les valeurs de la polarisation P (C/m^2) pour la phase LiGaGe ($P6_3mc$) des deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$.

concentration	$LiBeAs_{1-x}Sb_x$	$LiBeP_{1-x}Sb_x$
x=0	0.67(0.67 ²)	0.85(0.85 ²)
x=0.25	0.63	0.66
x=0.5	0.60	0.63
x=0.75	0.58	0.62
x=1	0.57(0.59 ²)	0.57(0.59 ²)

² Ref. [9]

5.4 Propriétés vibrationnelles

L'énergie d'une vibration du réseau ou onde élastique est quantifiée, le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé phonon. Les vibrations du réseau dans les

semiconducteurs sont décrites par la réponse à une distorsion de la cellule élémentaire, cette distorsion est obtenue par les déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre qui correspondent à l'état fondamental.

5.4.1 Les spectres des phonons

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

Les branches acoustiques

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

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

Les branches optiques

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

Dans notre cas, la maille élémentaire a 6 atomes. Donc, chaque composé possède 18 branches de dispersion, trois branches acoustiques, et 15 branches optiques. Les figures

5.5, 5.6, 5.7 et 5.8 illustrent les spectres de dispersion des phonons avec les densités d'états des phonons correspondantes totales et partielles (DOS) pour les deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ dans les deux phases tetragonale Cu_2Sb et hexagonale $LiGaGe$.

5.4. PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES

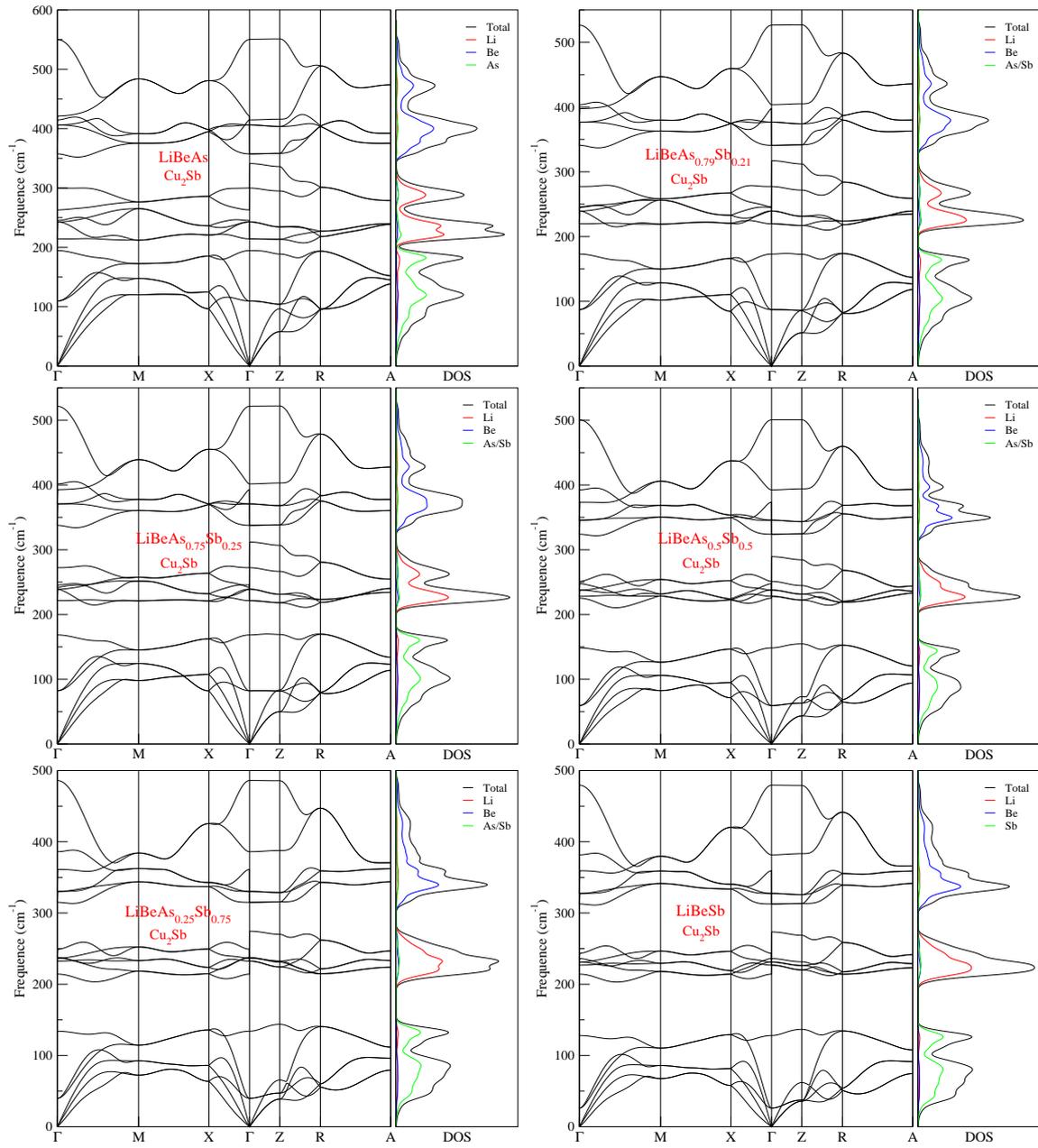


FIGURE 5.5: Spectre des phonons de $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase Cu_2Sb .

5.4. PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES

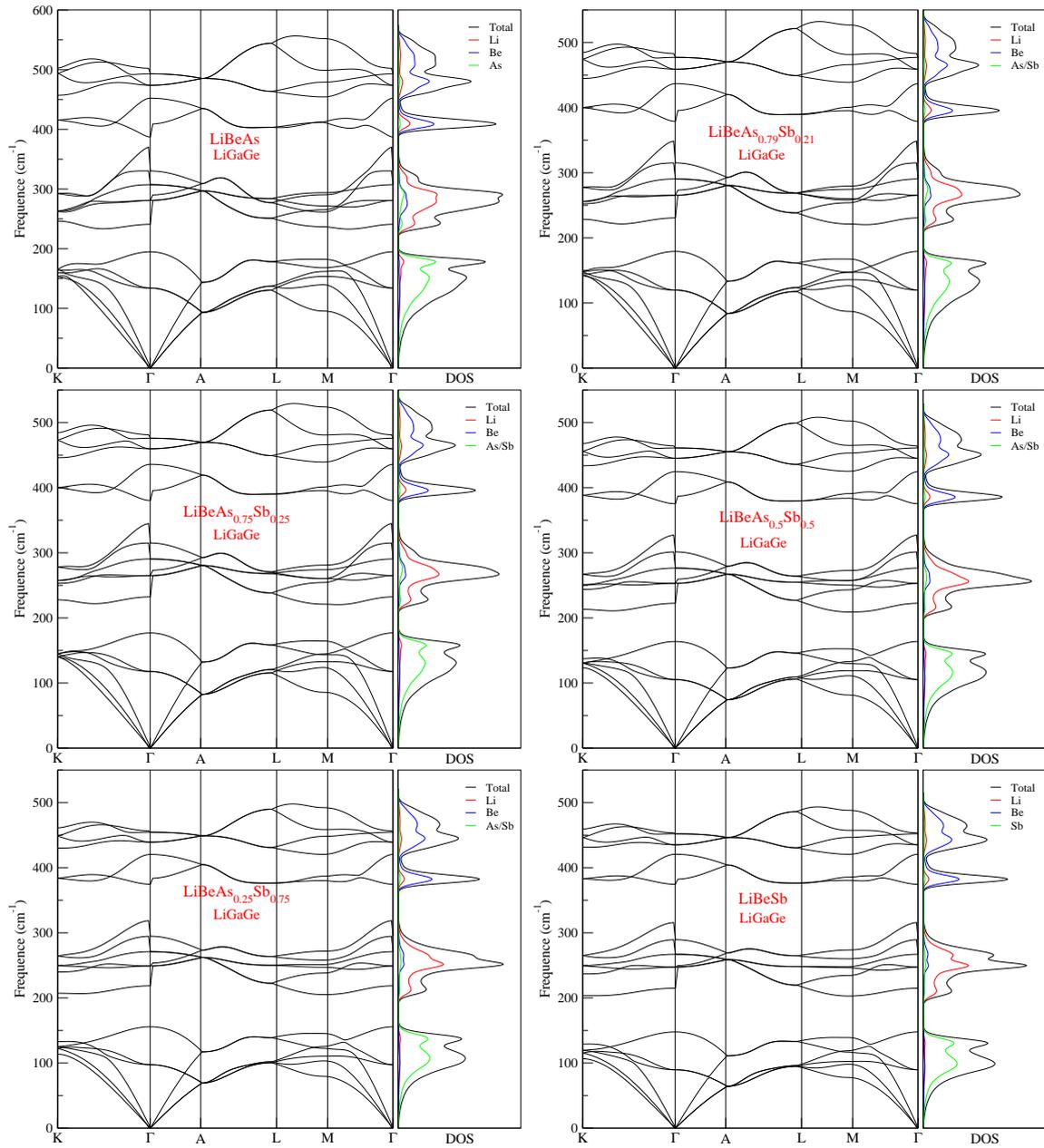


FIGURE 5.6: Spectre des phonons de $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la phase LiGaGe .

