

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université de 08 Mai 1945-Guelma

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de
la Matière Département des Sciences de la Matière**

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Babouri Chayma

**Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et
dynamiques du composé LiBeAs.**

Sous la Direction de :

Dr. Guechi Nassima

Juin 2025

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

A mes parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices, leur soutien moral et leur confiance constante. Sans eux, rien de tout cela n'aurait été possible. Que ce travail soit le reflet de toute ma gratitude envers eux.

A mes frères Mohamed et Abdellah mes piliers dans cette vie et ma soeur Farah, mon éternelle complice.

A ma grand-mère, ma seconde mère, Mama Deloula, dont la présence constante m'a offert une force et une sérénité inestimables tout au long de mon parcours.

A mon mari (B.Mehdi), merci du fond du coeur pour ta foi en moi, ton soutien indéfectible.

A ma tante(CH.Fatiha), professeure de physique, un véritable exemple dans ma vie.

A Bouchra, ma meilleure amie et confidente, pour son amitié sincère, sa présence rassurante et ses mots justes dans les moments de doute comme dans ceux de joie. Ta loyauté et ton soutien comptent énormément pour moi.

Manar,Sana,Youssra , mes belles âmes soeurs d'amitié.

A Iman, mon délicat papillon.

A tous ceux qui m'aiment ,A tous ce que j'aime.

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, Louange à Allah, par Sa grâce s'accomplissent les bonnes oeuvres. je remercie chaleureusement mon encadrante, Madame Dr. Geuchi Nassima, pour son accompagnement rigoureux, bienveillant et toujours disponible. Son soutien a été essentiel pour orienter mes réflexions et structurer ce mémoire. Travailler sous sa direction a été une expérience marquante, pour laquelle je lui suis profondément reconnaissante. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à madame Dr.Karfaf Saliha pour sa précieuse aide, ses conseils avisés et son soutien généreux constant durant la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à l'ensemble des enseignants du département de physique, ainsi qu'aux membres du laboratoire de physique LPG, en particulier feu Pr. Bennacer, que Dieu ait son âme, Pr. Zanat et Dr. Kalarass , pour la richesse de leurs enseignements.

Je tiens à adresser un remerciement tout particulier à ma collègue Elbekri Meriem.avec qui j'ai eu la chance de partager cette expérience riche en échanges, en efforts communs et en réussites.

Enfin, à toi qui lis ces lignes, connu ou inconnu, Si d'une façon ou d'une autre tu as contribué à ce chemin,Sache que ma gratitude t'est adressée.

B.Chayma

Résume en arabe

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، والإلكترونية، والاهتزازية للمركب $LiBeAs$ في طوريه: الرباعي (من نوع Cu_2Sb) والسداسي (من نوع $LiGaGe$)، وذلك باستخدام حسابات من النوع *abinitio* استنادًا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم تنفيذ الحسابات باستخدام طريقة الجهد الزائف والموجات المستوية. أما جهد التبادل الارتباط فقد تم التعامل معه في إطار تقريب التدرج المعمم (GGA). لقد حددنا العلامات البنيوية وكذلك معاملات الانضغاطية. وقد تم التنبؤ بحدوث انتقال طوري من الدرجة الأولى بين البنيتين تحت تأثير الضغط. من الناحية الإلكترونية، يُظهر المركب فجوة غير مباشرة في كلا الطورين. أما أطيف الفونونات، التي تم الحصول عليها باستخدام طريقة ($DFPT$)، فتُظهر أن جميع الترددات موجبة، مما يؤكد الاستقرار الديناميكي للبنيتين. كما تم حساب كثافات الحالات الإلكترونية. وأخيرًا، قمنا بتحديد الثوابت العازلة وكذلك الشحنات الفعالة لبرن، مما يُكمل توصيف المادة. وقد تمت مقارنة نتائج هذا العمل مع ما هو متوفر من دراسات سابقة، سواء نظرية أو تجريبية.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du composé LiBeAs dans ses phases tétragonale (type Cu_2Sb) et hexagonale (type LiGaGe), en utilisant des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nous avons déterminé les paramètres structuraux ainsi que les modules de compressibilité. Une transition de phase du premier ordre a été prédite entre les deux structures sous l'effet de la pression. Sur le plan électronique, le composé présente un gap indirect dans ses deux phases.

Les spectres phononiques, obtenus par la méthode DFPT, montrent que toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique des deux structures. Les densités d'états électroniques ont également été calculées. Enfin, nous avons déterminé les constantes diélectriques ainsi que les charges effectives de Born, ce qui complète la caractérisation du matériau. Les résultats obtenus sont comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

ABSTRACT

In this work, we studied the structural, electronic, and vibrational properties of the LiBeAs compound in its tetragonal (Cu_2Sb -type) and hexagonal (LiGaGe-type) phases, using ab initio calculations based on density functional theory (DFT). The calculations were performed using the pseudopotential and plane-wave method. The exchange-correlation potential was treated within the generalized gradient approximation (GGA).

We determined the structural parameters as well as the bulk moduli. A first-order phase transition between the two structures was predicted under the effect of pressure. From an electronic standpoint, the compound exhibits an indirect band gap in both phases. The phonon spectra, obtained using the DFPT method, show that all frequencies are positive, confirming the dynamical stability of both structures. The electronic density of states was also computed.

Finally, the dielectric constants and Born effective charges were evaluated, completing the characterization of the material. The results were compared with theoretical and experimental data available in the literature.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction Générale	1
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et La théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT)	4
1.1 Introduction	4
1.2 Équation de Schrödinger	4
1.3 Les approximations de bases	6
1.3.1 L'approximation de Born- Oppenheimer	6
1.3.2 L'approximation de Hartree-Fock	6
1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
1.4.1 L'approche de Thomas-Fermi	7
1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	8
1.4.3 Les équations de Kohn-Sham	8
1.4.4 Le potentiel d'échange et de corrélation	9
1.4.5 L'approximation du gradient généralisé GGA	9
1.4.5 procédure de résolution des équations de Kohn-Sham	10
1.5 La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité(DFPT) . . .	11
2 Méthodes de calcul	14
2.1 Introduction	14
2.2 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	14

TABLE DES MATIÈRES

Une base d'ondes planes	15
2.3 Méthode de calcul à base de pseudo potentiel	16
2.3.1 Pseudopotentiels à norme conservée	17
3 Théorie de la dynamique du réseau cristallin	18
3.1 Introduction	18
3.2 Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique	18
Interpolation de Fourier	20
3.3 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel .	21
3.4 Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base	25
4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	29
4.1 Détails de calcul	29
4.2 Les tests de convergence	30
4.2.1 Le test de convergence du ecut	30
4.2.2 Test de convergence du nombre de point nkpt	31
4.3 Propriétés structurales et les transitions de phases	32
4.4 Propriétés électroniques	37
4.4.1 Première zone de Brillouin	37
4.4.2 structure de bandes	38
4.5 Propriétés vibrationnelles	40
4.5.1 Les spectres des phonons	41
Les branches acoustique	41
Les branches optiques	41
La phase tetragonale (Cu_2Sb)	42
La phase hexagonale(LiGaGe)	43
4.5.2 propriétés diélectriques et les charges effectives de Born	44
Conclusion	47
Bibliographie	49

TABLE DES FIGURES

1.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de Kohn-Sham. . .	11
3.1	Chaine linéaire monoatomique	22
3.2	les conditions périodique de Born-Von Karman pour une chaine linéaire. .	23
3.3	Courbe de dispersion pour une chaine monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.	25
3.4	Chaine linéaire diatomique d'atome identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternés voisins	26
3.5	Les deux branches de dispersion pour une chaine linéaire diatomique . .	27
4.1	La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour le LiBeAs.	30
4.2	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le LiBeAs.	31
4.3	Les cinq structures candidates	33
4.4	Énergie en fonction du volume pour les cinq phases de LiBeAs.	35
4.5	la variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases de LiBeAs.	36
4.6	la variation de Volume en fonction de la pression pour LiBeAs dans leur structures possibles(Cu_2Sb et $LiGaGe$).	36

TABLE DES FIGURES

4.7	la première zone de Brillouin de les deux structure de type tetragonal (Cu_2Sb) et hexagonale (LiGaGe)	38
4.8	structures des bandes la phases (Cu_2Sb)	39
4.9	structures des bandes la phases (LiGaGe)	40
4.10	Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour LiBeAs dans la phase Cu_2Sb	42
4.11	Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour LiBeAs dans la phase LiGaGe	43

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Les paramètres structuraux de la phase tétragonale (Cu_2Sb) et de la phase hexagonale (LiGaGe).	37
4.2	chemins reliant des points de haute symétrie de deux matériaux	38
4.3	Les valeurs des gaps (E_g) (en eV) pour Cu_2Sb et LiGaGe	40
4.4	Charges effectives de Born.	45
4.5	Les constantes diélectriques statiques et les constantes diélectriques électroniques.	46

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au coeur des avancées technologiques actuelles, la compréhension approfondie des matériaux constitue un particulier, joue un rôle essentiel dans l'étude des propriétés fondamentales des solides et dans le développement de nouveaux matériaux aux performances accrues. Analyser un matériau revient à explorer sa structure atomique, ses transitions de phase, ainsi que ses réponses aux stimuli et enjeu majeur. La physique de la matière condensée, en extérieurs tels que la température, la pression ou les champs électriques. Ces connaissances sont indispensables pour concevoir des matériaux adaptés à des applications spécifiques.

La science des matériaux est un domaine interdisciplinaire qui englobe notamment les polymères, les composites et les semi-conducteurs. Ces derniers occupent une place prépondérante dans des secteurs stratégiques tels que l'électronique, les énergies renouvelables ou encore les technologies de l'information. Leur capacité à répondre à des exigences très précises en fait des éléments clés du développement industriel et technologique.

L'essor des outils numériques et des techniques de simulation avancées a considérablement accéléré les progrès dans ce domaine. Aujourd'hui, il est possible de prédire et d'optimiser les propriétés de nouveaux matériaux avant même leur fabrication, ce qui ouvre la voie à des innovations rapides et ciblées. Ainsi, la physique des matériaux ne cesse de repousser les limites du possible, en fournissant des solutions adaptées aux défis techno-

logiques de notre époque.

Les matériaux fonctionnels suscitent aujourd’hui un intérêt considérable en raison de leurs propriétés spécifiques qui les rendent adaptés à de nombreuses applications technologiques avancées. Leur capacité à répondre à des exigences précises en fait des candidats de choix dans des domaines variés.

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].

Dans ce contexte, notre étude s’est focalisée sur le composé LiBeAs, qui appartient à cette classe de matériaux prometteurs et présente des caractéristiques structurales et électroniques particulièrement intéressantes. Les premières études de ce matériau sont des investigations expérimentales. LiBeAs est synthétisée et structurellement caractérisée 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 ($P4/nmm$).

L’objectif de ce travail est d’étudier les propriétés structurales, électronique et vibrationnelles de Composé LiBeAs en utilisant la méthode du pseudo potentiel (PP) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code ABINIT [9].

Ce mémoire contient quatre chapitres, le premier chapitre présente la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ; l’historique de la (DFT), l’approximation du gradient généralisé(GGA). Le chapitre deux contient la méthode de calcul qui est celle pseudo-potentiel . Le troisième chapitre comprend l’analyse approfondie de la dynamique du réseau cristallin. Il explore les fondements de l’approximation harmonique, qui constitue une étape essentielle dans la description des vibrations atomiques au sein d’un cristal.

LISTE DES TABLEAUX

dans le dernier chapitre les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations sont exposés. Nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

CHAPITRE 1

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

1.1 Introduction

La physique des matériaux condensés est une branche de la physique qui explore les propriétés microscopiques de la matière, en se concentrant sur l'étude des électrons et de leurs interactions, tant entre eux qu'avec les noyaux atomiques. Cette discipline repose largement sur les principes de la mécanique quantique. Calculer l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est une tâche complexe, car chaque électron interagit avec tous les autres. De plus, l'interaction de Coulomb entre les électrons est à longue portée et est partiellement compensée par des effets de renormalisation dus aux fortes corrélations électroniques. Cela rend la résolution de l'équation de Schrödinger particulièrement difficile. Comme l'avait si bien déclaré Dirac (en 1929) [10] « le progrès dépend du développement de techniques approximatives suffisamment précises ». Ainsi, diverses approximations ont été mises en oeuvre pour surmonter ces difficultés.

