

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 :

Elbekri Meriem

**Transitions de phase et propriétés vibrationnelles du matériau
LiBeP : Étude ab initio**

Sous la Direction de :

Dr. Karfaf Saliha

June 2025

DÉDICACE

À mes parents et à ma sœur, Pour leur amour, qui a été la fréquence fondamentale de mes vibrations, leur soutien inconditionnel et leurs encouragements constants. Vous avez été la force invisible qui m'a porté jusqu'ici. Ce diplôme est autant le vôtre que le mien. Chaque réussite que je célèbre porte aussi votre empreinte. Car sans vous, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui.♡

Je me dédie ce travail pour les efforts déployés tout au long de son élaboration, reflet de ma persévérance et de mon engagement sincère envers la physique.

À ma chère grande famille, chacun de vous occupe une place particulière dans mon cœur. Vous êtes là dans les bons comme dans les mauvais moments, votre affection et votre présence. Grâce à vous, je me sens toujours entourée de chaleur et de bienveillance. Surtout ma grand-mère qui me voit toujours en haut et qui veut toujours le meilleur pour moi.

REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ
صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

قَبْلَ كُلِّ شَيْءٍ، أُوَدُّ أَنْ أُقَدِّمَ كُلَّ الشُّكْرِ وَالْإِحْتِرَامِ لِأُسْتَاذِنَا الرَّاحِلِ، الْبُرُوفِيُورِ بَادِيسِ بْنِ نَاصِرٍ، عَلَى مَا
قَدَّمَهُ لَنَا مِنْ عِلْمٍ وَمَعْرِفَةٍ خِلَالَ طَوْرِي اللَّيْسَانِسِ وَالْمَاشْتَرِ. رَحِمَهُ اللَّهُ وَأَسْكَنَهُ فَيْسِيحَ جَنَّاتِهِ.

Ce mémoire a été réalisé à l'Université de Guelma, au sein du Laboratoire de Physique (LPG), dirigé par Dr.Karfaf Saliha. Je tiens à remercier sincèrement mon encadrante, pour ses conseils avisés, son encadrement soutenant et ses recommandations précieuses.

L'aboutissement de ce travail a été significativement enrichi grâce au soutien et à l'accompagnement du Dr.Guechi Nassima, enseignante-chercheuse à l'Université 8 Mai 1945. Je tiens à lui exprimer ma gratitude.

*Merci au Dr.Hamidani Ali pour l'opportunité de travailler au (LPG).
Je tiens à remercier le Pr.Zanat Kamel et le Dr.Kahlrasse Fateh, des enseignants de l'Université 8 Mai 1945 et membres du laboratoire (LPG). J'apprécie sincèrement toute l'aide qu'ils m'ont apportée.*

Un remerciement chaleureux va également à tous les enseignants du département Science de la Matière pour leurs qualités scientifiques et pédagogiques, ainsi que pour leur précieuse contribution à ma formation.

C'est avec une profonde gratitude à ma collègue de laboratoire, B.Chayma, avec qui j'ai travaillé presque en binôme. Merci pour les moments partagés dans ce travail.

Merci du fond du cœur pour ta gentillesse, ton écoute, Z.Imane. Cela compte énormément pour moi. Je suis vraiment reconnaissante de t'avoir comme collègue.

Merci beaucoup à M.Bouchra et A.Sana, mes collègues au laboratoire (LPG). Merci B.Meryem.