5.4. PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES

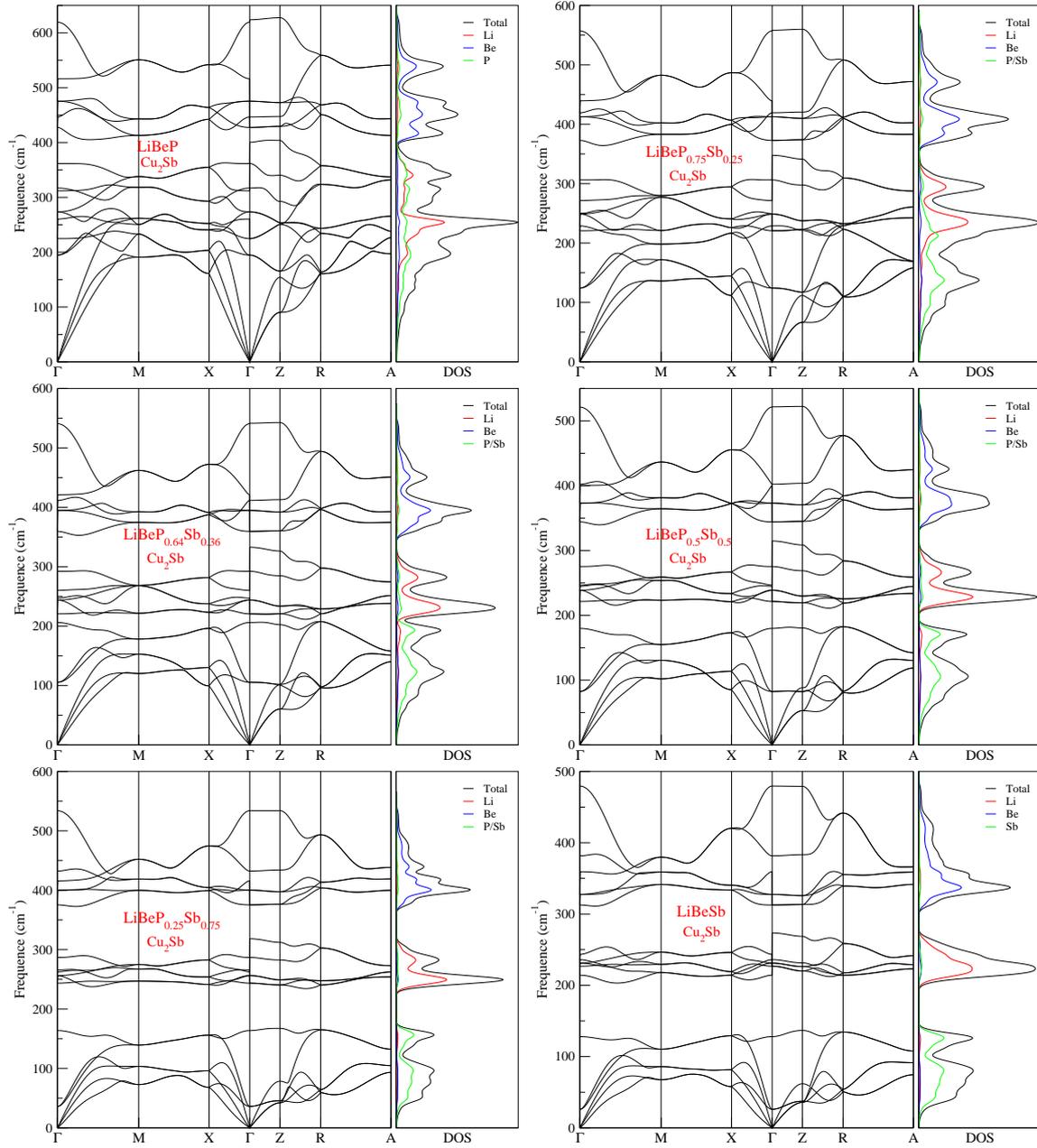


FIGURE 5.7: Spectre des phonons de $LiBeP_{1-x}Sb_x$ dans la phase Cu_2Sb .

5.4. PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES

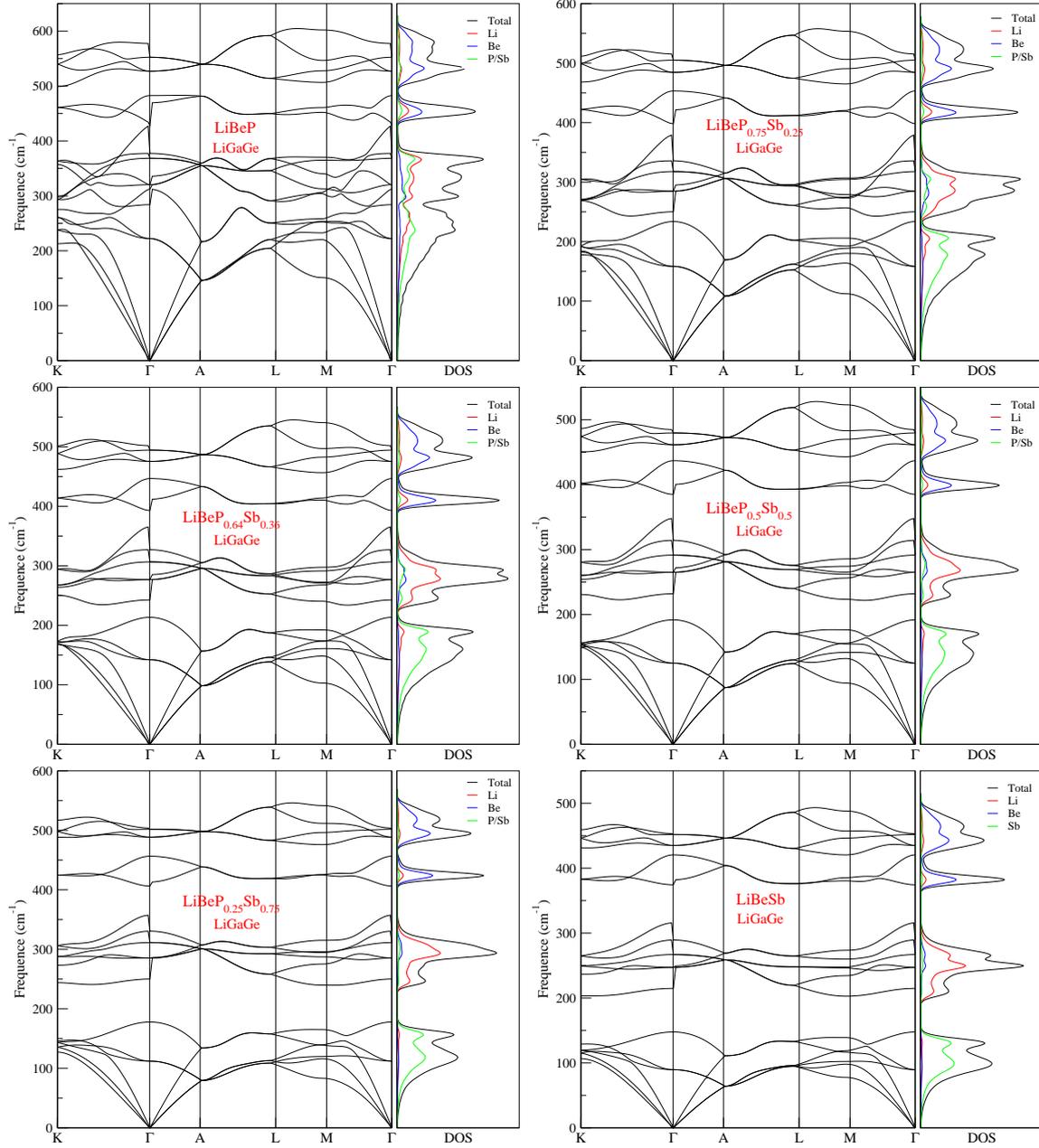


FIGURE 5.8: Spectre des phonons de $LiBeP_{1-x}Sb_x$ dans la phase LiGaGe.

✓ À partir des densités d'états des phonons partielles (DOS) pour les deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ dans les deux phases tetragonale Cu_2Sb et hexagonale $LiGaGe$, les branches basses (acoustiques) sont dues aux vibrations des atomes les plus lourds As, Sb et P, tandis que les plus hautes (optiques) sont causées par le mouvement de l'atome Be.

Nous avons utilisés la théorie des groupes (e.i. utilisant Bilbao Crystallographie Server) [88] qui permet de classer les modes propres au centre de la zone de Brillouin selon leur symétrie et pour analyser des modes propres de vibration dans le cas des deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ dans les deux phases tétragonale Cu_2Sb et hexagonale $LiGaGe$.

La phase tétragonale(Cu_2Sb)

La maille cristalline de la structure Cu_2Sb contient 6 atomes, 18 branches de phonons ; 3 branches acoustiques et 15 branches optiques. Le spectre vibrationnel associé au centre de la zone de Brillouin donné par la représentation M :

$$M = 2A_{1g} + 3A_{2u} + B_{1g} + 3E_u + 3E_g$$

avec les représentations E_u et E_g sont dégénérées, on note aussi que les modes indiqués par u sont infrarouges et ceux indiqués par g sont Raman active.

Les 3 branches acoustiques :

$$\Gamma_{ac} = A_{2u} + E_u$$

Les branches optiques :

$$\Gamma_{op} = B_{1g} + 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 3E_g$$

les branches optiques décomposent en 6 modes polaires dites infrarouge (2 modes A_{2u} et 4 modes E_u) et 9 modes non-polaires dites Raman active (6 modes E_g , 2 modes A_{1g} et 1 mode B_{1g}).

La phase hexagonale ($LiGaGe$)

la structure $LiGaGe$ contiens 6 atomes comme dans le cas de Cu_2Sb et la représentation M :

$$M = 3A_1 + 3B_1 + 3E_1 + 3E_2$$

avec la dégénérescence de E_1 et E_2 , les 3 branches acoustiques représentés par $A_1 + E_1$ et les branches optiques représentées par 3 modes infrarouges $A_1 + E_1$ et par 9 modes Raman $A_1 + 3E_2 + E_1$ les 3 branches restantes $3B_1$ représentent les modes silencieux.