1.2 Équation de Schrödinger

L'équation d'onde de Schrödinger est une formule mathématique qui décrit l'énergie et la position d'un électron en fonction de l'espace et du temps, en intégrant la nature on-

dulatoire de l'électron à l'intérieur d'un atome. L'équation de Schrödinger indépendante du temps se présente comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

E : l'énergie totale du système

ψ : la fonction d'onde

$\hat{H}$: L'opérateur hamiltonien qui opère sur la fonction d'onde.

Pour un système comportant N noyaux et n électrons, l'hamiltonien est exprimé de la manière suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (1.2)$$

où :

m : est La masse de l'électron.

r_{ij} : 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, l'hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (1.3)$$

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.

Pour un système comportant plusieurs noyaux et électrons, résoudre analytiquement

l'équation de Schrödinger s'avère extrêmement difficile. Néanmoins, il est possible de trouver une solution à cette équation en appliquant diverses approximations.

1.3 Les approximations de bases

1.3.1 L'approximation de Born- Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [11] est la première approximation qui vise à résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. Cette approximation repose sur l'idée que la masse d'un noyau est considérablement plus grande que celle d'un électron. Par conséquent, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux sont considérés comme immobiles. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle T_N et l'énergie coulombienne V_{NN} résultant de la répulsion entre les noyaux devient une constante. L'hamiltonien s'exprime maintenant comme suit :

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (1.4)$$

Alors :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre l'équation . Les méthodes de Hartree [12] et de Hartree-Fock [13], basées sur l'hypothèse des électrons libres, sont parmi les premières approximations largement utilisées en chimie quantique. Cependant, une méthode moderne et potentiellement plus puissante est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).

1.3.2 L'approximation de Hartree-Fock

La méthode Hartree a simplifié l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, mais elle ne respectait pas le principe d'exclusion de Pauli, qui impose que la fonction d'onde soit antisymétrique lors de l'échange d'électrons. C'est alors que Fock est intervenu et a démontré que l'on pouvait rendre la méthode de Hartree antisymétrique en ajoutant et en soustrayant toutes les permutations possibles. Ainsi est née la fonction d'onde de

Hartree-Fock (HF). Cette fonction d'onde finale est un déterminant de matrice, connu sous le nom de déterminant de Slater [14, 15]. Slater a formulé la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant unique composé d'orbitales de spin. L'expression est la suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

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

L'approximation de Hartree-Fock est reconnue pour sa précision qualitative. Cependant, l'utilisation d'une fonction d'onde avec un déterminant unique ne prend pas en considération les corrélations entre les électrons.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet d'atteindre une bonne précision de calcul pour des systèmes de taille réaliste. Le concept principal de la DFT est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. Pour un système de N électrons, $\rho(r)$ représente la densité électronique en un point donné de l'espace r . La DFT repose sur deux théorèmes de base introduits par Hohenberg et Kohn, puis étendus par Kohn et Sham [16, 17].

1.4.1 L'approche de Thomas-Fermi

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur l'idée que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique ρ définie dans l'espace usuel R^3 . Cette notion, bien que formalisée par des travaux plus anciens de Thomas [18] et Fermi [19], présentait des lacunes dans la description quantitative des propriétés des molécules et des solides. Cependant, les contributions de Slater, Hohenberg et Kohn ont permis de développer une théorie plus précise et élaborée : la DFT. Cette méthode permet de déterminer la densité de l'état fondamental et s'avère suffisamment précise pour traiter divers types de problèmes.

1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème repose sur l'idée que l'énergie E de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction avec un potentiel extérieur V_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, et que l'énergie de l'état fondamental peut être exprimée comme suit :

$$E = E[\rho] \quad (1.7)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20] énonce que la densité qui minimise $E[\rho]$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (1.8)$$

où $F_{\text{HK}}[\rho]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, qui inclut l'énergie cinétique T ainsi que l'énergie potentielle résultant de l'interaction électron-électron V_{ee} .

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.9)$$

1.4.3 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [21] ont proposé que la densité électronique puisse être exprimée comme une somme de densités à une particule. En utilisant un principe variationnel, ils ont déterminé l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité véritable est obtenue par la résolution auto-cohérente (self-consistent) des équations à une particule de type Schrödinger, connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham. Ces équations sont définies comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(r) + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.10)$$

où :

$V_{\text{H}}(r)$: est le potentiel de Hartree-Fock.

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

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

L'énergie est exprimée en fonction des orbitales de Kohn-Sham ψ_i sous la forme suivante :

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{\text{ion}}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r + E_{\text{xc}}[\rho(r)] + E_{\text{ion}}[R_I] \quad (1.11)$$

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

Les équations de Kohn-Sham sont sans doute les plus cruciales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elles permettent de simplifier le traitement du problème complexe des électrons en interaction en réduisant l'étude à un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. Ce potentiel inclut toutes les interactions possibles entre les électrons [22] .

1.4.4 Le potentiel d'échange et de corrélation

Bien que les équations de Kohn-Sham permettent de déterminer avec précision la densité électronique d'un système multi-électrons, la forme exacte de la fonction de corrélation d'échange $E_{\text{xc}}[\rho]$ reste inconnue. Cependant, il existe d'excellentes approximations pour calculer précisément diverses quantités physiques. Les plus couramment utilisées sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation du gradient généralisé a été développée pour dépasser les limitations de la LDA, qui suppose que le solide se comporte comme un gaz d'électrons homogène. En réalité, la densité électronique varie localement, rendant cette hypothèse inexacte. Dans l'approximation GGA, l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité $\rho(r)$, mais aussi de son gradient $\nabla\rho(r)$.

L'expression de l'énergie d'échange-corrélation se présente sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (1.12)$$

Où : $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$ représente la fonction d'échange-corrélation, qui dépend de la densité électronique ainsi que de son gradient.

L'approximation GGA produit de meilleurs résultats que la LDA en termes d'énergies totales, d'énergies de cohésion, de volumes à l'équilibre et de modules de compressibilité. Il existe diverses paramétrisations pour la GGA, telles que celles de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) et la GGA-WC [23].

1.4.5 procédure de résolution des équations de Khon- sham

la résolution de l'équation de Khon- sham doit s'effectuer de manière auto-cohérente (Self-Consistent Field). La Procédure habituelle est d'écrite sur l'organigramme de la figure (I-1) : en partant d'une valeur initiale de la densité de charge ρ_{in} , on calcule le potentiel ensuite on résout l'équation de Khon et Sham. A partir des orbital de Khon et Sham on détermine une nouvelle densité ρ_{out} . Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n \quad (1.13)$$

où :

i : représente la i ème itération.

α : un paramètre de mixage qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence.

La procédure continue jusqu'à ce que la convergence soit obtenue.

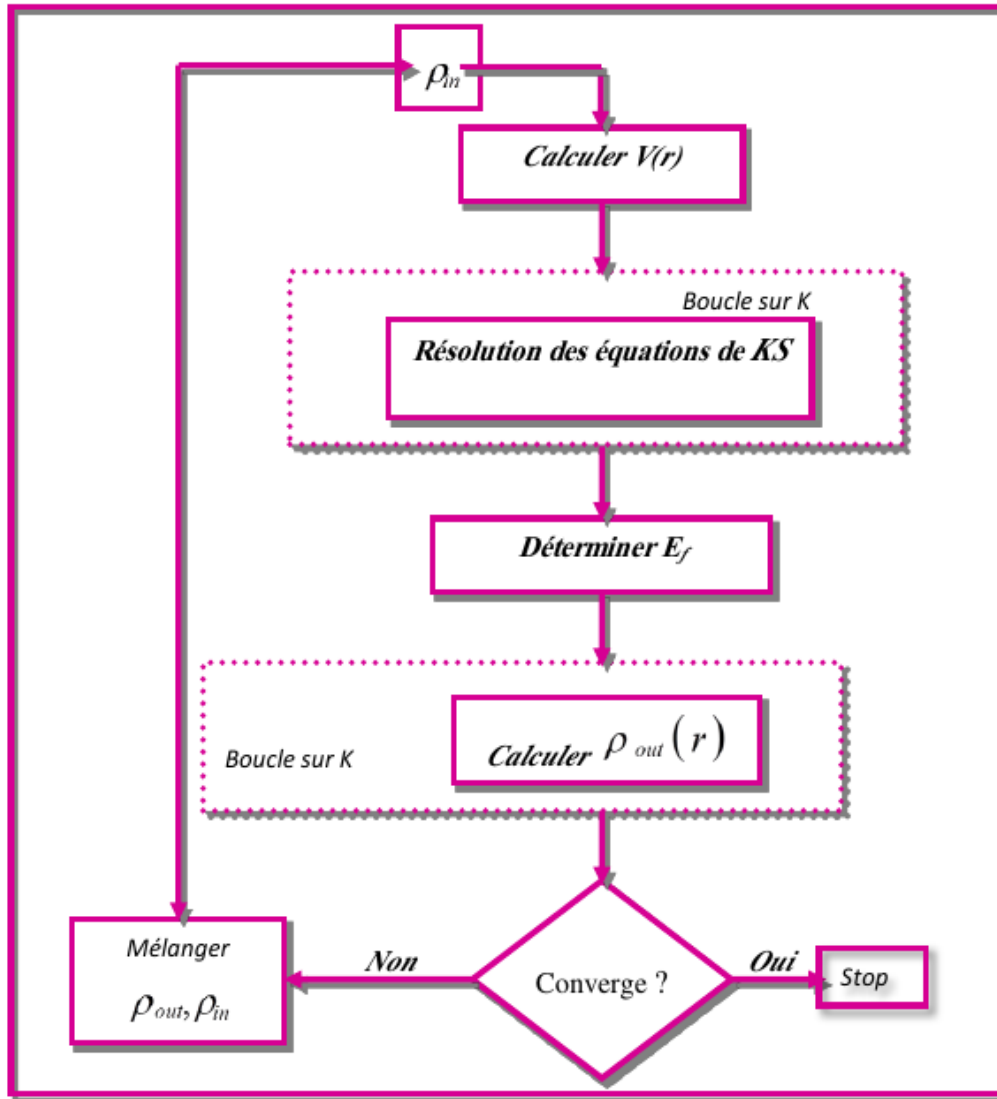


FIGURE 1.1: Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de Kohn-Sham.

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

La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité est une méthode très répandue pour effectuer des calculs *ab initio* de la dynamique des réseaux [24]. Néanmoins, son domaine d'application ne se limite pas aux propriétés vibratoires. En effet, la réponse linéaire permet de déterminer analytiquement la seconde dérivée de l'énergie totale par rapport à une perturbation donnée. En fonction de la perturbation considérée, diverses propriétés peuvent être évaluées. Par exemple, une perturbation

des positions ioniques permet de déterminer la matrice dynamique et les phonons, tandis qu'une perturbation du champ magnétique permet de mesurer la réponse en RMN. Une perturbation des vecteurs unitaires de la maille permet de calculer les constantes élastiques, et une perturbation du champ électrique permet de déterminer la réponse diélectrique entre autres [25]. Le formalisme de la DFPT présente de nombreuses similitudes avec la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT postule que l'énergie totale dépend de la densité électronique, et il est possible de résoudre les équations de la DFT en minimisant l'énergie totale. De même, le problème de la DFPT peut être résolu en minimisant la perturbation de second ordre dans l'énergie totale, ce qui permet de déterminer les variations de premier ordre dans la densité, les fonctions d'onde et le potentiel [26, 27]. La DFPT est une extension de la DFT incluant une perturbation, car les modifications de la densité électronique et du potentiel dues à un déplacement infinitésimal des atomes sont obtenues grâce à la théorie des perturbations appliquée à cet état fondamental.