El.Me

RÉSUMÉ EN ARABE

مُلَخَّص

تمَّ إجراءُ دراسةٍ شاملةٍ للخصائص البنيوية، الإلكترونية، الاهتزازية والعازلية للمركب شبه الموصل $LiBeP$ في إطار نظرية دالة الكثافة، استخدمنا طريقة الشبه الكمومي، وقد تمَّ تطبيقها في كود $ABINIT$. تمَّ تحليل خمسة تراكيب بلورية مُحتملة (مُتعددة الأشكال) للمركب $LiBeP$ ببنية مكعبة ($AgMgAs$)، ببنيتين سداسيتين ($LiGaGe$) و (Ni_2In)، ببنية رباعية (Cu_2Sb)، وبنية معينة مُتعامدة المحاور ($MgSrSi$). أظهرت نتائج مُعادلة الحالة توافقًا جيدًا مع القيم التجريبية، وأكدت أنَّ البنية الرباعية Cu_2Sb هي الأكثر استقرارًا. تحت تأثير الضغط، يتحوَّل المركب من البنية الرباعية إلى البنية المعينة عند الضغط $(11,43 \text{ GPa})$ ، ثمَّ إلى البنية السداسية عند الضغط (12 GPa) . من الناحية الكهربائية، في الأطوار الثلاثة، تكون فجوة الطاقة غير مباشرة. لدراسة الخصائص الاهتزازية في هذه الأطوار الثلاثة، بالإضافة إلى الطريقة السابقة، نستخدم أيضًا نظرية الاضطراب لوظائف الكثافة ($DFPT$) لتأكيد الاستقرار الديناميكي لهذه الأطياف الصوتية، أي غياب الأنماط التخيلية (الترددات السالبة)، وهذه الخاصية مؤكدة بشكل قطعي. تُظهر الخصائص العازلية أنَّ البنية البلورية سداسية ($LiGaGe$) تمتلك أعلى درجة استقطاب مقارنةً بالبنى البلورية الأخرى.

الكلمات المفتاحية

الحسابات؛ أشباه الموصلات؛ انتقال الطور؛ الفونونات.

ABSTRACT

A comprehensive study was conducted on the structural, electronic, vibrational and dielectric properties of the semiconductor compound *LiBeP* within the framework of density functional theory (*DFT*). We employed the pseudopotential method, implemented in the *ABINIT* code. The analysis examined five distinct candidate structural phases (polymorphs) : included the cubic phase (*AgMgAs*), two hexagonal phases (*LiGaGe*) and (*Ni₂In*), tetragonal phase (*Cu₂Sb*), and orthorhombic phase (*MgSrSi*). The results of the equation of state showed a very good agreement with the experimental values and confirmed that the tetragonal (*Cu₂Sb*) structure is the most stable. Under pressure, the compound transitions from the tetragonal structure to the orthorhombic structure at 11.43 *GPa*, and then to the hexagonal structure at 12 *GPa*. Electrically, in all three phases, the energy gap is indirect. To investigate the vibrational properties, density functional perturbation theory (*DFPT*) was used in conjunction with the previously mentioned computational method, confirming the dynamical stability of these phases by the absence of imaginary frequencies in the phonon spectra - a finding that was conclusively verified. The dielectric properties revealed that the hexagonal (*LiGaGe*) structure exhibits the highest dielectric polarization among the studied phases.

key words

Ab initio calculation ; semiconductor ; phase transition ; phonons.

RÉSUMÉ

Une étude globale a été menée sur les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et diélectriques du composé semiconducteur $LiBeP$ dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels, implémentée dans le code *ABINIT*. L'analyse a examiné cinq phases structurales candidates distinctes (polymorphes) pour le composé $LiBeP$: la phase cubique ($AgMgAs$), deux phases hexagonales ($LiGaGe$ et Ni_2In), la phase tétragonale (Cu_2Sb) et la phase orthorhombique ($MgSrSi$). Les résultats de l'équation d'état ont montré une très bonne concordance avec les valeurs expérimentales, et ont confirmé que la structure tétragonale (Cu_2Sb) est la plus stable. Sous pression, le composé passe de la structure tétragonale à la structure orthorhombique à 11,43 GPa , puis à la structure hexagonale à 12 GPa . Sur le plan électrique, dans les trois phases, l'énergie de gap est indirecte. Pour étudier les propriétés vibrationnelles, la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) a été utilisée conjointement avec la méthode de calcul mentionnée précédemment, confirmant la stabilité dynamique de ces phases par l'absence de fréquences imaginaires dans les spectres phononiques -un résultat qui a été rigoureusement vérifié. Les propriétés diélectriques ont révélé que la structure hexagonale $LiGaGe$ présente la polarisation diélectrique la plus élevée parmi les phases étudiées.