Le plus remarquable dans le spectre de $LiGaGe$, A_1 et E_1 représentent en même temps le mode infrarouge et le mode Raman, les 6 phonons de la symétrie E_2 sont tous Raman

active.

les valeurs des fréquences de chaque phonon optique et l'assignement correspondante pour les deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ dans les deux phases tétragonale Cu_2Sb et hexagonale $LiGaGe$ sont données dans les tableaux 5.2, 5.3, 5.4 et 5.5.

TABLE 5.3: Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ dans la structure P_4/nmm au point Γ .

		Mode Raman			Mode infrarouge	
	Représentation	E_g	A_{1g}	B_{1g}	E_u	A_{2u}
x=0	Fréquence	109.64 242.89 406.34	194.60 299.93	414.78	214.37 357.50	263.17 550.12
x=0.21	Fréquence	87.26 239.46 376.82	173.03 277.34	403.75	219.75 340.91	245.82 526.42
x=0.25	Fréquence	82.21 239.10 370.76	168.38 272.30	401.67	221.38 337.66	241.91 521.52
x=0.5	Fréquence	59.31 237.75 345.68	148.41 251.14	392.50	228.06 323.95	225.17 500.59
x=0.75	Fréquence	39.82 236.61 330.30	134.04 237.70	386.02	232.44 314.99	214.19 485.98
x=1	Fréquence	26.06 231.10 327.52	127.97 236.02	381.59	226.79 312.69	214.16 479.43

TABLE 5.4: Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la structure P_4/nmm au point Γ .

		Mode Raman			Mode infrarouge	
	Représentation	E_g	A_{1g}	B_{1g}	E_u	A_{2u}
x=0	Fréquence	194.74	316.97	446.62	224.82	311.88
		273.48	361.71		427.55	619.41
		475.41				
x=0.25	Fréquence	124.30	228.88	419.35	220.78	271.49
		248.82	306.23		372.82	557.04
		412.66				
x=0.36	Fréquence	105.32	205.97	411.52	220.57	260.02
		243.79	292.16		359.40	540.65
		394.73				
x=0.5	Fréquence	82.37	179.76	402.25	221.35	246.42
		238.62	275.21		344.08	521.20
		373.08				
x=0.75	Fréquence	36.11	163.75	432.33	243.56	262.65
		256.30	286.84		375.42	533.89
		400.24				
x=1	Fréquence	26.06	127.97	381.59	226.79	214.16
		231.10	236.02		312.69	479.43
		327.52				

TABLE 5.5: Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la structure $P6_3mc$ au point Γ .

		Mode Raman et Mode infrarouge			Mode silencieux
	Représentation	A ₁	E ₁	E ₂	B ₁
x=0	Fréquence	240.92	307.29	134.10	194.86
		387.22	493.11	280.96	330.29
				473.48	452.30
x=0.21	Fréquence	230.71	290.53	119.80	179.20
		378.97	477.24	265.44	315.19
				459.03	436.94
x=0.25	Fréquence	232.30	290.51	117.68	176.84
		380.31	475.92	264.89	314.98
				459.75	435.90
x=0.5	Fréquence	222.45	276.53	105.25	163.72
		375.35	461.03	253.07	301.37
				445.21	424.66
x=0.75	Fréquence	218.51	270.90	97.36	155.65
		374.55	454.43	249.01	294.62
				439.16	420.25
x=1	Fréquence	214.81	266.93	89.56	147.68
		374.45	451.97	247.23	289.35
				435.12	420.55

TABLE 5.6: Les fréquences des phonons optiques calculées (en cm^{-1}) et l'assignement de symétrie de $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ dans la structure $P6_3mc$ au point Γ .

		Mode Raman et Mode infrarouge			Mode silencieux
Représentation		A ₁	E ₁	E ₂	B ₁
x=0	Fréquence	189.92	236.95	69.89	121.21
		346.37	411.25	222.72	256.12
				389.57	382.55
x=0.25	Fréquence	250.14	317.78	158.43	233.76
		398.30	504.99	284.86	335.82
				484.59	454.32
x=0.36	Fréquence	242.60	306.47	142.20	213.28
		393.02	494.39	276.73	326.91
				475.42	446.56
x=0.5	Fréquence	231.80	291.32	124.93	191.63
		385.03	479.60	264.96	314.12
				461.39	436.88
x=0.75	Fréquence	250.08	311.33	112.14	177.88
		406.40	501.79	285.45	330.50
				488.57	456.49
x=1	Fréquence	214.81	266.93	89.56	147.68
		374.45	451.97	247.23	289.35
				435.12	420.55

5.5 Propriétés thermodynamiques

Pour étudier les propriétés thermodynamiques des alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ pour les deux phases Cu_2Sb et LiGaGe en fonction de la température, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Le volume d'équilibre V de la maille élémentaire et le module de compressibilité sont obtenus à l'aide de l'équation d'état universelle (Vinet) [89] à la température $T = 0\text{K}$ (cas statique) pour les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

Dans la présente étude, les propriétés thermodynamiques sont calculées dans l'intervalle de température de 0 à 800 K et de 0 GPa à 40 GPa de la pression, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable.

5.5.1 La dépendance du volume V et du module de compressibilité B

Les effets de la température à $P=0$ GPa et les effets de la pression à $T= 300$ K sur le volume V de la cellule élémentaire et le module de compressibilité B pour les deux phases tétragonal Cu_2Sb et hexagonal LiGaGe des deux alliges $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{P}_x$ sont illustrés dans les figures (5.5, 5.6, 5.7 et 5.8).

On peut remarquer que pour les deux phases Cu_2Sb et LiGaGe des deux alliges $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) de $x=0$ jusqu'à $x=1$ le volume augmente mais le module de compressibilité diminue. À une pression donnée $P=0$ GPa le volume V de la cellule élémentaire et le module de compressibilité sont presque constants de 0 à 100 K. Au-dessus de cette température ($T>100$ K), le volume V de la cellule élémentaire croît avec l'augmentation de la température, tandis que le module de compressibilité diminue avec la température. Dans l'autre côté les effets de variation de volume et le module de compressibilité en fonction de la pression à température donnée $T=300\text{k}$, on remarque que lorsque la pression augmente le volume diminue alors que le module de compressibilité augmente. En fin on conclut que la température et la pression ont des effets opposés sur le volume et le module de compressibilité.

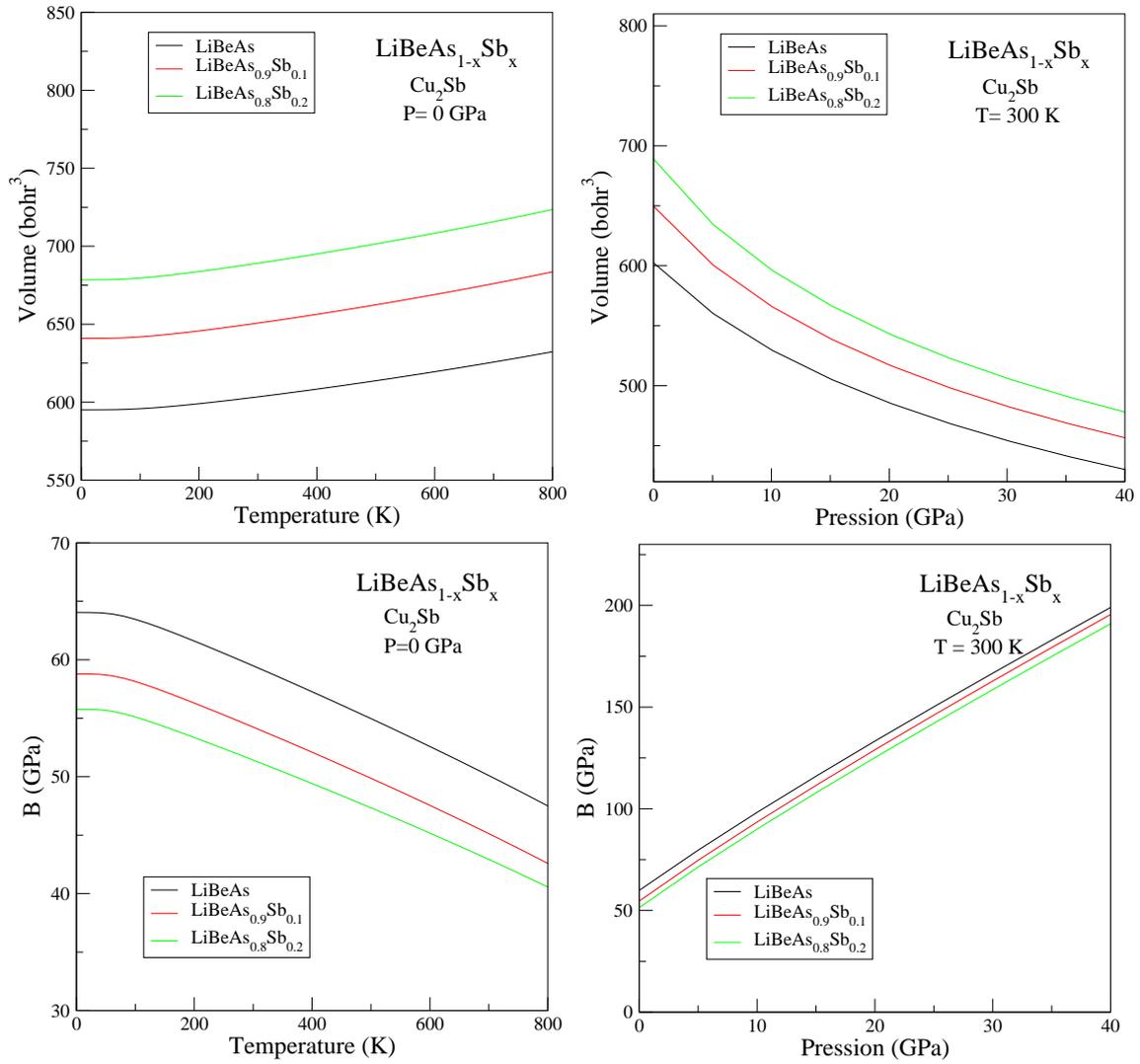


FIGURE 5.9: La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase Cu_2Sb de $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.