En général, le schéma de Kohn-Sham auto-cohérents sont employés pour déterminer la réponse linéaire des électrons. Le processus de base se déroule comme suit :

soit V_{ext}^0 le potentiel externe non perturbé et V_{ext}^1 est la perturbation de premier ordre, à laquelle le système réagit par un changement dans la densité électronique, passant de la distribution non perturbée ρ^0 , supposée connue, à $(\rho^0 + \rho^1)$ [28]. À partir de l'équation (1.13), on peut observer que le potentiel de Kohn-Sham évolue en fonction de la densité, et ce processus continue jusqu'à ce que l'état auto-cohérent soit atteint [29].

$$V_{KS} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (1.14)$$

Nous présentons ici les expressions nécessaires à cette théorie. De manière explicite, les termes de perturbation doivent être calculés à partir de l'ensemble des équations suivantes :

$$\varepsilon_i^{KS} = \langle \Psi_i^{(0)} | V_{KS}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (1.15)$$

$$V_{KS}^0(r) = V_{KS}^{(\rho^0, V_{ext}^0(r))}(r) \quad (1.16)$$

La réponse du potentiel s'exprime par :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}^{(0)}(\mathbf{r}) - \epsilon_i^{(0)} \right) | \Psi_i^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = -(V_{KS}^{(1)} - \epsilon_i^{(1)}) | \Psi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.17)$$

$$\Delta V_{KS}(\mathbf{r}) = \Delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\Delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \Delta \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho^{(0)}} \quad (1.18)$$

Où :

$V_{\text{ext}}(r)$:est le potentiel d'interaction électron-noyau.

$E_{xc}(r)$: est l'énergie d'échange- corrélation.

Selon la théorie des perturbations au premier ordre, la variation des orbitales de Kohn-Sham est déterminée par [30] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}^{(0)}(r) - \varepsilon_i^{(0)}\right)|\Psi_i^{(1)}(r)\rangle = -(V_{KS}^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)})|\Psi_i^{(0)}(r)\rangle \quad (1.19)$$

2.1 Introduction

Pour résoudre les équations de la DFT, diverses méthodes permettent de calculer les propriétés physiques des matériaux (telles que les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles). Ces méthodes varient en fonction de la forme du potentiel utilisé et des fonctions d'onde choisies comme base. Parmi ces méthodes, celle des ondes planes et du pseudo-potentiel est l'une des plus précises que nous avons employée dans ce travail.

2.2 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Felix Bloch, proposé en 1928, permet de tirer parti des propriétés de symétrie des systèmes cristallins des solides pour le calcul des fonctions d'onde. Une fonction d'onde décrivant un électron dans un réseau périodique est appelée une onde de Bloch. Ce théorème stipule que la fonction d'onde d'un électron soumis à un potentiel externe périodique peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$ et d'une fonction $U_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ possédant la périodicité du réseau cristallin [31]

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Avec

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

où :

$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$: est la fonction d'onde du système.

$\mathbf{R}$: est le vecteur position de noyau.

$\mathbf{r}$: est le vecteur position de l'électron.

$\vec{k}$: est un vecteur d'onde.

$u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$: est une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin étudié, associé à une bande n .

Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre ($e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}$) modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$.

Pour déterminer φ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.3)$$

où :

$\vec{G}$: représente un vecteur du réseau réciproque.

$C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$: représentent les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

En remplaçant $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (2.4)$$

Une base d'ondes planes

La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W., pour Orthogonalized Plane Waves), développée par Herring en 1940 [32], s'est avérée particulièrement efficace pour déterminer les structures de bandes des matériaux tels que les semi-conducteurs, les isolants et les métaux.

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point $\mathbf{K}$ peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients

$C_{n,\vec{k}+\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [33].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy". La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de détermine le degré d'exactitude du calcul .

2.3 Méthode de calcul à base de pseudo potentiel

L'utilisation des pseudopotentiels dans le cadre de la DFT a connu un succès remarquable ces dernières années, notamment pour les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides. Le principe fondamental de la méthode des pseudopotentiels consiste à obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du coeur qui ne sont pas nécessaires pour décrire les propriétés physiques. En d'autres termes, le concept clé du pseudopotentiel repose sur l'approximation du coeur gelé [34], 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 $\phi^{ps}(r)$. L'égalité $\phi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome. À l'intérieur de cette sphère, la forme de $\phi^{ps}(r)$ est choisie de manière à éliminer les noeuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [35].

Ces pseudo-fonctions d'onde, obtenues ainsi, présentent l'avantage de pouvoir être représentées dans l'espace de Fourier avec un nombre très réduit d'ondes planes, ce qui diminue considérablement les calculs numériques. Le potentiel est traité de manière similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie pour que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [36] [37].

2.3.1 Pseudopotentiels à norme conservée

Les pseudopotentiels générés par des calculs atomiques sont appelés "ab initio" car ils ne sont pas ajustés à des données expérimentales. Le concept de "norme conservée" joue un rôle crucial dans le développement des pseudopotentiels ab initio, car il simplifie leur application tout en les rendant plus précis et transférables. Lors des calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système dépend de la densité électronique. Pour que cette énergie soit exacte, il est nécessaire que, hors de la région du coeur, les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles soient identiques. Cette exigence s'applique non seulement à leur distribution spatiale, mais aussi à leur amplitude, de sorte qu'elles produisent la même densité de charge.

Les pseudofonctions à norme conservée, notées $\psi^{ps}(r)$, sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle conçu pour reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron). Un exemple de pseudopotentiel à norme conservée est celui de Troullier et Martins [38].

CHAPITRE 3

THÉORIE DE LA DYNAMIQUE DU RÉSEAU CRISTALLIN

3.1 Introduction

Au cours des dernières années, les calculs DFT ont prouvé leur efficacité pour une large gamme de systèmes et diverses propriétés, telles que les structures moléculaires, les fréquences vibratoires et les potentiels d'ionisation. Néanmoins, ces méthodes présentent encore des limitations, et l'on ne saisit pas toujours les raisons des succès ou des échecs de la DFT sur certains systèmes. De plus, aucun critère précis n'existe pour optimiser une fonctionnelle donnée, ce qui complique parfois l'utilisation de cette méthode.

En revanche, la DFPT s'impose comme une méthode bien établie pour étudier *ab initio* la dynamique des réseaux des solides. Elle permet d'explorer les propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides de manière exhaustive.

Ce paragraphe introduit les fondements du calcul des propriétés dynamiques des solides, en mettant en avant deux hypothèses clés : l'approximation adiabatique et l'approximation harmonique. Ces hypothèses, issues de la mécanique quantique, gouvernent les dynamiques atomiques et électroniques d'un système.

3.2 Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique

L'énergie d'un réseau cristallin $E(\{\mathbf{R}\})$ s'exprime par un développement de Taylor en tenant compte d'un léger déplacement atomique $\mathbf{u}$ autour de la position d'équilibre

R^0 Dans le cadre de l'approximation harmonique, ce développement est limité au second ordre [39].

$$E(\{R\}) = E(\{R^0\}) + \sum_{I,\alpha} \frac{\partial E(\{R\})}{\partial u_I^\alpha} u_I^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta} u_I^\alpha u_J^\beta \quad (3.1)$$

où :

α et β définissent les mailles élémentaires du cristal.

I et J les atomes de la maille.

Le vecteur $u_{I,\alpha}$ représente le déplacement de l'atome I de la maille α par rapport à sa position d'équilibre. Ses composantes sont exprimées dans le système de coordonnées cartésiennes, avec la condition $u_I = R_I - R_I^0$

Le premier terme représente l'énergie statique du cristal, également connue sous le nom d'énergie de Born-Oppenheimer. Le deuxième terme correspond aux forces statiques exercées par les atomes, qui s'annulent dans des structures relaxées. Quant au troisième terme, il illustre la contribution harmonique liée au réseau vibrant. Les termes supplémentaires et d'ordre supérieur, associés aux contributions anharmoniques, ont été négligés dans le cadre de l'approximation harmonique adoptée. Par conséquent, l'énergie peut être estimée de manière approximative par :

$$E(\{R\}) = E(\{R^0\}) + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta} u_I^\alpha u_J^\beta \quad (3.2)$$

Le troisième terme de l'équation (3.1) est lié aux interactions atomiques, lesquelles sont décrites par les constantes de forces interatomiques. Cela permet de définir la matrice des constantes de forces interatomiques (IFC) :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta} \quad (3.3)$$

La force exercée sur l'atome I de la cellule α résulte du déplacement de l'atome J de la cellule β . L'équation qui décrit le mouvement de l'atome I, de masse M_I , est régie par la loi de Newton et s'exprime comme suit :

$$M_I \frac{d^2 u_I^\alpha}{dt^2} = F_I = - \frac{\partial E(\{R\})}{\partial u_I^\alpha} \quad (3.4)$$

L'équation du mouvement (3.4) peut être réécrite en intégrant les constantes de forces interatomiques :

$$M_I \ddot{u}_I^\alpha = - \sum_{J,\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} u_J^\beta \quad (3.5)$$

Étant donné la périodicité du cristal, les solutions de l'équation (3.5) sont recherchées dans l'espace réciproque sous la forme d'ondes planes, définissant un phonon caractérisé par son vecteur d'onde $\vec{q}$ et sa fréquence $\nu = \omega/2\pi$.

$$u_I^\alpha(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_I}} A_I(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_I^\alpha - \omega t)} \quad (3.6)$$

où :

$A_I(\vec{q})$: est l'amplitude du déplacement.

Pour déterminer les phonons, on insère l'équation (3.5) dans l'équation (3.6) et on introduit la matrice dynamique $\tilde{D}_{IJ}$:

$$\tilde{D}_{IJ}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \sum_{\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}^\beta} \quad (3.7)$$

Il s'agit simplement d'une transformation de Fourier des constantes de forces dans l'espace réel $C_{IJ}^{\alpha\beta}$.

La matrice à diagonaliser est rendue hermitienne, ce qui mène au système suivant :

$$\det \left| \omega^2(\vec{q}) \delta_{ij} \delta_{IJ} - \frac{\tilde{D}_{IJ}(\vec{q})}{\sqrt{M_I M_J}} \right| = 0 \quad (3.8)$$

Les vecteurs propres de la matrice dynamique du cristal correspondent aux déplacements atomiques des phonons, tandis que les valeurs propres représentent les carrés des pulsations ω des phonons. Le quantum d'énergie $\hbar\omega\vec{q}$ est associé au phonon de fréquence $\nu = \omega/2\pi$.

Interpolation de Fourier

Pour explorer les propriétés vibrationnelles d'un matériau, il est essentiel de disposer de la matrice dynamique sur une grille dense de points dans la zone de Brillouin. Étant

donné sa variation lente à cette échelle, des techniques d'interpolation, comme l'interpolation de Fourier, permettent d'estimer approximativement les matrices dynamiques à partir de calculs précis sur une grille régulière. Cette méthode repose sur le calcul des constantes de forces interatomiques à partir des matrices dynamiques initiales [40, 41].

En utilisant la méthode de la réponse linéaire, on cherche à déterminer la matrice des constantes de forces, qui correspond, en effet, à la transformée de Fourier inverse de la matrice dynamique $C_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{q})$ conformément à :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{R}_I) = \frac{2\pi}{\Omega_{\text{cell}}} \int_{ZB} \tilde{D}_{IJ}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q}(\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] d\vec{q} \quad (3.9)$$

Pour effectuer un calcul exact des constantes de forces, il faudrait disposer de toutes les matrices dynamiques sur l'ensemble de la zone de Brillouin. Cependant, en raison du coût élevé des calculs, seules les matrices dynamiques correspondant à un nombre limité de points $\vec{q}$ sont obtenues. Une transformée de Fourier discrète est alors utilisée, remplaçant l'intégrale dans (3.9) par une somme sur une grille régulière de points. Cela permet de calculer des constantes de forces approximatives dans une supermaille à partir des matrices dynamiques évaluées sur cette grille.

$$\tilde{C}_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{R}_I) = \frac{1}{N_q} \sum_q \tilde{D}_{IJ}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q}(\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] \quad (3.10)$$

La méthodologie d'interpolation de Fourier utilise une matrice des constantes de forces approximées pour calculer les matrices dynamiques. Aux points déjà calculés, elle reproduit les matrices existantes, tandis qu'aux autres points, elle génère des matrices approximatives proches des matrices réelles, sous réserve d'une bonne précision des constantes de forces approximées.