Mots-clés

Calcul ab initio ; semi-conducteur ; transition de phase ; phonons.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé en Arabe	iii
Abstract	iv
Résumé	v
Introduction	1
I Théorie de la fonctionnelle de la densité	3
I.1 Introduction	3
I.2 L'approche ab initio	4
I.2.1 Équation de Schrödinger	4
I.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	5
I.2.3 L'approximation de Hartree	5
I.2.4 L'approximation de Hartree-Fock	6
I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	6
I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	6
I.3.2 Équations de Kohn et Sham	7
I.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation	8
I.4.1 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	8
I.4.2 Résolution des équations de Kohn et Sham	8
I.5 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	11
II Méthode de calcul	13
II.1 Introduction	13
II.2 La méthode des ondes planes	13
II.3 La méthode pseudopotentielle	15
III Théorie de la dynamique du réseau cristallin	18
III.1 Introduction	18
III.2 L'approximation harmonique	18
III.3 Interpolation de Fourier	20

III.4	Dynamique de réseau dans l'approximation harmonique	21
III.4.1	Vibration d'une chaîne linéaire monoatomique	21
III.4.2	Vibration d'une chaîne linéaire diatomique	24
III.4.3	Modes normaux d'un réseau monoatomique tridimensionnel	27
III.4.4	Modes normaux d'un réseau diatomique tridimensionnel	29
IV	Résultats et discussions	30
IV.1	Détails du calcul	30
IV.2	Matériau fonctionnel LiBeP	30
IV.3	Tests de convergence	32
IV.3.1	Test de convergence de l'énergie de coupure	32
IV.3.2	Test de convergence du nombre de point nkpt	33
IV.4	Structures cristallographiques	34
IV.5	Propriétés structurales	35
IV.6	Changement de phase et pression de transition	37
IV.7	Propriétés électroniques	40
IV.8	Dispersion des phonons et la densité d'états	44
IV.9	Propriétés diélectriques	47
	Conclusion	50
	Bibliographie	51

TABLE DES FIGURES

I.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham	10
II.1	Illustration du concept de pseudo-potentiel.	15
III.1	Une courbe typique du potentiel interatomique à deux corps dans un cristal. . .	19
III.2	Chaîne linéaire monoatomique.	21
III.3	Relation de dispersion des phonons pour une chaîne monoatomique.	23
III.4	Le fonctionnement des conditions aux limites périodiques.	23
III.5	Chaîne linéaire diatomique.	24
III.6	Relation de dispersion et modes de vibration.	26
III.7	Vibration en phase.	26
III.8	Vibration en opposition de phase.	27
III.9	Les modes normaux de vibration dans un cristal 3D monoatomique.	29
III.10	Les modes normaux de vibration dans un cristal 3D diatomique.	29
IV.1	La configuration électronique des éléments chimique de LiBeP.	31
IV.2	Convergence de l'énergie totale de LiBeP dans ses phases en fonction de E_{cut} . . .	32
IV.3	Convergence de l'énergie totale de LiBeP dans ses phases en fonction de nk_{pt} . .	33
IV.4	Les cinq structures cristallines candidates.	34
IV.5	Énergie en fonction du volume de LiBeP dans ses phases : tétragonale ($P4/nmm$), orthorhombique ($Pnma$), hexagonale ($P6_3/mc$), hexagonale ($P6_3/mmc$) et cu- bique ($F\bar{4}3m$).	36
IV.6	Enthalpie en fonction de la pression pour les phases de LiBeP.	38
IV.7	Volume en fonction de la pression pour les structures tétragonale, orthorhom- bique et hexagonale.	38
IV.8	Première zone de Brillouin pour les trois phases polymorphiques de LiBeP. . . .	41
IV.9	La structures de bande électronique dans la phase tétragonale ($P4/nmm$). . . .	41
IV.10	La structures de bande électronique dans la phase orthorhombique ($Pnma$). . . .	42
IV.11	La structures de bande électronique dans la phase hexagonale ($P6_3/mc$). . . .	42
IV.12	Spectre de phonon de la phase tétragonale ($P4/nmm$).	44
IV.13	Spectre de phonon de la phase orthorhombique ($Pnma$).	45
IV.14	Spectre de phonon de la phase hexagonale ($P6_3/mc$).	45

LISTE DES TABLEAUX

IV.1 Paramètres cristallographiques des phases étudiées.	34
IV.2 Les paramètres structuraux de la phase tétragonale ($P4/nmm$), la phase orthorhombique ($Pnma$) et la phase hexagonale ($P6_3/mc$).	37
IV.3 Chemins reliant des points de haute symétrie de trois structures.	40
IV.4 Gap d'énergie (eV) de LiBeP dans la phase tétragonale (type-Cu ₂ Sb), la phase orthorhombique (type-MgSrSi) et la phase hexagonale (type-LiGaGe).	43
IV.5 Les charges effectives de Born (Z^*) de LiBeP dans ses phases : tétragonale, orthorhombique, hexagonale.	47
IV.6 Les constantes diélectriques statique (ϵ_0) et les constantes diélectriques électronique (ϵ_∞) de LiBeP.	49