5.5. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

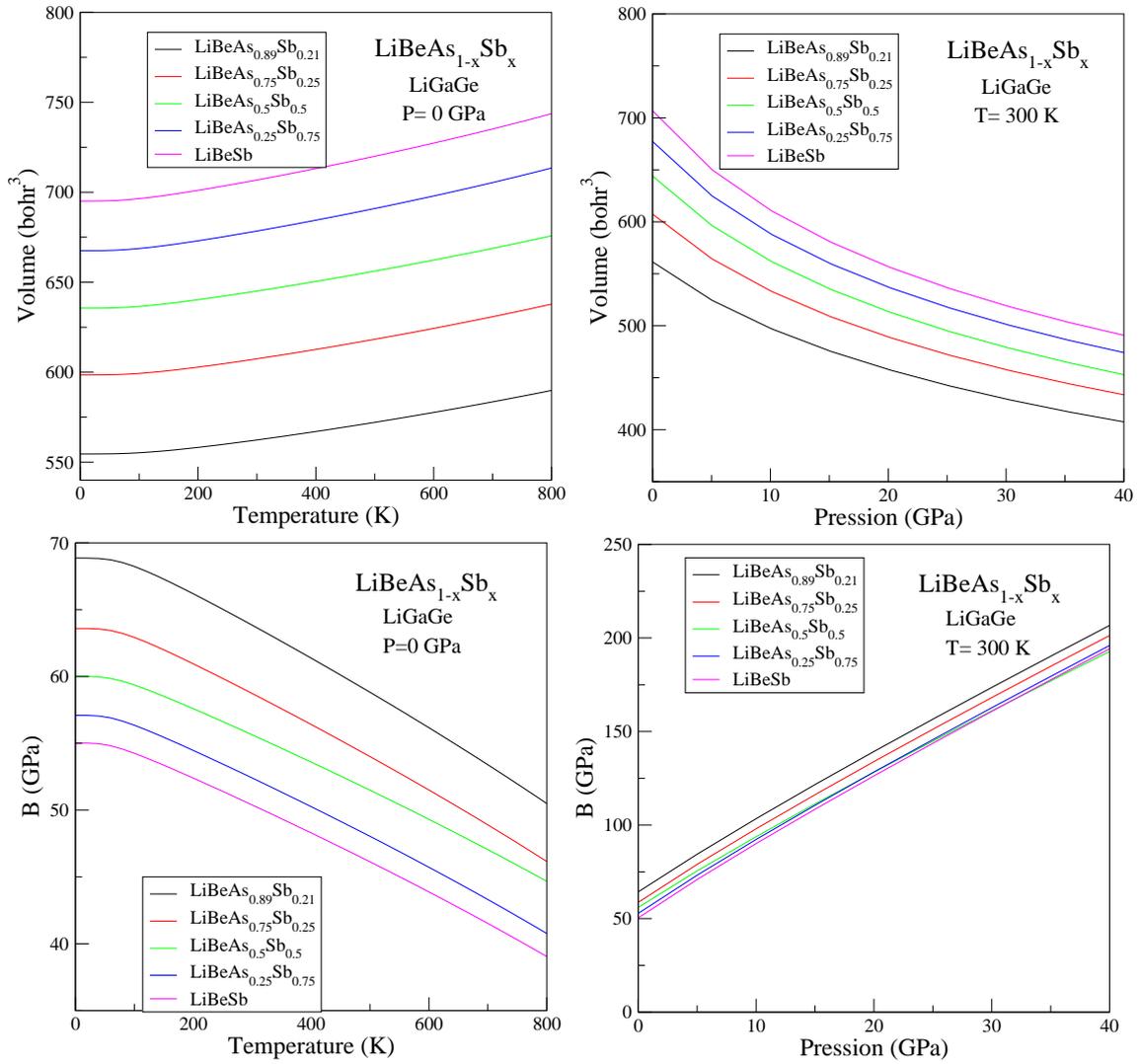


FIGURE 5.10: La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase LiGaGe de $LiBeAs_{1-x}Sb_x$.

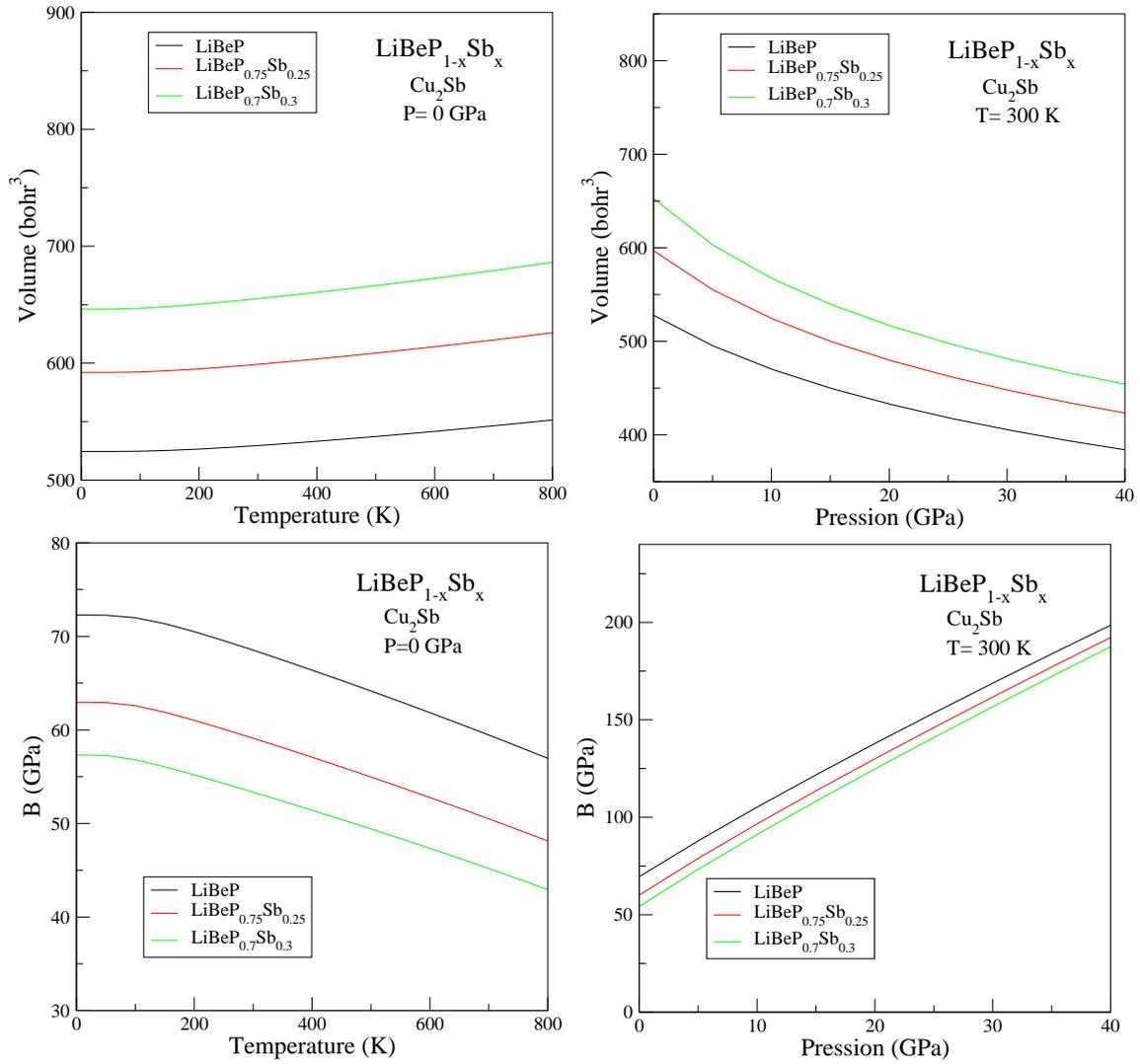


FIGURE 5.11: La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase Cu_2Sb de $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$.