3.3 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel

Prenons un ensemble d'ions de masse M , répartis le long d'une droite aux positions séparées par une distance d'équilibre a . Le vecteur du réseau de Bravais correspondant est donné par $R = na$, où n est un entier (voir figure 3-1). On note $u(na)$ le déplacement

de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre, oscillant autour de na. Pour simplifier l'analyse, considérons que seules les interactions entre ions voisins

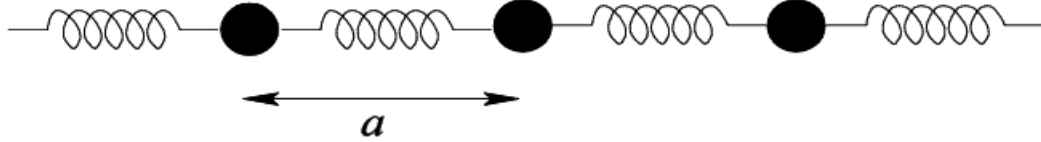


FIGURE 3.1: Chaîne linéaire monoatomique

sont prises en compte. Ainsi, l'énergie potentielle harmonique peut être exprimée sous la forme suivante :

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2}K \sum [u(na) - u([n+1]a)]^2 \quad (3.11)$$

où :

$$K = \left. \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \right|_{x=a} = \phi''(a)$$

$\phi(x)$: Est L'énergie d'interaction entre deux ions situés à une distance x sur une ligne est définie.

K : la constante qui représente la force entre ces deux atomes.

Ainsi, les équations du mouvement sont les suivantes :

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u(na)} = -K [2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)] \quad (3.12)$$

Les équations décrivent un modèle où chaque ion est relié à ses deux voisins par des ressorts de raideur K et de masse nulle, indépendants de leur longueur à l'équilibre. Dans le cas d'une chaîne finie, il est nécessaire de définir les conditions aux limites. Lorsque le nombre d'atomes N est grand, les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman sont adoptées pour simplifier l'analyse. Dans une chaîne linéaire, cela revient à relier les extrémités de la chaîne par un ressort identique à ceux utilisés entre les ions internes.

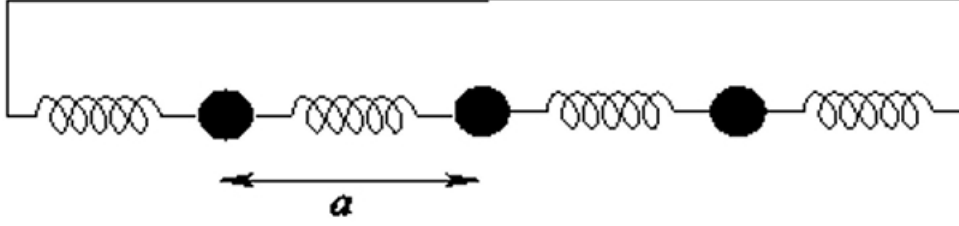


FIGURE 3.2: les conditions périodique de Born-Von Karman pour une chaine linéaire.

L'équation (3.11) peut être utilisée pour décrire chacun des N ions ($n = 1, 2, \dots, N$), à condition d'interpréter $(n+1)$ et $u(0)$, présents dans les équations de mouvement de $u(Na)$ et $u(a)$ respectivement, de la manière suivante :

$$u([N + 1]a) = u(a) \quad , \quad u(0) = u(Na) \quad (3.13)$$

Nous proposons de trouver des solutions pour l'équation (3.12) sous la forme suivante :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.14)$$

Les conditions aux limites périodiques, définies par l'équation (3.13), imposent que :

$$e^{ikna} = 1 \quad (3.15)$$

Cela implique, à son tour, que k doit prendre la forme suivante :

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n \text{ est un entier} \quad (3.16)$$

Notons que si k varie de $\frac{2\pi}{a}$ le déplacement $u(na)$, tel que défini par (3.14), demeure inchangé. Ainsi, il existe exactement N valeurs de k compatibles avec (3.16), chacune donnant lieu à une solution distincte. Nous retenons leurs valeurs dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, correspondant à la zone de Brillouin en une dimension. En substituant (3.14) dans (3.12), nous obtenons :

$$-M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = -K [-2 - e^{-ika} - e^{ika}] e^{i(kna - \omega t)} = -2K(1 - \cos ka) e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.17)$$

par conséquent, on a une solution pour chaque valeur de k donnée, pourvu que $\omega = \omega(k)$, où :

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin\left|\frac{1}{2}ka\right| \quad (3.18)$$

Les solutions qui définissent les déplacements réels des ions peuvent être exprimées à travers les parties réelles ou imaginaires de l'équation (3.14) :

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{cases} \quad (3.19)$$

comme ω est une fonction paire de $\vec{k}$, il suffit de considérer uniquement la racine positive dans l'équation (3.18). En effet, les solutions (3.19) associées à k et $-\omega(k)$ sont identiques à celles obtenues avec $-k$ et $\omega(k) = \omega(-k)$. On a donc N valeurs distinctes de k , chacune correspondant à une fréquence unique $\omega(k)$, ce qui conduit à $2N$ solutions indépendantes dans l'équation (3.19). Un mouvement arbitraire de la chaîne peut être entièrement décrit en spécifiant les N positions initiales et les N vitesses initiales des ions. Ces conditions peuvent toujours s'exprimer comme des combinaisons linéaires des $2N$ solutions indépendantes (3.19). Ainsi, la solution générale du problème est complètement déterminée.

Les solutions (3.9) représentent des ondes progressives se déplaçant le long de la chaîne, caractérisées par deux vitesses distinctes :

La vitesse de phase :

$$c = \frac{\omega}{k}$$

La vitesse de groupe :

$$\vec{V}_g = \frac{\partial \omega}{\partial K}$$

La relation de dispersion, illustrée figure 3-3 par la courbe $\omega(k)$, révèle un comportement particulier dans le régime des grandes longueurs d'onde. Plus précisément, lorsque le vecteur d'onde k est bien inférieur à π/a (ce qui équivaut à une longueur d'onde λ beaucoup plus grande que la distance interatomique a), la fréquence ω varie linéairement avec k selon la loi :

$$\omega(k) = \left(a\sqrt{K/M}\right) |k|. \quad (3.20)$$

Cela correspond au comportement observé pour une onde élastique se déplaçant dans un milieu continu, où la vitesse de phase et la vitesse de groupe coïncident (ondes non dispersives). L'une des caractéristiques des ondes se propageant dans un milieu discret, et que la relation linéaire entre ω et k lorsque $\lambda \sim a$.

Donc La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe V_g diminue lorsque k augmente.

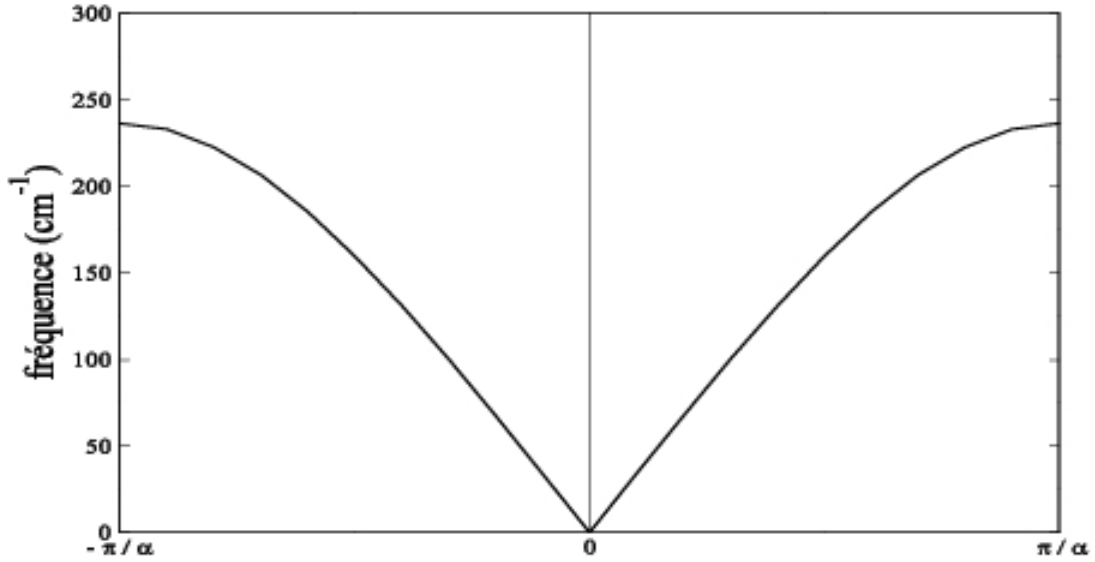


FIGURE 3.3: Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.

Lorsque les interactions au-delà des plus proches voisins sont prises en compte, la forme générale de $\omega(k)$ demeure inchangée. $\omega(k)$ présente une variation linéaire pour des valeurs faibles de k , en rapport avec π/a et $\frac{\partial \omega}{\partial k}$, et s'annule en $\pm\pi/a$, c'est-à-dire aux limites de la zone de Brillouin dans une dimension.

3.4 Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base

Dans ce cas, nous analysons un réseau de Bravais unidimensionnel constitué d'ions par maille primitive, comme représenté à la figure 3-4.

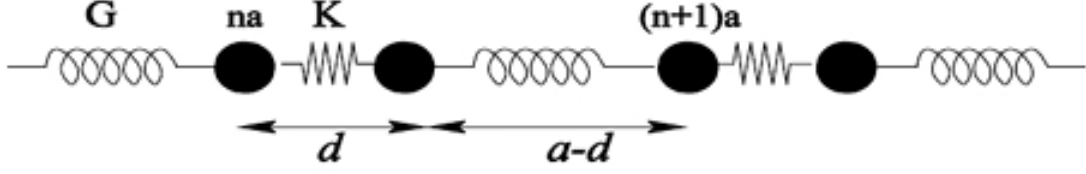


FIGURE 3.4: Chaîne linéaire diatomique d'atome identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternés voisins

Dans ce cas , l'expression de l'énergie potentielle harmonique est donnée par :

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2}K \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{1}{2}G \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2 \quad (3.21)$$

Nous avons pris $u_1(na)$ pour le déplacement de l'ion qui oscille du site na et $u_2(na)$ pour le l'ion qui oscille autour du site $na+d$. Ainsi, les équations de mouvement s'écrivent :

$$Mu_1(na) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_1(na)} = -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \quad (3.22)$$

$$Mu_2(na) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_2(na)} = -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n+1)a)]$$

Nous cherchons encore une solution représentant une onde de pulsation ω et de vecteur d'onde K :

$$u_1(na) = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.23)$$

$$u_2(na) = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}$$

où :

ϵ_1, ϵ_2 : des constantes à déterminer.

Tout comme dans le cas des systèmes monoatomiques, l'application des conditions aux limites périodiques de Born-von Karman entraîne à nouveau l'obtention de N valeurs distinctes de k , spécifiées par l'expression (3.16).

Nous remplaçons (3.23) par (3.22) et simplifions par commun $e^{i(kna - \omega t)}$ nous obtenons deux équations couplées :

$$\begin{cases} [M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_1 + (K + Ge^{-ika}) \epsilon_2 = 0 \\ [(K + Ge^{ika}) \epsilon_1 + M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_2 = 0 \end{cases} \quad (3.24)$$

Les solutions correspondent aux fréquences propres $\omega(k)$ qui annulent le déterminant sont :

$$\omega^2 = \frac{k + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka} \quad (3.25)$$

Avec :

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \pm \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|} \quad (3.26)$$

Pour chaque valeur de k , l'équation (3.25) admet deux solutions distinctes en $\omega(k)$. Ces solutions forment les deux branches de la relation de dispersion, représentées graphiquement dans la figure (3.5). Au total, le système possède $2N$ modes normaux de vibration, correspondant aux combinaisons linéaires de ces branches pour tous les k possibles.