INTRODUCTION

La physique de la matière condensée explore l'organisation des atomes et molécules dans les solides et liquides, à l'origine de propriétés remarquables. La compréhension complète d'un matériau repose sur trois piliers fondamentaux : sa structure atomique, sa stabilité de phase et ses propriétés physiques.

Depuis l'Antiquité, l'humanité a trouvé différentes matières pour satisfaire ses besoins essentiels, depuis la pierre jusqu'aux alliages métalliques. Ils constituent le fondement de notre milieu technologique, englobant aussi bien les éléments naturels que les pièces les plus sophistiquées des appareils modernes. En général, les matériaux peuvent être catégorisés en fonction de leurs caractéristiques mécaniques, électriques, thermiques ou optiques, facilitant ainsi leur application dans des secteurs précis.

Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs s'imposent comme des éléments essentiels dans la fabrication de composants électroniques, tels que les transistors et les puces mémoire. Cette étude explore les propriétés physiques des semi-conducteurs fonctionnels de la famille $A^I B^{II} C^V$ (Nowotny-Juza), véritables piliers des avancées technologiques. Ces matériaux, comme dans notre cas le LiBeP, se distinguent par des caractéristiques remarquables, telles qu'une conductivité ionique élevée et une excellente capacité de stockage d'énergie, propriétés liées à leur structure cristalline unique, qui varie sous l'effet des stimuli externes.

Dans ce travail nous présentons une étude de premiers principes (ab-initio) des transitions de phase, des propriétés électroniques et vibrationnelles du matériau LiBeP. Pour ce faire, nous avons utilisé le développement de la réponse à une déformation, au déplacement atomique et à la perturbation du champ électrique, dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)[1, 2]. Nous effectuons ce développement dans l'approche pseudo-potentiel et les ondes planes (PW-PP) [3, 4]. Le terme d'échange et de corrélation est évalué par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [5]. La mise en œuvre a été réalisée dans le code de calcul ABINIT [6].

Le présent manuscrit est organisé de la manière suivante : Le premier chapitre est consacré à la présentation de tous les formalismes utilisés dans le développement théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental. Ainsi que, la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), donnant accès aux fonctions de réponse. Le deuxième chapitre présente les développements de l'approche pseudo-potentiel, qui apporte une meilleure précision, sur les spécificités de la réponse à une déformation, au déplacement atomique et à la perturbation du champ électrique. Le troisième

chapitre se consacre à l'étude de la dynamique du réseau cristallin, en utilisant l'approximation harmonique pour faciliter la représentation des déplacements atomiques. Le dernier chapitre est consacré à la mise en œuvre pratique de l'approche théorique développée au cours de ce mémoire, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Au final, l'ensemble des résultats est résumé dans la conclusion.

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

I.1 Introduction

L'étude des matériaux repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit le comportement des électrons dans un système quantique. Cependant, sa complexité pour les systèmes à plusieurs corps rend son application directe difficile. Pour améliorer la modélisation, des approches approximatives ont été développées, offrant des solutions précises et exploitables tout en maintenant un niveau de précision satisfaisant [7]. Les travaux de Thomas-Fermi [8, 9] constitue une avancée fondamentale en physique de la matière condensée en décrivant la densité électronique en fonction du potentiel électrostatique. Bien qu'il constitue une première approche vers des méthodes plus avancées comme (DFT), il reste une approximation semi-classique ne capturant pas rigoureusement les effets d'échange et de corrélation.

Ce chapitre présente les fondements théoriques dans l'étude des matériaux. Nous explorerons l'approche *ab initio*, basée sur la mécanique quantique sans ajustements empiriques, incluant l'approximation de Born-Oppenheimer [10] jusqu'à celle de Hartree-Fock [11, 12]. Cependant, cette dernière présente des limites, notamment dans la prise en compte de la corrélation électronique. Pour surmonter ce problème, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite comme une approche puissante, reposant sur le principe que la densité électronique contient toute l'information nécessaire pour décrire un système à N électrons [13, 14]. Dans cette étude, nous utilisons l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui améliore la précision des résultats par rapport à l'approximation locale (LDA)[5]. Enfin, nous aborderons la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), essentielle pour étudier les propriétés dynamiques des cristaux [15].