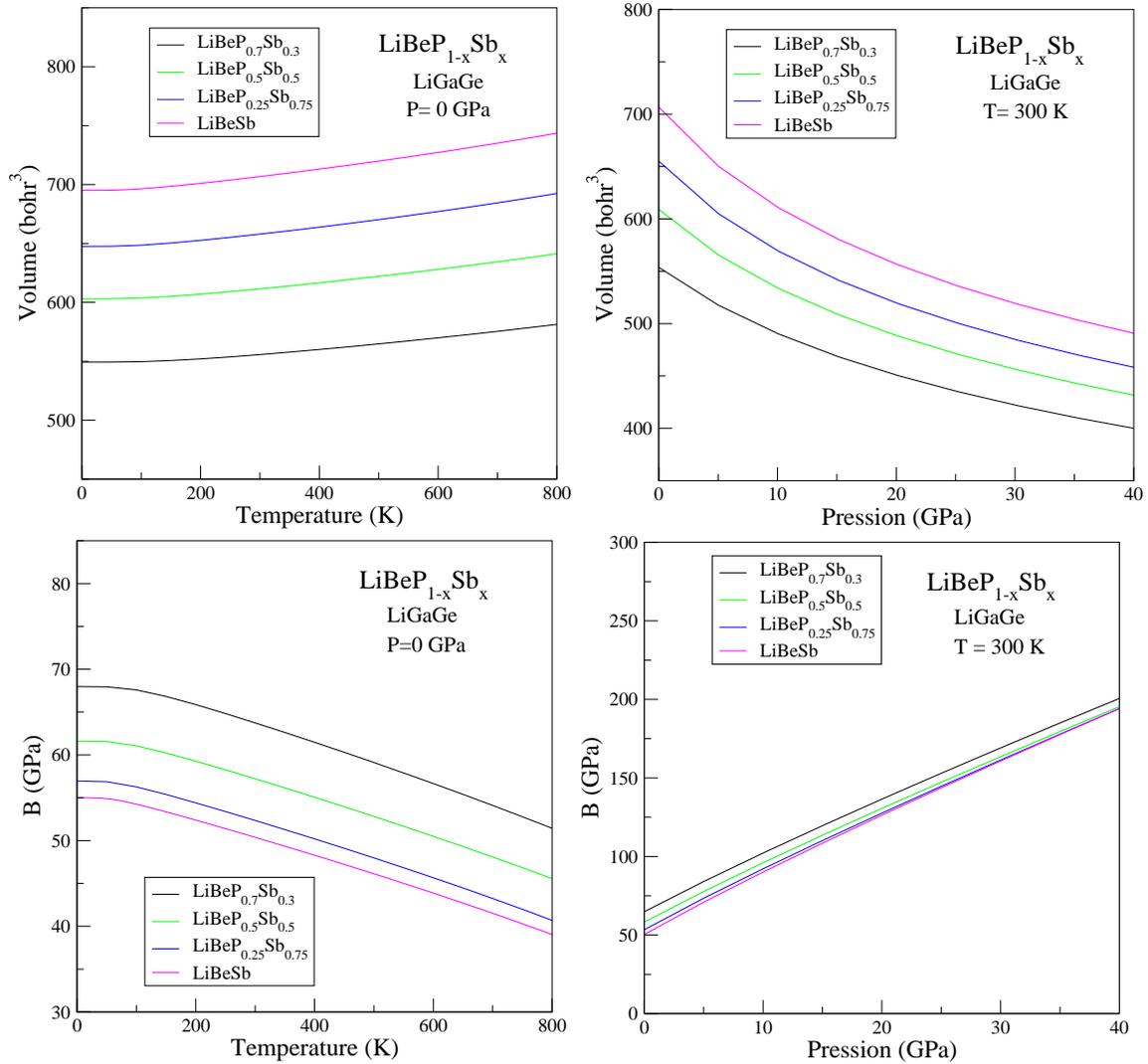


FIGURE 5.12: La variation du volume et du module de compressibilité avec la température et la pression pour la phase LiGaGe de $LiBeP_{1-x}Sb_x$.

5.5.2 Capacité calorifique

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel dans ses propriétés vibrationnelles et elle est également obligatoire pour de nombreuses applications. La variation de la capacité calorifique à volume constant $C_V(T)$ et à pression constant $C_P(T)$ qui varie en fonction de la température à $P=0$ GPa pour les deux phases tétragonal Cu_2Sb et hexagonal LiGaGe des deux alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$ sont illustrés dans les figures (5.9 et 5.10).

La capacité calorifique à volume constant

A $T=0$ K, la valeur de $C_V(T)$ est nulle, mais pour $T < 200$ K elle croit rapidement avec la température. Ceci met en évidence l'approximation du modèle de Debye utilisé ici. Cependant, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique à volume constant $C_V(T)$ est éliminé aux températures élevées ($T > 250$ K), et la capacité calorifique $C_V(T)$ se rapproche de la limite de Dulong-Petit, ce qui est commun à tous les matériaux à haute température.

La capacité calorifique à pression constante

Les variations de $C_P(T)$ pour les alliages étudiés présentent des caractéristiques similaires. A partir de ces figures, ils sont montrés que lorsque $T < 200$ K, les caractéristiques de la variation des valeurs de $C_P(T)$ sont similaires à celles de $C_V(T)$. toutefois, dans la gamme de haute température, le changement de $C_P(T)$ est différent de celui de $C_V(T)$. les valeurs de $C_P(T)$ augmentent avec l'augmentation de la température et ne convergent pas vers une valeur constante.

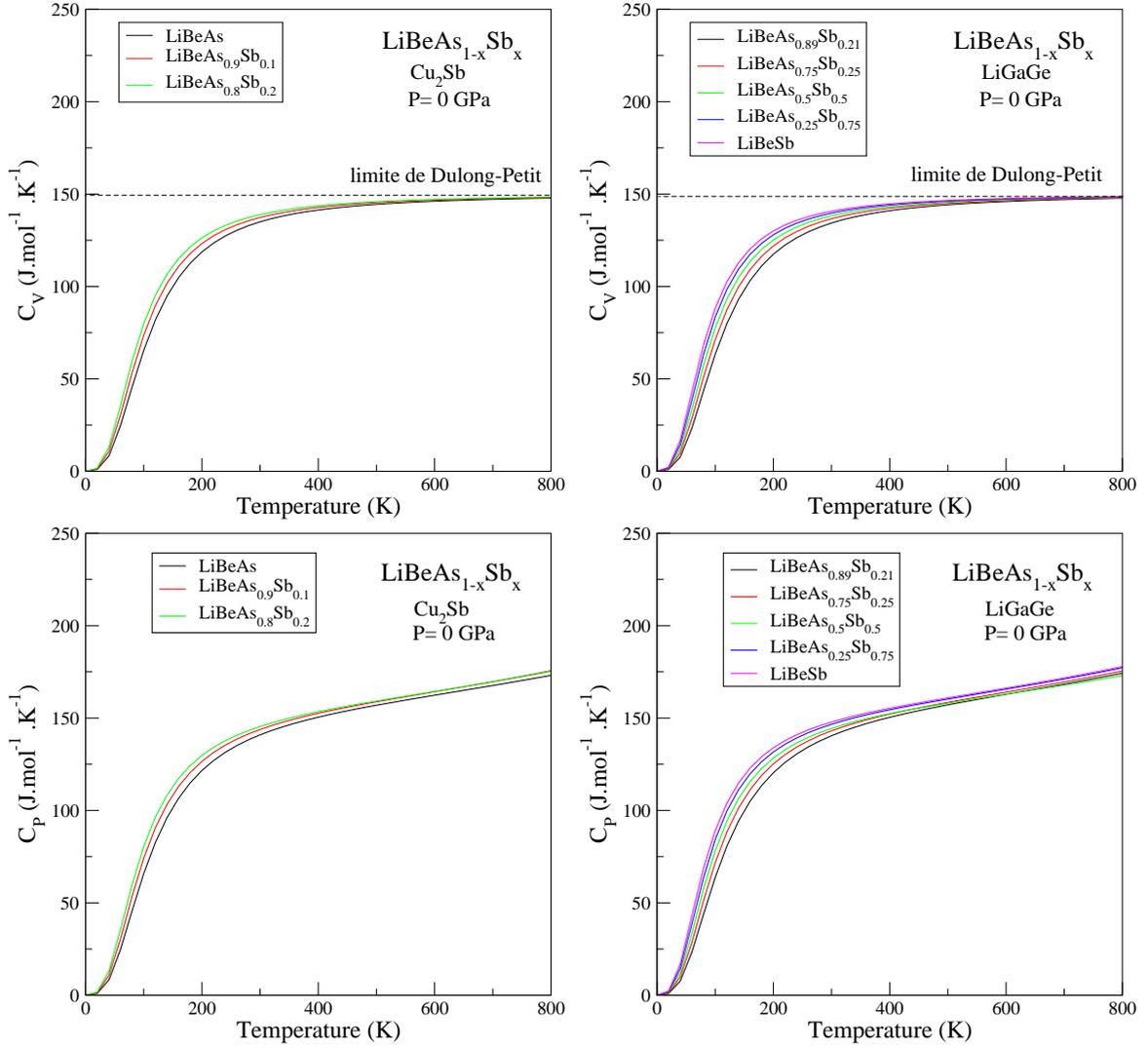


FIGURE 5.13: La variation du capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P en fonction de la température pour Cu_2Sb et LiGaGe de l'alliage $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.