7 En examinant certains cas particuliers, il est possible d'obtenir des précisions supplémentaires

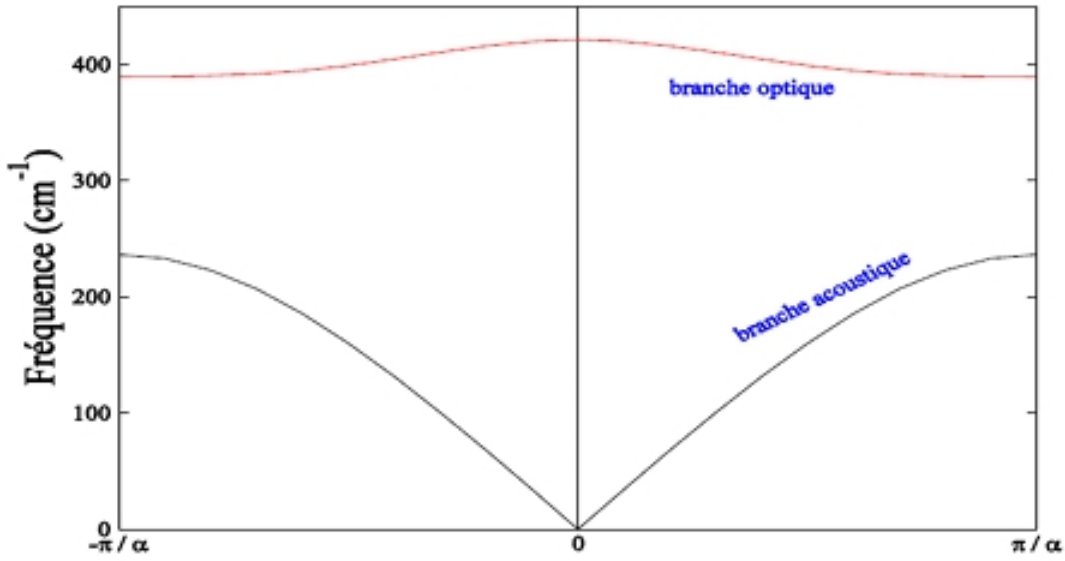


FIGURE 3.5: Les deux branches de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique

sur la nature des deux branches. Cela permet d'affiner l'analyse et d'enrichir la compréhension de leur comportement.

cas 1 : $k \ll \frac{\pi}{a}$: $\cos ka \approx 1 - \frac{(ka)^2}{2}$

Les deux racines deviennent :

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2(K + G)}{M}} - O(Ka)^2 \quad (3.27)$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{kG}{2M(K + G)}}(Ka) \quad (3.28)$$

La solution ω_2 correspond au mode acoustique, elle est telle que $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ce qui signifie que les mouvement de deux ions d'une même cellule unité sont en phase.

La solution ω_1 qui correspond au mode optique, est telle que $\epsilon_1 = -\epsilon_2$. Ainsi pour le mode optique les deux ions d'une même cellule vibrent en opposition de phase.

cas 2 : $k = \frac{\pi}{a}$ donc :

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{M}} \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad (3.29)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}} \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 \quad (3.30)$$

En synthèse, on peut affirmer que dans le cas acoustique, les ions d'une cellule primitive se déplacent principalement de manière synchrone, avec une dynamique gouvernée par l'interaction entre les cellules. À l'inverse, dans le cas optique, les ions d'une même cellule oscillent les uns par rapport aux autres, et l'interaction entre les cellules entraîne un élargissement de la fréquence de vibration en une bande de fréquences.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Détails de calcul

La procédure de calcul choisie dans ce travail est basée sur l'utilisation de la méthode du pseudo potentiel PP implémentée dans le code ABINIT [9] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de LiBeAs. Afin d'évaluer notre outil de calcul, nous avons simulé notre matériau LiBeAs avec les pseudopotentiels incluent dans le code, dans l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) basées sur Perdew et al [42] pour traiter l'énergie d'échange-corrélation.

Pour un calcul basé sur une théorie ab initio dans le cas d'un formalisme pseudopotentiels, il est important de mentionner que le choix de l'énergie de coupure et le nombre de point utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin est critique pour l'obtention des bons résultats, alors il y a deux tests à effectuer :

- Un choix sur l'énergie de coupure (cutoff energy) qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux et bien placés.

4.2 Les tests de convergence

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre du réseau, du *ecut* (le nombre des ondes planes) et du nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

4.2.1 Le test de convergence du *ecut*

Dans le cas de la convergence par rapport à *Ecut*, la valeur de $nkpt$ est fixée, avec une valeur spécifique pour chaque phase. On fait alors varier *Ecut* tout en utilisant les paramètres expérimentaux du réseau. De plus, l'approximation GGA-PBE est appliquée dans ce test.

On va représenter la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure *Ecut* pour le LiBeAs dans des différentes phases dans la figure (4.1).

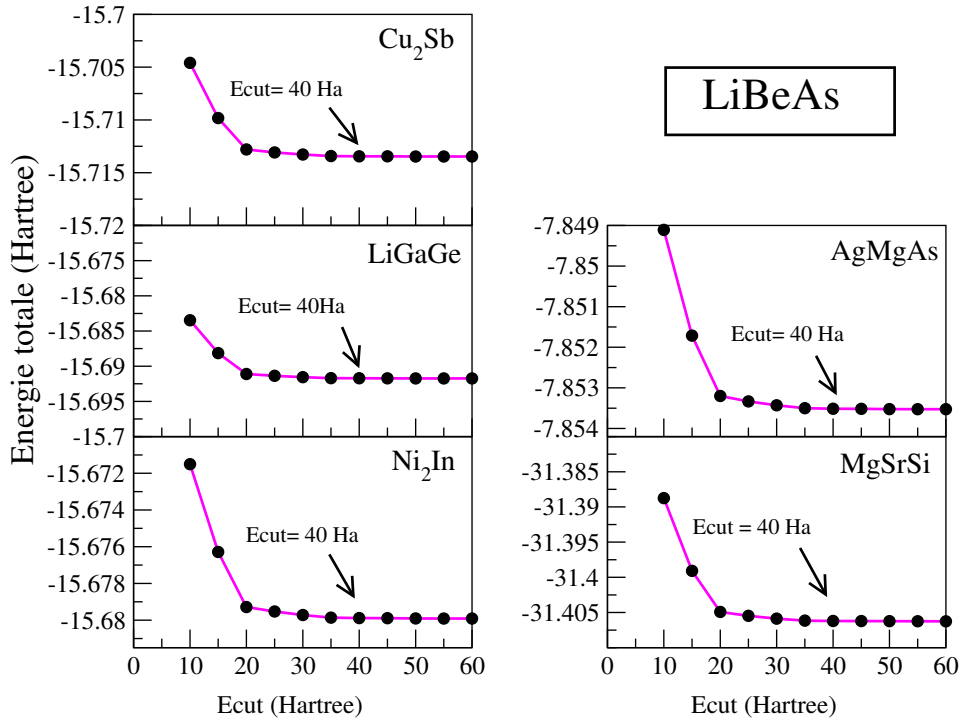


FIGURE 4.1: La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (*Ecut*) pour le LiBeAs.

La figure (4.1) représente la courbe d'énergie totale en fonction de l'énergie de

coupure pour le LiBeAs . À partir de ces courbes, les les cinq phases ([Tetragonale 129 Cu₂Sb],[Hexagonale 186 LiGaGe][Hexagonale 194 Ni₂In][orthorhombique 62 Mg-SrSi][cubique 216 AgMgAs]) la *ecut* convenable pour notre étude est 40 (Hartree) Alors on conclue lorsque la *ecut* est faible notre calcul est plus vite et nous obtenons des bon résultats.

4.2.2 Test de convergence du nombre de point nkpt

Une fois qu'on a choisis la *ecut* convenable, on fixe cette dernière et on change le nombre de points *ngkpt*. On va représenter la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la 1ère zone de Brillouin pour le LiBeAs dans la figure (4.2)

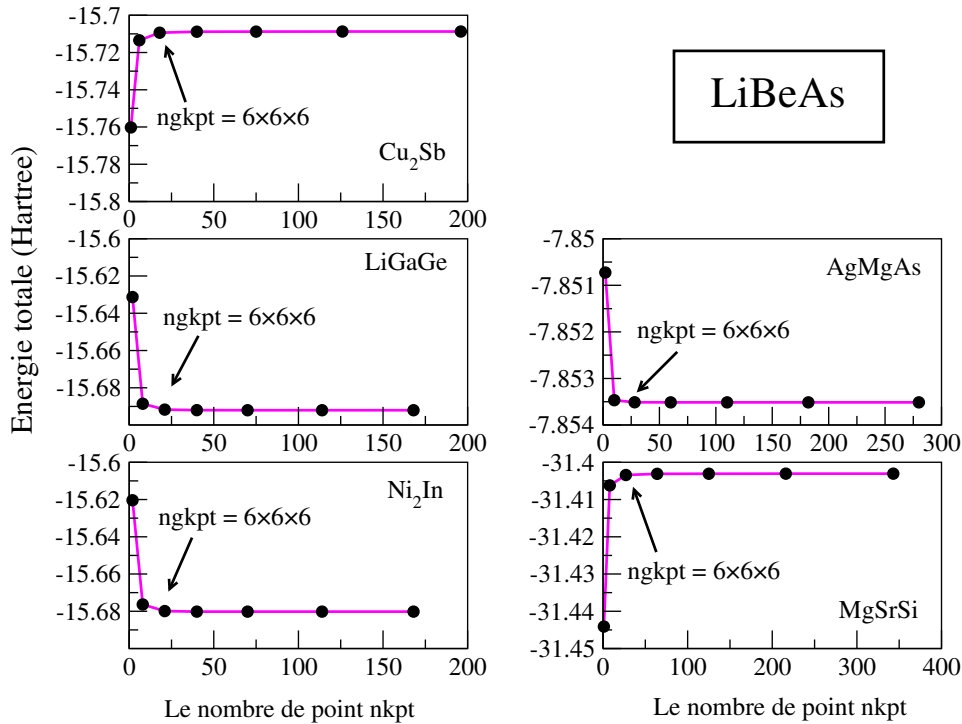


FIGURE 4.2: La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le LiBeAs.

Cette figure représente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour le composé liBeAs dans les cinq phases. on trouve qu'un choix de : 6x6x6 points dans tout les phases(LiGaGe et Ni₂In et Cu₂Sb et MgSrSi et AgMgAs)

pour le nombre de points spéciaux est largement suffisant pour obtenir une très bonne convergence de l'énergie totale.

4.3 Propriétés structurales et les transitions de phases

Notre recherche est basé sur les matériaux fonctionnels, Les matériaux fonctionnels sont sensibles, adaptatifs et évolutifs , leurs propriétés physiques et chimiques sont sensibles aux excitations externes tels que la température, la pression, le champ électrique et le champ magnétique. Ce groupe de matériaux comprend principalement les diélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques et les semi-conducteurs....etc Tous les matériaux qui ont la fonctionnalité sont attribués aux matériaux fonctionnels. A partir de leur fonction ils permettent de se comporter comme un capteur (détecte des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer, stocker des informations).

LiBeAs (lithium-béryllium-arsenic) est un matériau semi-conducteur fonctionnel étudié principalement dans un contexte théorique . Ce composé appartient à la famille des $A^I B^II C^V$ (Nowotny-Juza) [1, 2], a été synthétisé et caractérisé sur le plan structural par Tiburtius et Schuster [7]. À pression ambiante, il cristallise dans une structure tétragonale de type Cu_2Sb , correspondant au groupe d'espace $P4/nmm$. Il est composé de trois éléments : le lithium (Li), un métal alcalin (famille 1) de configuration électronique $1S^2 2S^1$, le béryllium (Be), un alcalino-terreux (famille 2) avec la configuration $1S^2 2S^2$, et l'arsenic (As), un pnictogène (famille 15) dont la configuration est $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^3$. Bien que ce matériau ne soit pas encore utilisé industriellement ni confirmé expérimentalement à grande échelle, ses caractéristiques le classent parmi les matériaux fonctionnels en raison de sa capacité à interagir activement avec son environnement via ses propriétés électroniques.