Ainsi, ce chapitre établit les bases théoriques et méthodologiques nécessaires à l'étude des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des matériaux, en mettant en avant les outils computationnels modernes.

I.2 L'approche ab initio

Les méthodes ab initio désignent un ensemble d'approches numériques permettant de résoudre l'équation de Schrödinger à partir des principes fondamentaux, sans recours à des paramètres empiriques.

I.2.1 Équation de Schrödinger

Un solide est constitué de noyaux, qui sont des particules lourdes et chargées positivement, ainsi que d'électrons, plus légers et chargés négativement. Dans un système solide composé de N atomes de numéro atomique Z_α , on trouve N noyaux et $N \times Z_\alpha$ électrons, formant ainsi un ensemble de $(N + N \times Z_\alpha)$ particules en interaction électromagnétique.

Un tel problème à plusieurs corps nécessite l'utilisation de la mécanique quantique pour être résolu. l'équation de Schrödinger dépendante du temps est donnée par :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, t) = \hat{H} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, t) \quad (\text{I.1})$$

1. $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$: Terme décrivant l'évolution temporelle de la fonction d'onde Ψ .
2. $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, t)$: Fonction d'onde du système, dépendant des coordonnées des électrons $\vec{r}_i$, des noyaux $\vec{R}_\alpha$ et du temps t .
3. $\hat{H}$: Hamiltonien total, représentant l'énergie du système, incluant les contributions des électrons et des noyaux, qui donne par :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I.2})$$

$$\hat{H} = [\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}] \quad (\text{I.3})$$

où : M_α représente la masse des noyaux. Les différents termes de cet hamiltonien correspondent respectivement :

1. $\hat{T}_e$: énergie cinétique des électrons,
2. $\hat{T}_N$: énergie cinétique des noyaux,
3. $\hat{V}_{Ne}$: interaction entre noyaux et électrons,
4. $\hat{V}_{ee}$: interaction électron-électron,
5. $\hat{V}_{NN}$: interaction noyau-noyau.

Une telle équation ne peut pas être résolue exactement, sauf pour des systèmes simples, comme l'atome d'hydrogène isolé, on l'obtient en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$[\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}] \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (\text{I.4})$$

Avec (E) représentant l'énergie de l'état fondamental, décrite par $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$.

En peut dire donc que la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est limitée aux systèmes simples. Pour des solides contenant un grand nombre de particules, elle devient inabordable, nécessitant alors des approximations pour rendre le problème traitable.

I.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation permet de séparer les mouvements des électrons et des noyaux. En effet, comme les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux, ils s'adaptent presque instantanément aux variations de position de ces derniers.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde devient :

$$\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \Psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) \cdot \Psi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (\text{I.5})$$

où le point-virgule “;” représente le fait que les coordonnées nucléaires sont des paramètres statiques. Dans ce cas, le traitement des électrons et des noyaux se fait de façon séparée.

Cette hypothèse simplifie l'Hamiltonien du système de deux manières principales. D'abord, en supposant les noyaux fixes [10], leur énergie cinétique devient négligeable. Ensuite, l'énergie potentielle due aux interactions entre noyaux se réduit à une constante. Ainsi, l'Hamiltonien général de l'équation (I.2) peut être reformulé sous une forme simplifiée appelée **Hamiltonien électronique** :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

$$= \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{I.7})$$

L'équation de Schrödinger associée à cet Hamiltonien permet de déterminer la fonction d'onde électronique Ψ_e et l'énergie électronique E_e . Il est important de noter que Ψ_e dépend uniquement des positions des électrons, tandis que les positions des noyaux apparaissent uniquement comme des paramètres fixes :

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right] \Psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) \quad (\text{I.8})$$

L'énergie totale du système (électrons + noyaux) est alors obtenue en ajoutant à E_e un terme constant correspondant à l'énergie des interactions nucléaires E_N :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_N \quad (\text{I.9})$$

Mais l'interaction électronique complexifie la résolution de l'équation de Schrödinger, nécessitant des approximations pour étudier efficacement les matériaux réels.