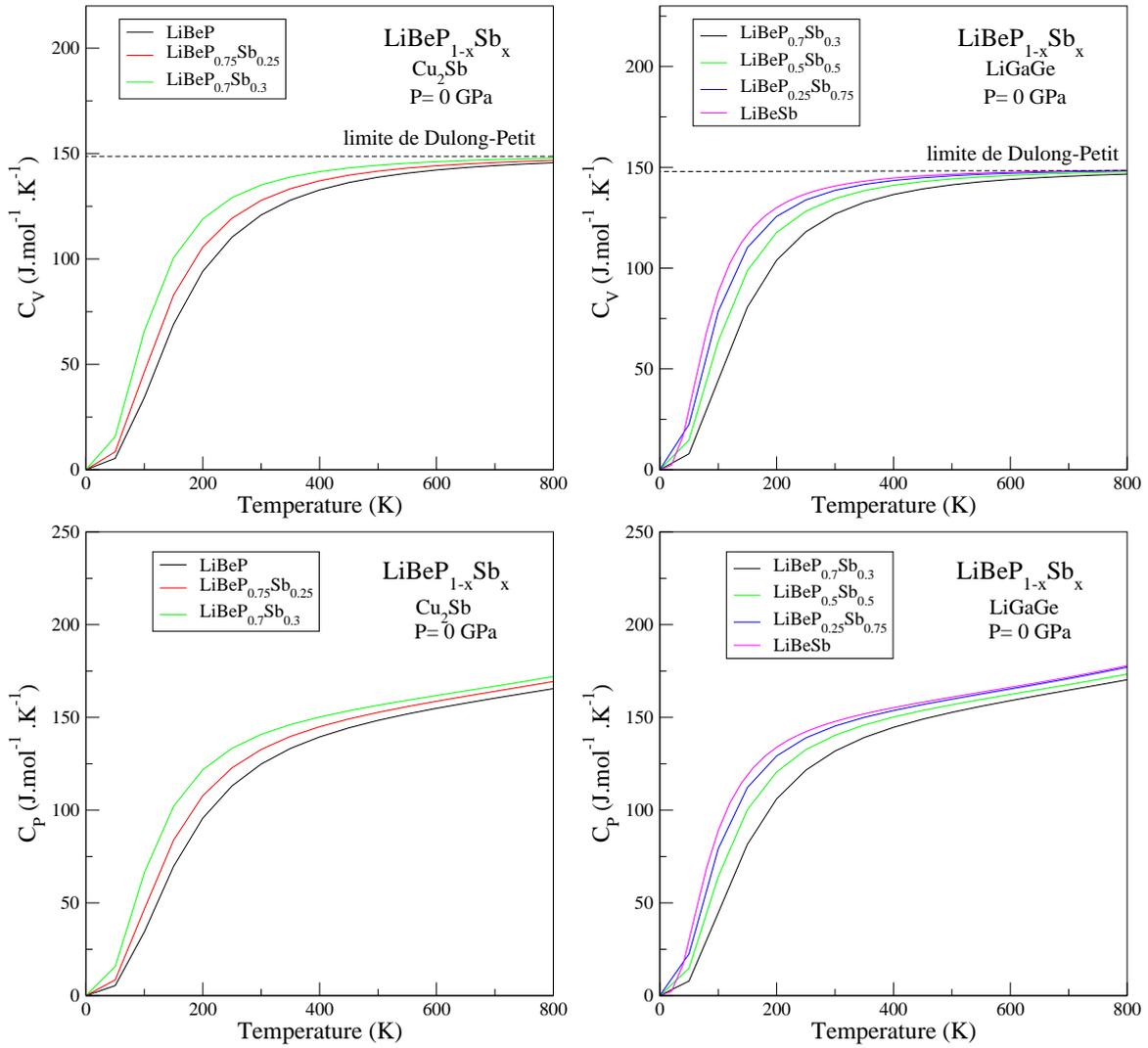


FIGURE 5.14: La variation du capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P en fonction de la température pour Cu_2Sb et LiGaGe de l'alliage $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.

5.5.3 Température de Debye

Les figures 5.11 et 5.12 montrent l'évolution de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à $P=0$ GPa et en fonction de la pression à $T=300$ K pour les deux phases tetragonal Cu_2Sb et hexagonal LiGaGe des deux alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$.

On voit que θ_D diminue de $x=0$ jusqu'à $x=1$. A $P=0$ GPa on peut clairement voir que θ_D est quasiment constante de 0 à 100 K puis elle décroît linéairement avec la température et à $T=300$ K elle augmente linéairement avec la pression pour les deux phases des deux alliages.

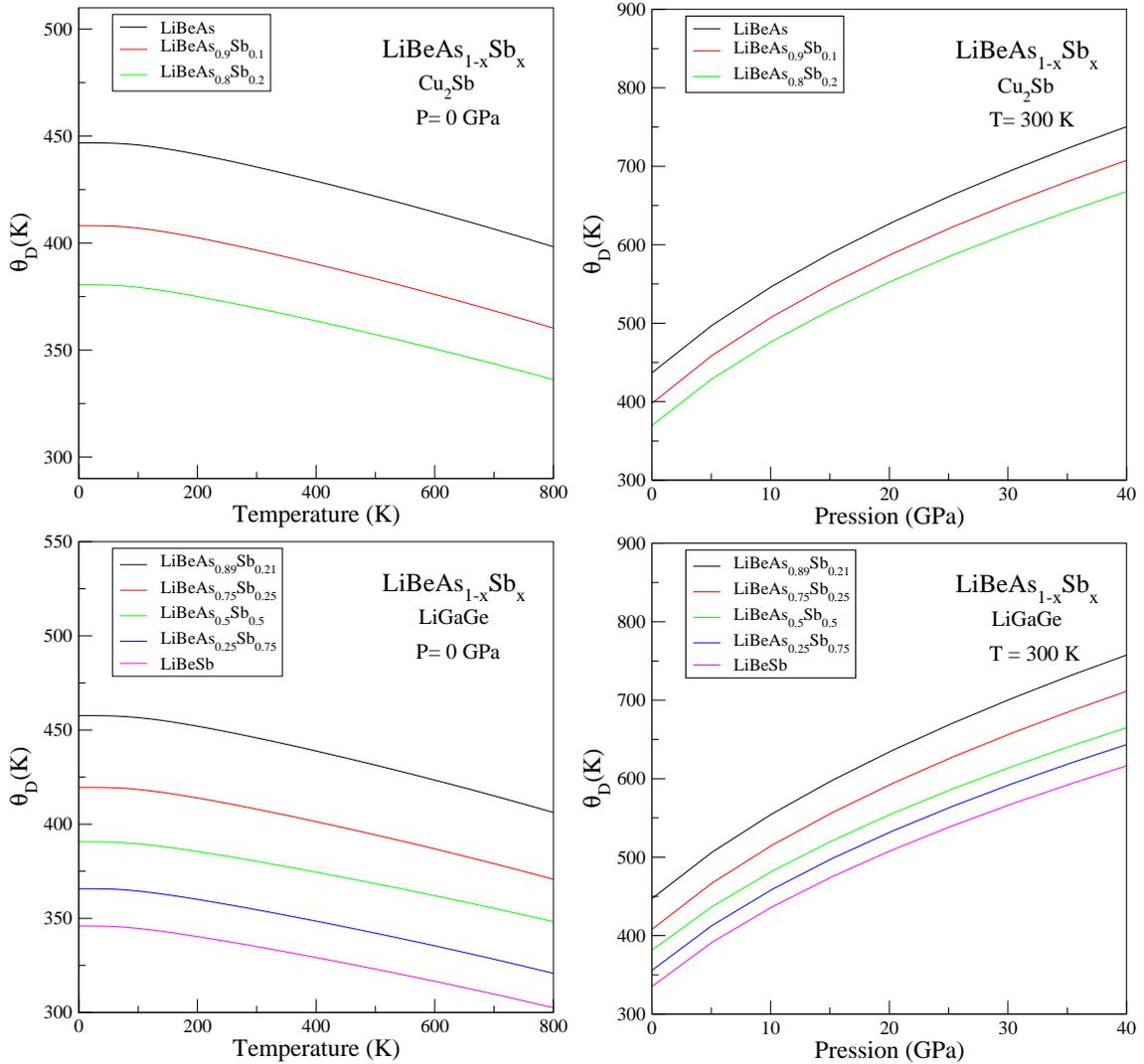


FIGURE 5.15: La variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et de la pression pour Cu_2Sb et LiGaGe de l'alliage $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.

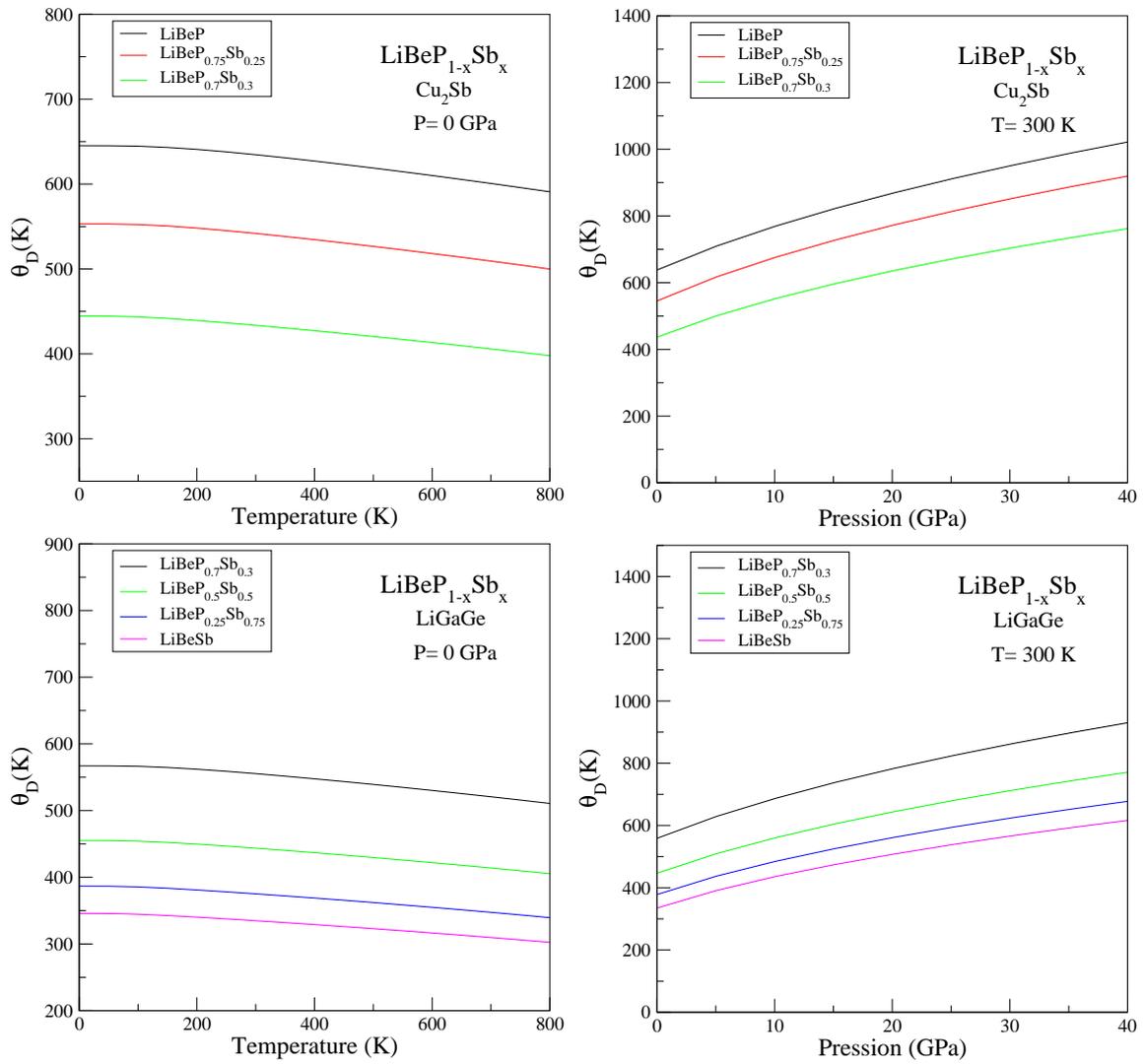


FIGURE 5.16: La variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et de la pression pour Cu_2Sb et LiGaGe de l'alliage $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$.