Dans le cadre de l'étude des propriétés structurales du composé LiBeAs, il est essentiel d'évaluer sa stabilité cristalline et d'examiner la possibilité de transitions de phase. Pour ce faire, une analyse comparative a été menée sur cinq structures candidates :

4.3. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET LES TRANSITIONS DE PHASES

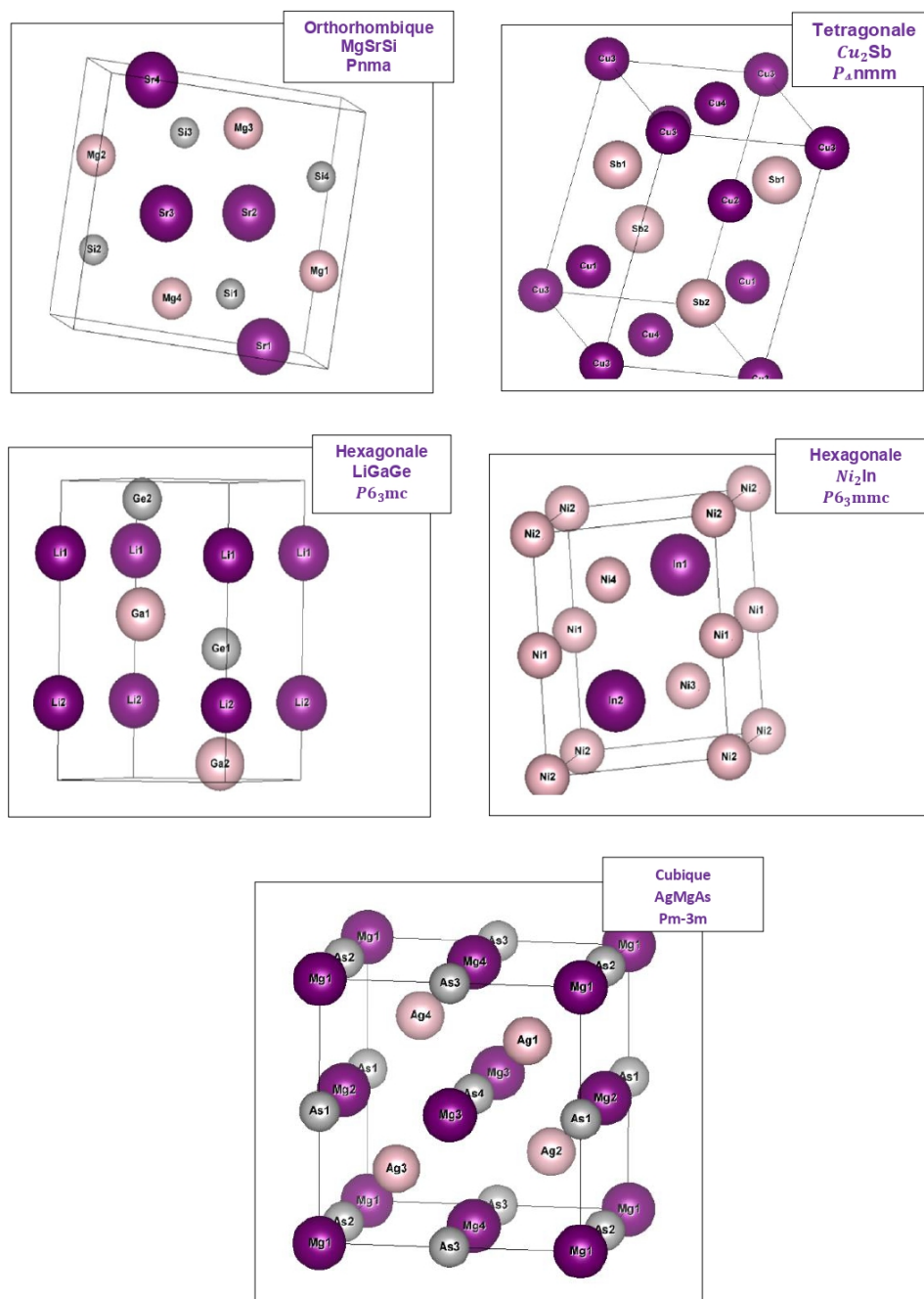


FIGURE 4.3: Les cinq structures candidates .

L'étude des propriétés structurales joue un rôle clé dans la détermination des paramètres structurels des matériaux, tels que les paramètres de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Elle permet également d'identifier la phase la plus stable du matériau en se basant sur les valeurs des énergies à l'équilibre. Ces propriétés sont obtenues en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [43] :

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

Avec :

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

où :

B : le module de compressibilité est déterminé par :

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

B' désigne la dérivée 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 (4.4).

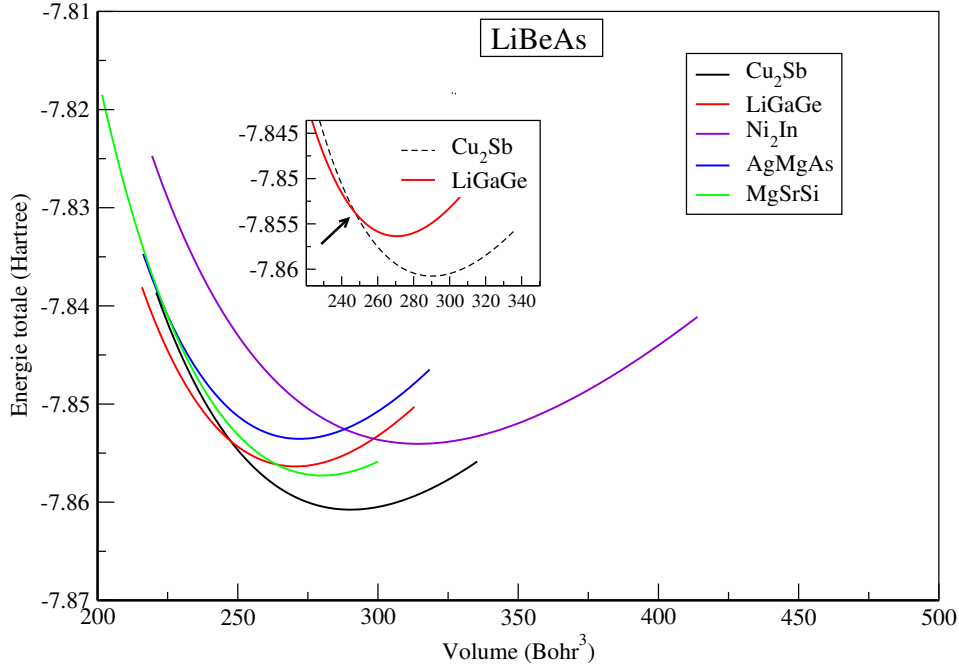


FIGURE 4.4: Énergie en fonction du volume pour les cinq phases de LiBeAs.

D'après nos résultats illustrés dans cette figure, il apparaît clairement que la phase la plus stable est la structure tétragonale (type Cu_2Sb), d'autre part elle montre que sous l'effet de la pression une possibilité de transition de phase (l'existence d'une tangente commune entre les courbes) de Cu_2Sb vers LiGaGe. Pour déterminer la pression de transition, il est nécessaire de tracer l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque phase de LiBeAs. Cela permettra d'identifier précisément la valeur à laquelle la transition se produit.

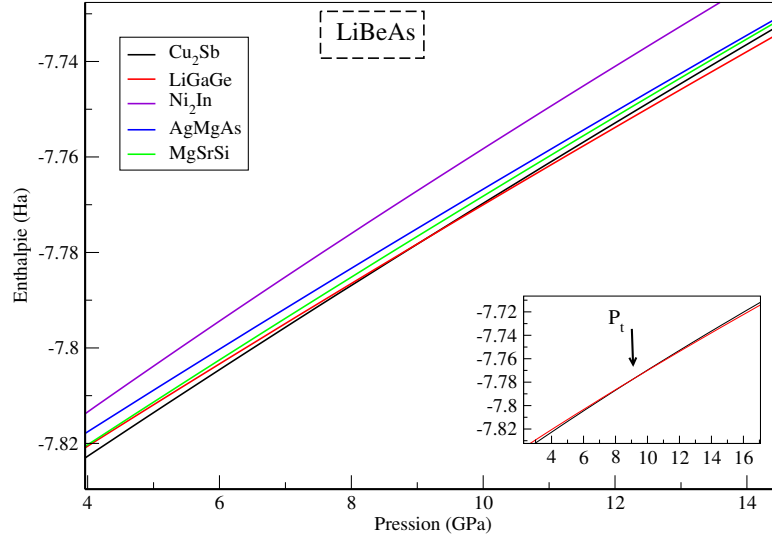


FIGURE 4.5: la variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases de LiBeAs.

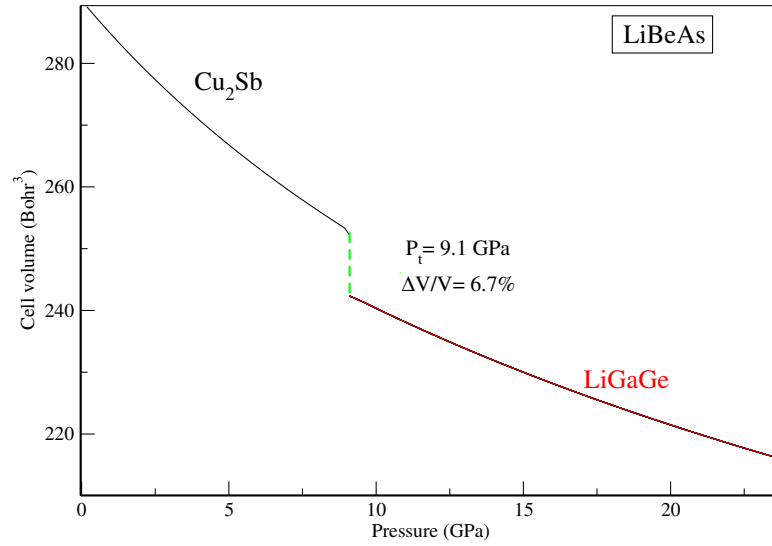


FIGURE 4.6: la variation de Volume en fonction de la pression pour LiBeAs dans leur structures possibles(Cu_2Sb et $LiGaGe$).

Les résultats démontrent une transition de phase du premier ordre pour LiBeAs. Sous une pression de 9,1 GPa, la structure évolue de la phase Cu_2Sb vers la phase $LiGaGe$ avec une diminution du volume de 6.7%.

Les paramètres structuraux obtenus par l'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume avec l'équation d'état de Murnaghan [43] sont présentés dans le tableau 4.1 avec les positions des atomes de Li et de As. Les données expérimentales

et calculées disponibles sont aussi ajoutées au tableau pour comparaison. Nos résultats obtenus avec l'approximation GGA sont en bon accord avec ceux qui sont mesurés et les paramètres internes sont très proches de ceux observés.

TABLE 4.1: Les paramètres structuraux de la phase tétragonale (Cu_2Sb) et de la phase hexagonale (LiGaGe).

Paramètre	Cu_2Sb		LiGaGe	
	Calc.	Expt.	Calc.	Autres
a (Å)	3,72	3,74 ¹	3,854	4,09 ²
c (Å)	6.19	6,21 ¹	6,22	6,64 ²
B (GPa)	50,97		67.18	
B'	3,61		3,73	
z_{Li}	0,655	0,647 ¹		
z_{Be}			0,281	0,265 ²
z_{As}	0,226	0,2217 ¹	0,671	0,647 ²

¹ Ref. [7] ² Ref. [44]

4.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semiconducteurs jouent un rôle fondamental dans leurs applications optoélectroniques et microélectroniques. Ces propriétés sont principalement déterminées par la structure de bande.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier seules les lignes de plus hauts symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées.

4.4.1 Première zone de Brillouin

En physique du solide, la notion de « zone de Brillouin » est essentielle pour caractériser les propriétés physiques d'un cristal où la symétrie de translation joue un rôle fondamental. Cette théorie permet de déterminer la distribution des niveaux d'énergie

ainsi que la maille primitive de Wigner-Seitz, qui correspond à la première zone de Brillouin [45]. Il s'agit de la maille élémentaire du réseau réciproque, représentant le plus petit volume. pour le LiBeAs les points de haute symétrie dans ses deux phases présentés dans le tableau (4.2)

TABLE 4.2: chemins reliant des points de haute symétrie de deux matériaux

Matériau	Nombre total de points	Chemins de haute symétrie dans la zone de Brillouin
Cu_2Sb	9	$\Gamma(0, 0, 0)$ - $Z(0, 0, 0.5)$ - $A(0.5, 0.5, 0.5)$ - $M(0.5, 0.5, 0)$ - $\Gamma(0, 0, 0)$ - $X(0.5, 0, 0)$ - $R(0.5, 0, 0.5)$ - $Z(0, 0, 0.5)$ - $\Gamma(0, 0, 0)$.
LiGaGe	5	$\Gamma(0, 0, 0)$ - $M(0.5, 0, 0)$ - $K(0.333, 0.333, 0)$ - $\Gamma(0, 0, 0)$ - $X(0, 0, 0.5)$

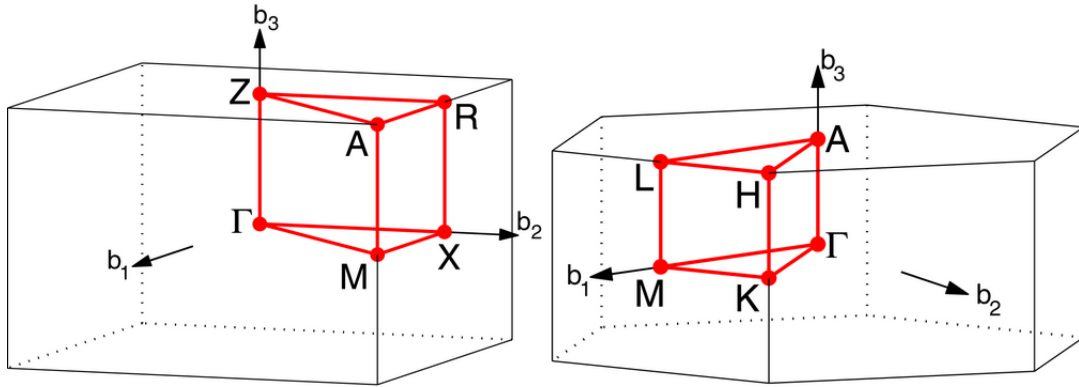


FIGURE 4.7: la première zone de Brillouin de les deux structure de type tetragonal (Cu_2Sb) et hexagonale (LiGaGe)

4.4.2 structure de bandes

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de la bande de valence et de la bande de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Dans les semi-conducteurs, l'énergie de gap décrit l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de sauter de la bande de valence vers celle de conduction. En outre, c'est la largeur de cette bande d'énergie qui sépare les semi-conducteurs des isolants.

Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même endroit de la zone de Brillouin la bande est dite directe (gap direct).

Si le minimum et le maximum se trouvent en deux points différents la bande interdite est indirecte (gap indirecte).

La nature de gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec le rayonnement électromagnétique, ainsi sa valeur constitue un paramètre essentiel pour la fabrication des dispositifs électroniques et photoniques.

La structure électronique des bandes du composé LiBeAs dans ses phases Cu_2Sb et LiGaGe effectués par l'approximation GGA. Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ce matériau.

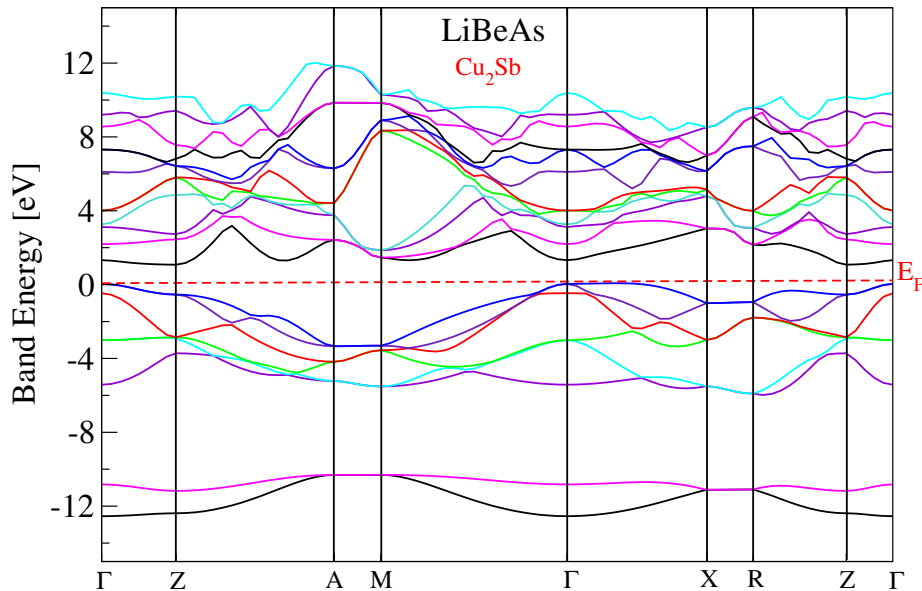


FIGURE 4.8: structures des bandes la phases (Cu_2Sb)

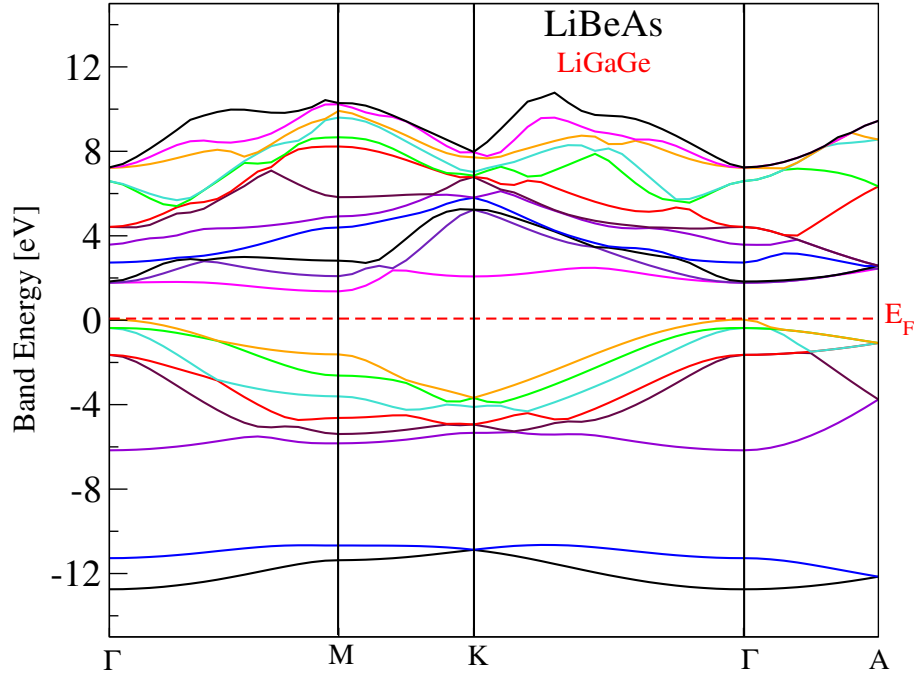


FIGURE 4.9: structures des bandes la phases (LiGaGe)

les figures (4.8) et (4.9) montrent que le composé LiBeAs est un semi-conducteur dans ses deux phases tétragonale (Cu_2Sb) et hexagonale (LiGaGe) et a des gaps indirects $E_{\Gamma-Z}$ et $E_{\Gamma-M}$ respectivement.

les résultats sont présentés dans le tableau (4.3).

 TABLE 4.3: Les valeurs des gaps (E_g) (en eV) pour Cu_2Sb et LiGaGe

Composé	Cu_2Sb	LiGaGe
$(E_{\Gamma-Z})$	1.133	
$(E_{\Gamma-M})$		1.408
Autres	0.90 ¹ ; 1.54 ¹	1.06 ¹ ; 1.52 ¹ ; 1.71 ²

¹ Ref. [46] ² Ref. [44]

Les valeurs calculées de l'énergie de gap sont globalement proches de celles rapportées dans d'autres études, en particulier si l'on tient compte de la méthode de calcul utilisée.

4.5 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.

4.5.1 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 acoustique

Les trois premières branches du spectre phononique sont des branches acoustiques. Leur fréquence tend vers zéro lorsque le vecteur d'onde approche du centre de la zone de Brillouin (point Γ). Parmi elles, deux sont des modes acoustiques transversales (TA) et la troisième est un mode acoustique longitudinal (LA). Ces branches présentent une dispersion maximale à proximité du point Γ , puis deviennent relativement plates aux bords de la zone de Brillouin. Ces trois modes acoustiques sont associés aux vibrations de plus faible énergie, avec des énergies phononiques plus faibles pour les modes TA que pour le mode 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 dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les branches optiques correspondent au mouvement de vibration à l'intérieur de la maille. Les phonons optiques de type longitudinal et transversal sont souvent écrits de manière abrégée LO et TO respectivement.

En résumé, le spectre des phonons est un outil essentiel pour analyser les propriétés physiques des matériaux, en particulier celles liées aux vibrations atomiques dans le

réseau cristallin. Il permet une compréhension approfondie de la dynamique des solides et d'évaluer leur stabilité ainsi que les éventuelles transitions de phase.

Dans notre cas spécifique on va étudier les spectres de phonon pour notre composé LiBeAs dans les deux phases tétragonale (Cu_2Sb) et hexagonale (LiGaGe).

La phase tétragonale (Cu_2Sb)

La structure tétragonale considérée contient $N=6$ atomes par maille, ce qui donne un total de 18 branches de dispersion dans le spectre de phonones : 3 branches acoustiques et 15 branches optiques (calculées selon $(3N-3)$). Cette répartition est clairement illustrée dans la figure (4.10).

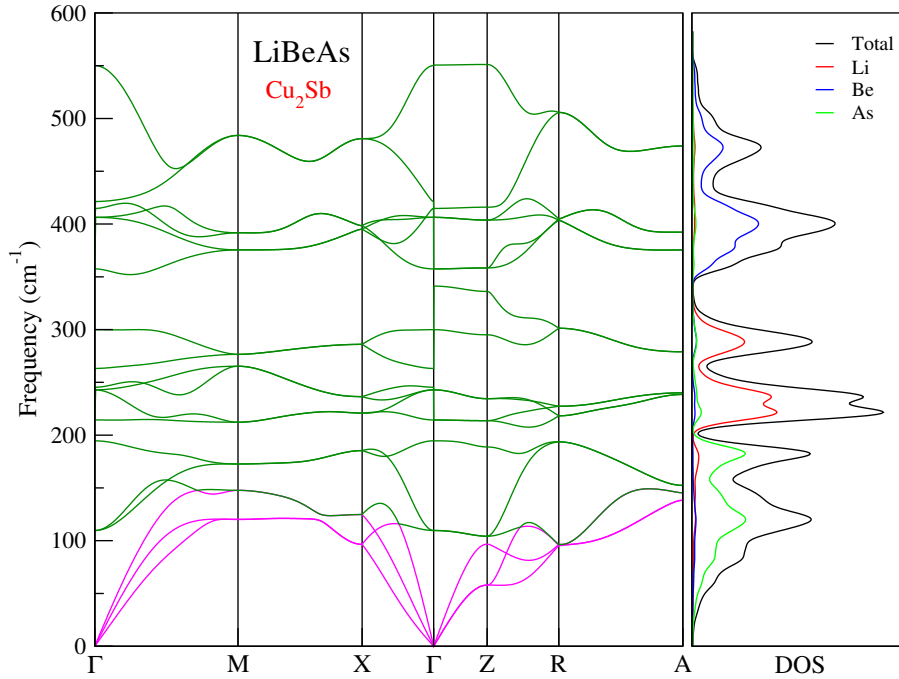


FIGURE 4.10: Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour LiBeAs dans la phase Cu_2Sb .

Le spectre phononique de LiBeAs montre une structure cristalline dynamiquement stable, caractérisée par l'absence de modes imaginaires (valeurs négatives). Le diagramme de dispersion couvre un chemin typique dans la zone de Brillouin (Γ ,M,X, Γ ,Z,R,A), révélant des modes acoustiques à basse fréquence (fréquence nulle au point Γ) et des modes optiques bien séparés atteignant environ 570 cm^{-1} , ce qui indique des liaisons

interatomiques fortes. La présence d'un gap phononique apparaît grâce à une différence importante de masse atomique entre les éléments constituant le cristal. En effet, lorsque des atomes légers (comme Li, Be) coexistent avec des atomes plus lourds (comme As) dans une même structure cristalline, cette disparité favorise la séparation entre les modes acoustiques et optiques, conduisant ainsi à l'ouverture d'un intervalle de fréquence sans phonons, appelé gap phononique. La densité d'états phononique (DOS) montre que les atomes plus légers comme le lithium (Li) et le béryllium (Be) contribuent majoritairement aux fréquences élevées, tandis que l'arsenic (As), plus lourd, influence les basses fréquences.

La phase hexagonale (LiGaGe)

Dans le cas d'une structure hexagonale (LiGaGe) comprenant $N = 6$ atomes par maille, le spectre de phonons présente un total de 18 branches de dispersion : 3 branches acoustiques (correspondant aux modes de vibration collectifs à basse énergie). 15 branches optiques (résultant du calcul $3N-3 = 15$, liées aux vibrations internes des atomes).