5.5.4 Coefficient de dilatation thermique

Dans la Figure 5.13, on présente l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α pour la phase Cu_2Sb et la phase LiGaGe des alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$. On montre que à une pression donnée $p = 0$ GPa le coefficient thermique α augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 300 K. Au-dessus de cette température, α se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée pour les deux phases des deux alliages.

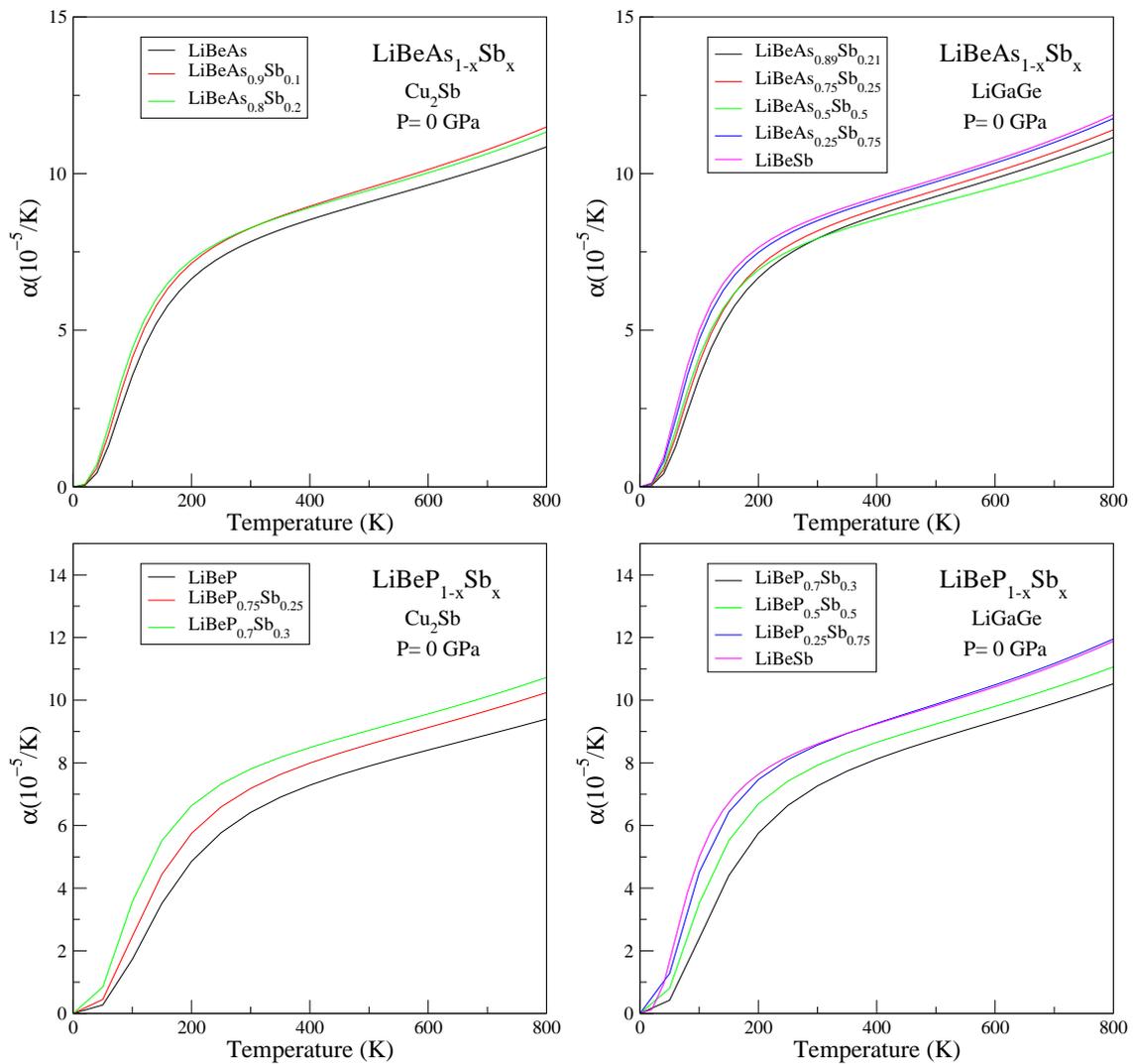


FIGURE 5.17: La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour Cu_2Sb et LiGaGe des alliages $\text{LiBeAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ et $\text{LiBeP}_{1-x}\text{Sb}_x$.

CONCLUSION

En conclusion, nous avons présenté une étude ab-initio en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les deux approches (FP-LAPW et PP) pour prédire les transitions de phase sous pression et concentration de quelques composés ternaires à base de lithium ainsi que l'évaluation de certaines propriétés utiles.

La compréhension des corrélations entre la structure et les propriétés physiques des cristaux est très importante pour l'optimisation et l'innovation de nouveaux matériaux à l'application technologique.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume nous a permis d'évaluer plusieurs grandeurs physiques. En particulier, la géométrie de l'état fondamentale ainsi que les paramètres de l'équation d'états sont obtenus avec succès pour toutes les matériaux considérés dans ce travail, Les paramètres structuraux calculés pour le LiBeAs, LiBeSb et le LiBeBi à l'aide de la méthode FP-LAPW et avec L'approximation modifiée du gradient généralisé PBEsol sont en bon accord avec les paramètres expérimentaux et théoriques rapportés.

Sous pression, à partir de la variation de l'enthalpie en fonction de la pression on a trouvé que LiBeAs présente une transition de la phase Cu_2Sb à la structure polaire $LiGaGe$ à 3,95 GPa, puis il se transforme de la structure $LiGaGe$ à celle du Ni_2In à 66,62 GPa. LiBeSb présente une transition de phase de la structure $LiGaGe$ à la

structure Ni_2In à 63,95 GPa. Pour LiBeBi, deux transitions de phase sont prévues, la première de la structure $LiGaGe$ à la structure $MgSrSi$ à 50 GPa puis de cette dernière à la structure Ni_2In à 61 GPa.

Les structures de bandes électroniques et les densité d'état totale et partielle des composés étudiés dans les différentes phases sont calculés en utilisant la fonctionnelle PBEsol et le Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ. À l'état fondamental, les composés étudiés possèdent des petits gaps indirects, qui sont plus élevés avec le potentiel mBJ que ceux obtenus avec le PBEsol. La nature du gap de LiBeSb passe d'indirect à direct à 62 GPa. Pour les propriétés optiques, les pics dans les parties imaginaires du tenseur diélectrique pour les trois composés sont attribués aux transitions de la structure des bandes et sont discutés. La biréfringence et le coefficient d'absorption ont été étudiés. La dépendance de la pression de la constante diélectrique électronique est cohérente avec la variation de gap d'énergie. LiBeBi dans sa structure $LiGaGe$ possède les coefficients d'absorption les plus élevés dans le régime visible, ce composé ainsi que LiBeSb sont donc des matériaux prometteurs pour une application pratique dans le régime visible. D'autres études théoriques et expérimentales sont nécessaires pour étudier l'utilité potentielle de ces matériaux.

L'étude des propriétés élastiques dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) avec la méthode PP et l'approximation du gradient généralisé (GGA) nous a permis de conclure que les valeurs des constantes élastiques obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique des matériaux étudiés. Plusieurs paramètres élastiques ont été ainsi calculés comme le module de compressibilité B , les valeurs du rapport B/G , Le module de cisaillement et le module de Young. Ensuite, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques en appliquant l'approximation quasi-harmonique de Debye mis en œuvre dans le programme de Gibbs. Nous avons présenté et discuté les résultats obtenus concernant l'évolution du volume V , capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constante C_P , coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye θ_D et le module de compressibilité B_0 en fonction de la température allant de 0 K à une

température de 800 K pour des pressions différentes.

Pour la stabilité d'une phase ferroélectrique polaire nous avons effectué des calculs ab-initio avec l'approximation du cristal virtuel (Virtual-Crystal Approximation VCA) pour les deux alliages $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et $LiBeP_{1-x}Sb_x$ basée sur la méthode des pseudo potentiels, sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). La variation de l'énergie en fonction du volume nous a permis de prédire une transition de phases de Cu_2Sb à $LiGaGe$ à la concentration de $x = 0.21$ pour $LiBeAs_{1-x}Sb_x$ et de $x = 0.36$ pour $LiBeP_{1-x}Sb_x$.

Dans la phase hexagonale type $LiGaGe$ et à l'aide de la théorie de la polarisation appelée phase de Berry, on a calculé la polarisation spontanée des deux alliages. Utilisant la théorie DFPT, l'analyse des modes propres de ces alliages au centre de la zone de Brillouin (point Γ) a été faite. En fin, les propriétés thermodynamiques ont été déterminées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour des deux alliages.