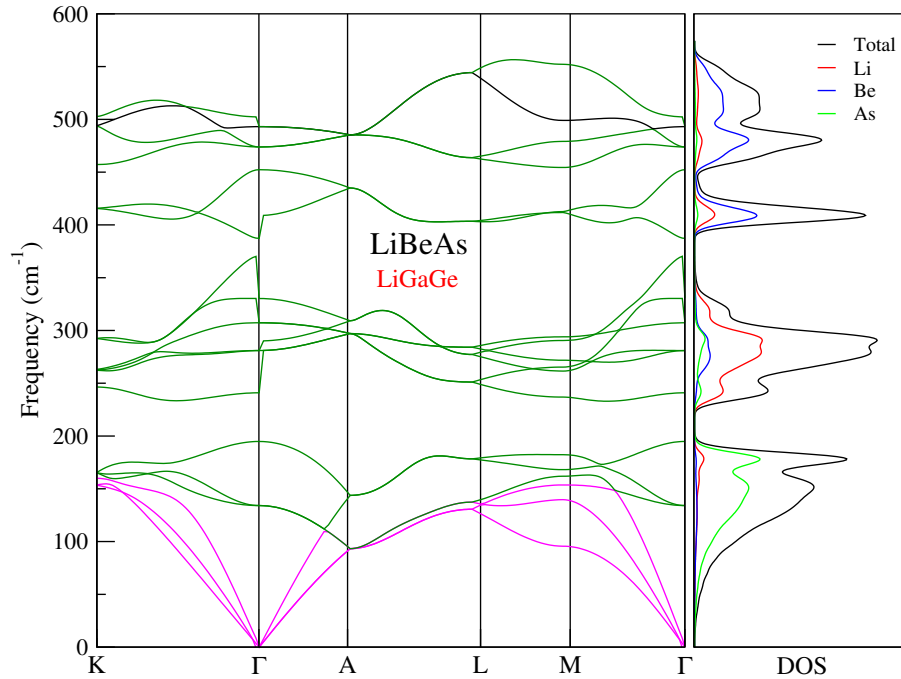


FIGURE 4.11: Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour LiBeAs dans la phase LiGaGe .

un diagramme de dispersion phononique accompagné, sur le côté droit, d'une densité d'états phononique (phonon DOS). L'axe horizontal représente un parcours dans la zone de Brillouin à travers des points de haute symétrie (tels que Γ , M, X, Z, etc.), typiques de structures cristallines. L'axe vertical exprime la fréquence des modes en cm^{-1} , allant généralement de 0 jusqu'à environ $600\text{ }cm^{-1}$, selon les matériaux impliqués.

Le spectre phononique se compose de modes acoustiques, débutant à zéro fréquence au point Γ , et de modes optiques situés à plus haute fréquence $527\text{ }cm^{-1}$, reflétant les mouvements relatifs des atomes. Une séparation nette entre ces deux types de modes indique généralement une différence de masse entre les atomes (l'existence d'un gap phononique). L'absence de fréquences négatives confirme la stabilité dynamique du matériau. La densité d'états phononique (DOS) révèle la répartition des vibrations selon la fréquence, où les éléments légers (Li, Be) contribuent aux hautes fréquences, tandis que les éléments lourds (As) dominent les basses fréquences.

4.5.2 propriétés diélectriques et les charges effectives de Born

Lors de l'excitation d'un mode longitudinal (LO), le déplacement relatif des atomes induit une polarisation électrique due à leurs charges. Cette interaction entre les vibrations du réseau et les charges effectives entraîne une modification de la fréquence du mode LO par rapport au mode transverse (TO), brisant ainsi leur dégénérescence. Ce phénomène, appelé splitting LO-TO, est une signature de la contribution des charges aux propriétés dynamiques du réseau.

L'ampleur de cette séparation peut être quantifiée théoriquement à l'aide des charges effectives, qui caractérisent la réponse des ions au champ électrique interne. Cette mesure permet de relier les propriétés vibrationnelles aux interactions coulombiennes dans le matériau.

Dans le cas d'une réponse à une déformation en présence d'un champ cristallin, on observe une modification de la polarisation du matériau induite par cette déformation. Ce phénomène est connu sous le nom de piézoélectricité. Il s'agit d'une propriété physique mesurable, généralement décrite par le tenseur piézoélectrique ξ_{ji} , qui traduit la variation de la polarisation en fonction d'une déformation mécanique et d'un champ électrique, via une dérivée seconde de l'énergie par rapport à ces deux grandeurs.

Les charges effectives et le tenseur piézoélectrique sont directement liés aux dérivées secondes de l'énergie par rapport aux paramètres de déformation et de champ électrique.

$$Z_{j,i}^{\alpha} = -\Omega \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial u_I^{\alpha}} \right|_e \quad (4.4)$$

$$\xi_{ji} = -\Omega \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial e_{ij}} \right|_u \quad (4.5)$$

où :

$Z_{j,i}^{\alpha}$: les Charges effectives.

ξ_{ji} : le tenseur piézoélectrique.

Ω :le volume de la cellule unité.

u_I^{α} :déplacement u d'un atome I de la maille α .

e_{ij} :une déformation e dans les directions i et j.

Les résultats que nous avons obtenus en étudiant le composé LiBeAs dans ses structures Cu_2Sb et LiGaGe sont présentés dans les tableaux 4.4 et 4.5, qui indiquent respectivement les charges effectives de Born et les constantes diélectriques (électroniques,statiques).

TABLE 4.4: Charges effectives de Born.

Paramètre	xx	yy	zz
Cu ₂ Sb			
Z_{Li}	0.928	0.928	1.341
Z_{Be}	1.152	1.152	0.326
Z_{As}	-2.081	-2.081	-1.667
LiGaGe			
Z_{Li}	1.381	1.381	1.210
Z_{Be}	0.979	0.979	0.942
Z_{As}	-2.361	-2.361	-2.152

Le tableau (4.4) présente les charges effectives de Born pour le composé LiBeAs dans deux structures cristallines possibles : Cu_2Sb et LiGaGe. Ces charges dynamiques reflètent la réponse polarisable du matériau lorsqu'un atome est déplacé dans le réseau, jouant un rôle clé dans les propriétés électromécaniques et la dynamique des phonons.

TABLE 4.5: Les constantes diélectriques statiques et les constantes diélectriques électroniques.

Matériau	ε_0^{xx}	ε_0^{yy}	ε_0^{zz}	ε_∞^{xx}	ε_∞^{yy}	ε_∞^{zz}
Cu ₂ Sb	11,484	11.484	12.241	7.410	7.410	8.063
LiGaGe	16,441	16,441	17.269	11.403	11.403	11.383

Le tableau (4.5) présente les constantes diélectriques statiques (ε_0) et électroniques (ε_∞) pour le matériau LiBeAs dans ses phases *Cu₂Sb* et LiGaGe, selon les directions cristallographiques xx yy zz .

les constantes diélectriques statiques. Elles incluent toutes les contributions à la polarisation du matériau : électronique et ionique (mouvements des atomes).

les constantes diélectriques électroniques (ou à haute fréquence). Elles ne tiennent compte que de la polarisation électronique, sans contribution des ions.

le matériau LiBeAs dans la phase LiGaGe a des valeurs plus élevées que *Cu₂Sb*, ce qui indique qu'il est plus polarisable (meilleure réponse diélectrique). Les deux phases montrent une anisotropie (valeurs légèrement différentes selon les directions).

Comme attendu, $(\varepsilon_0) > (\varepsilon_\infty)$ car (ε_0) inclut les contributions ioniques.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons mené une étude théorique approfondie des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du composé LiBeAs dans ses deux phases cristallines : tétragonale de type Cu_2Sb et hexagonale de type LiGaGe.

L'ensemble de cette étude a été réalisé à l'aide de calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), combinée à la méthode des pseudopotentiels avec des ondes planes. Pour le traitement du terme d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Des tests de convergence ont été effectués en déterminant l'énergie de coupure et le nombre de points spéciaux k afin d'assurer la précision des résultats. Nous avons ensuite calculé les paramètres de réseau ainsi que le module de compressibilité. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles ainsi qu'avec les résultats publiés dans la littérature.

L'étude de la variation de l'énergie en fonction du volume nous a permis de prédire une transition de phase du premier ordre du semi-conducteur LiBeAs, allant de la phase tétragonale vers la phase hexagonale.

L'analyse des propriétés électroniques a montré que le composé présente un gap indirect dans ses deux phases : $E_{\Gamma-Z}$ pour la phase tétragonale et $E_{\Gamma-M}$ pour la phase hexagonale. Les valeurs calculées de ces gaps sont en bon accord avec celles rapportées dans d'autres travaux théoriques.

Nous avons également calculé les spectres de phonons selon les lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, ainsi que les densités d'états (DOS) phononiques correspondantes, en utilisant la méthode DFPT (Density Functional Perturbation Theory). Les spectres de dispersion montrent l'existence de 18 branches dans les deux phases : 3 acoustiques et 15 optiques. Toutes les fréquences étant positives, cela confirme la stabilité dynamique du composé dans les deux structures considérées.

Enfin, nous avons déterminé les valeurs des constantes diélectriques électroniques et statiques ainsi que les charges effectives de Born de ce composé, apportant ainsi des informations complémentaires sur ses propriétés vibrationnelles.

En résumé, cette étude permet de mieux comprendre le comportement du composé LiBeAs dans différentes phases cristallines, et met en évidence son potentiel pour des applications dans le domaine des matériaux semi-conducteurs stables et fonctionnels.

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, ternare Verbindungen mit Wurtzitgerüst LiBeSb und LiZnBi, Ternary Compounds with a Wurtzit-type Lattice. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33(1), 35-38.
- [9] www.abinit.org
- [10] Dirac, P. A. M. (1929). Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123(792), 714-733.
- [11] Born, M., and Heisenberg, W. (1985). Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, 216-246.
- [12] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [13] Fock, V. (1930). Selfconsistent field ?mit Austausch für Natrium *Zeitschrift für Physik*, 62, 795-805.
- [14] Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical review*, 34(10), 1293.
- [15] Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, 81(3), 385.
- [16] Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [17] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [18] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [19] Fermi, E. (1951). Angular distribution of the pions produced in high energy nuclear collisions. *Physical Review*, 81(5), 683.
- [20] Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.

- [21] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [22] Nagy, (1998). Density functional. Theory and application to atoms and molecules. *Physics Reports*, 298(1), 1-79.
- [23] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. J. P. R. L. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891.
- [24] 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.
- [25] <https://docs.abinit.org/topics/DFPT/>
- [26] Gonze, X., Allan, D. C., and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in $\alpha - quartz$ by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24), 3603.
- [27] 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.
- [28] Baroni, S., Giannozzi, P., and Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, 58(18), 1861.
- [29] 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-University, Jena).
- [30] Allard, A. (2011). Etude ab initio des phonons du graphene sur substrats métalliques (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [31] Ashcroft, N. W., and Mermin, N. D. (2002). Chapitre 34. Supraconductivité. Hors collection, 865-902.
- [32] Herring, C. (1940). A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12), 1169.
- [33] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations :

- molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045.
- [34] Von Barth, U., and Gelatt, C. D. (1980). Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Physical Review B*, 21(6), 2222
- [35] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045.
- [36] Pickett, W. E. (1989). Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9(3), 115-197.
- [37] Pickett, W. E. (1989). Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9(3), 115-197.
- [38] Troullier, N., and Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), 1993.
- [39] Gonze, X. (1995). Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. *Physical Review A*, 52(2), 1086.
- [40] Goedecker, S. (1997). Fast Radix 2, 3, 4, and 5 Kernels for Fast Fourier Transformations on Computers with Overlapping Multiply-Add Instructions. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18(6), 1605-1611.
- [41] Goedecker, S. (1993). Rotating a three-dimensional array in an optimal position for vector processing : case study for a three-dimensional fast fourier transform. *Computer Physics Communications*, 76(3), 294-300.
- [42] J.P. predew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [43] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- [44] Bennett, J. W., Garrity, K. F., Rabe, K. M., and Vanderbilt, D. (2012). Hexagonal ABC semiconductors as ferroelectrics. *Physical review letters*, 109(16), 167602.
- [45] Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210.

BIBLIOGRAPHIE

- [46] GUECHI, N. (2021). Matériaux fonctionnels : Etude ab initio (Doctoral dissertation).