Nos résultats obtenus sur les propriétés élastique, thermodynamique et l'analyse des modes de vibrations de ces matériaux et leurs alliages à notre connaissance aucun travail tant théorique qu'expérimental, n'a été reporté, ce qui nous a privé de faire une comparaison, néanmoins, on considère que nos résultats serviront comme référence pour les travaux à venir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Nowotny, H., and Bachmayer, K. (1950). Die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 81(4), 488-496.
- [2] Juza, R., Langer, K., and Von Benda, K. (1968). Ternary nitrides, phosphides, and arsenides of lithium. Angewandte Chemie International Edition in English, 7(5), 360-370.
- [3] Gruhn, T. (2010). Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications. Physical Review B, 82(12), 125210.
- [4] Kieven, D., Klenk, R., Naghavi, S., Felser, C., and Gruhn, T. (2010). I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics : Ab initio calculations. Physical Review B, 81(7), 075208.
- [5] Shen, Q., Chen, L., Goto, T., Hirai, T., Yang, J., Meisner, G. P., and Uher, C. (2001). Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds. Applied Physics Letters, 79(25), 4165-4167.
- [6] Balke, B., Barth, J., Schwall, M., Fecher, G. H., and Felser, C. (2011). An alternative approach to improve the thermoelectric properties of half-Heusler compounds. Journal of electronic materials, 40(5), 702-706.
- [7] Tiburtius, C., and Schuster, H. U. (1977). Die Kristallstruktur des LiBeAs/The Crystal Structure of LiBeAs. Zeitschrift für Naturforschung B, 32(1), 116-117.

- [8] Tiburtius, C., and Schuster, H. U. (1978). LiBeSb und LiZnBi, ternäre Verbindungen mi Wurtzitgerust LiBeSb and LiZnBi, Ternary Compounds with a Wurtzit-type Lattice. *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 33(1), 35-38.
- [9] Bennett, J. W., Garrity, K. F., Rabe, K. M., and Vanderbilt, D. (2012). Hexagonal A B C semiconductors as ferroelectrics. *Physical review letters*, 109(16), 167602.
- [10] Bennett, J. W., Garrity, K. F., Rabe, K. M., and Vanderbilt, D. (2013). Orthorhombic A B C Semiconductors as Antiferroelectrics. *Physical review letters*, 110(1), 017603.
- [11] Zhang, X., Yu, L., Zakutayev, A., and Zunger, A. (2012). Sorting Stable versus Unstable Hypothetical Compounds : The Case of Multi-Functional ABX Half-Heusler Filled Tetrahedral Structures. *Advanced Functional Materials*, 22(7), 1425-1435.
- [12] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., and Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
- [13] <http://www.abinit.org>
- [14] Berry, M. V. (1984). Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 392(1802), 45-57.
- [15] Dai, J. Q., Zhu, J. H., and Xu, J. W. (2016). Lattice dynamics, electronic structure, and optical properties of LiBeSb : A hexagonal ABC-type hyperferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 120(3), 034103.
- [16] Gupta, P., and Srivastava, R. K. (2010). Overview of multi functional materials. *New trends in technologies : Devices, computer, communication and industrial systems*, 1.
- [17] Wang, Z. L., and Kang, Z. C. (2012). *Functional and smart materials : structural evolution and structure analysis*. Springer Science and Business Media.
- [18] de Rosnay, J. (2000). *Les matériaux intelligents*. Service du film de recherche scientifique.
- [19] Sherrill, C. D. (2005). *The born-oppenheimer approximation*. School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, 242.

-
- [20] Kittel, C., McEuen, P., Dion, J., and McEuen, P. (2007). Physique de l'état solide : cours et problèmes. Dunod.
- [21] Dorlot, J. M., Bailon, J. P., and Masounave, J. (1986). Des matériaux, 2ème édition revue et augmentée, pp13, p467.
- [22] Giraud, F. (2002). Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive. These de doctorat, Université Lille I.
- [23] Hadni, A., Henninger, Y., Thomas, R., Vergnat, P., and Wyncke, B. (1965). Sur les propriétés pyroélectriques de quelques matériaux et leur application à la détection de l'infrarouge. *Journal de Physique*, 26(6), 345-360.
- [24] Lee, M. H., Guo, R., and Bhalla, A. S. (1998). Pyroelectric sensors. *Journal of electroceramics*, 2(4), 229-242.
- [25] Vilarinho, P. M. (2005). Functional materials : properties, processing and applications. In *Scanning Probe Microscopy : Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials* (pp. 3-33). Springer, Dordrecht.
- [26] Dresselhaus, M. S. (2001). *Solid State Physics Part I : Transport Properties of Solids. Lect. Course.*
- [27] Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13), 437-490.
- [28] Born, M., and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
- [29] Hartree, D. R. (1928, July). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 3, pp. 426-437). Cambridge University Press.
- [30] Zerarga F. (2008), Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de quelques spinelle, Thèse de magister, Université de M'sila .
- [31] Bernard Silvi, Méthode Hartree-Fock, Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie(FRANCE).
- [32] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.

- [33] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [34] Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev.*, 136, B864.
- [35] Nagy, Á. (1998). Density functional. Theory and application to atoms and molecules. *Physics Reports*, 298(1), 1-79.
- [36] Perdew, J. P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- [37] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [38] Becke A. D. , Johnson E. R.(2006). A simple effective potential for exehane, *Journal of Chemical Physics*, 124, 22110-1-22110-4.
- [39] Tran, F., and Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [40] Zaari, H. (2015). Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : cas du ZnTe, CdFe₂O₄, MgB₂.
- [41] Becke, A. D., and Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [42] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., and Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2), 515.
- [43] [https ://docs.abinit.org/topics/DFPT/](https://docs.abinit.org/topics/DFPT/)
- [44] Gonze, X., Allan, D. C., and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24), 3603.
- [45] Gonze, X. (1997). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, 55(16), 10337.

- [46] Baroni, S., Giannozzi, P., and Testa, A. (1987). Green χ -function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters*, 58(18), 1861.
- [47] Wagner, J. M. (2004). *Structure and Lattice Dynamics of GaN and AlN : Ab Initio Investigations of Strained Polytypes and Superlattices* (Doctoral dissertation, PhD Thesis, Friedrich-Schiller-Universität, Jena).
- [48] Allard, A. (2011). *Etude ab initio des phonons du graphene sur substrats métalliques* (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [49] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [50] Slater, J. C. (1964). Energy band calculations by the augmented plane wave method. In *Advances in quantum chemistry* (Vol. 1, pp. 35-58). Academic Press.
- [51] Slater, J. C. (1965). *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2 : Symmetry and Energy Bands in Crystals*. New York.
- [52] Souadkia, M. (2013). *Semi-conducteurs polaires : Etude des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques* (Doctoral dissertation).
- [53] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [54] Ziman, J. M. (1972). *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge university press.
- [55] Fletcher, G. C. (1971). *The electron band theory of solids*. North-Holland.
- [56] Ouendadji, S.(2010). *Étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW)*(Doctoral dissertation).
- [57] <http://www.castep.org>
- [58] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [59] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [60] Zaoui, A., and Hassan, F. E. H. (2001). Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of BN, BP, BAs and BSb. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(2), 253.

- [61] Ferhat, M., Zaoui, A., Certier, M., and Aourag, H. (1998). Electronic structure of BN, BP and BAs. *Physica B : Condensed Matter*, 252(3), 229-236.
- [62] Kerker, G. P. (1980). Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13(9), L189.
- [63] Troullier, N., and Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), 1993.
- [64] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13), 136406.
- [65] Tran, F., and Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [66] Blöchl, P. E., Jepsen, O., and Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223.
- [67] Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P. M., Beuken, J. M., Bottin, F., Boulanger, P., ... and Deutsch, T. (2009). ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12), 2582-2615.
- [68] Monkhorst, H. J., and Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- [69] Blanco, M. A., Francisco, E., and Luana, V. (2004). GIBBS : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1), 57-72.
- [70] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30(9), 244.
- [71] Wang, X. G., Weiss, W., Shaikhutdinov, S. K., Ritter, M., Petersen, M., Wagner, F., ... and Scheffler, M. (1998). The hematite (α -Fe₂O₃)(0001) surface : evidence for domains of distinct chemistry. *Physical Review Letters*, 81(5), 1038.

- [72] Ambrosch-Draxl, C., and Sofo, J. O. (2006). Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer physics communications*, 175(1), 1-14.
- [73] Azzouz, L., Halit, M., Rérat, M., Khenata, R., Singh, A. K., Obeid, M. M., ... and Wang, X. (2019). Structural, electronic and optical properties of ABTe₂ (A= Li, Na, K, Rb, Cs and B= Sc, Y, La) : Insights from first-principles computations. *Journal of Solid State Chemistry*, 279, 120954.
- [74] Born, M., and Huang, K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press.
- [75] Wu, Z. J., Zhao, E. J., Xiang, H. P., Hao, X. F., Liu, X. J., and Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles. *Physical Review B*, 76(5), 054115.
- [76] Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Taubner.
- [77] Reuss, A. (1929). *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49.
- [78] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- [79] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- [80] Frantsevich, I. N. (1982). *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators*. Reference book.
- [81] The abinit code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. <http://www.abinit.org>.
- [82] Blanco, M. A., Pendás, A. M., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R. (1996). Thermodynamical properties of solids from microscopic theory : applications to MgF₂ and Al₂O₃. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 368, 245-255.
- [83]

- [84] Bellaiche, L., and Vanderbilt, D. (2000). Virtual crystal approximation revisited : Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Physical Review B*, 61(12), 7877.
- [85] Wood, C., and Jena, D. (Eds.). (2007). Polarization effects in semiconductors : from ab initio theory to device applications. Springer Science and Business Media.
- [86] King-Smith, R. D., and Vanderbilt, D. (1993). Theory of polarization of crystalline solids. *Physical Review B*, 47(3), 1651.
- [87] Aharonov, Y., and Bohm, D. (1959). Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Physical Review*, 115(3), 485.
- [88] <https://www.cryst.ehu.es/>
- [89] Vinet, P., Ferrante, J., Rose, J. H., and Smith, J. R. (1987). Compressibility of solids. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 92(B9), 9319-9325.