I.2.3 L'approximation de Hartree

L'idée de Hartree 1928[16], chaque électron est supposé comme une charge ponctuelle dans un potentiel effectif engendré par les noyaux et les autres électrons. La fonction d'onde totale peut être exprimée comme le produit des fonctions d'onde individuelles des électrons :

$$\vec{\Psi} = (\vec{\psi}_1, \vec{\psi}_2, \dots, \vec{\psi}_N) = \prod_i \vec{\psi}_i = \vec{\psi}_1 \vec{\psi}_2 \dots \vec{\psi}_N \quad (\text{I.10})$$

On a donc N équations de Schrödinger à 1 électron pour un électron i.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.11})$$

Le second terme dans l'équation I.11 représente bien le potentiel de Hartree. Dans cette approche de champ moyen, les corrélations entre électrons sont négligées.

I.2.4 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock (HF)[17, 18] décrit la fonction d'onde électronique comme un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

L'équation de Hartree-Fock est :

$$(\hat{h}_1 + \hat{J} - \hat{K})\psi_i(\vec{r}_1) = E_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{I.13})$$

Le résultat de l'approximation HF donnant les orbitales à un électron $\psi_i(\vec{r}_1)$. L'Hamiltonien consiste en :

1. $\hat{h}_1$ est l'opérateur à un électron incluant l'énergie cinétique et l'interaction coulombienne avec les noyaux :

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I.14})$$

2. L'opérateur de Coulomb $\hat{J}$ décrit l'interaction classique entre électrons :

$$\hat{J}\psi_i(\vec{r}_1) = \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \psi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{I.15})$$

3. L'opérateur d'échange $\hat{K}$ reflète la nature antisymétrique de la fonction d'onde :

$$\hat{K}\psi_i(\vec{r}_1) = \sum_j \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}_2)\psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \psi_j(\vec{r}_1) \quad (\text{I.16})$$

Seuls les électrons de même spin contribuent à l'échange.

I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme élément central. Plutôt que de décrire un système quantique par sa fonction d'onde, la DFT propose une reformulation en termes de densité, simplifiant ainsi l'approche [13, 19, 20, 21]. Cette méthode est largement exploitée dans les simulations numériques pour analyser les propriétés structurales et électroniques des matériaux et des molécules, qu'ils soient parfaits ou comportent des défauts.

I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont établi la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** comme une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps en interaction, en s'appuyant sur deux théorèmes fondamentaux [14]. La DFT s'applique à tout ensemble de particules en interaction soumises à un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn peuvent être formulés de la manière suivante :

Théorème 1 (La densité électronique détermine le potentiel externe). *Il existe une relation biunivoque entre la densité électronique à l'état fondamental, notée $\rho_0(r)$, d'un système à plusieurs électrons et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ auquel ce système est soumis. Cette correspondance implique que la valeur moyenne à l'état fondamental de toute observable $\hat{A}$ peut être exprimée comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental.*

Par exemple, l'espérance mathématique de l'observable $\hat{A}$ dans l'état fondamental $|\psi\rangle$ s'écrit :

$$\langle \psi | \hat{A}[\rho] | \psi \rangle = \hat{A}[\rho] \quad (\text{I.17})$$

Dans le cas où $\hat{A}$ est le Hamiltonien électronique $\hat{H}_e$, la fonctionnelle d'énergie totale à l'état fondamental prend la forme suivante :

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{Ne} | \psi \rangle \quad (\text{I.18})$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad (\text{I.19})$$

où :

$F_{HK}[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$ est une fonctionnelle universelle, indépendante du potentiel externe, valable pour tout système à plusieurs électrons.

Ainsi, toutes les propriétés d'un système quantique peuvent être entièrement déterminées à partir de sa densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(r)$. Cette densité contient toute l'information nécessaire pour décrire le système, y compris son énergie et ses observables physiques.

Théorème 2 (Le principe variationnel pour la densité). *Une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$, dépendant de la densité $\rho(\vec{r})$, est définie pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour un $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ donné, l'énergie à l'état fondamental E_0 est le minimum global de $E[\rho(\vec{r})]$:*

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.20})$$

où la densité $\rho(\vec{r})$ qui réalise ce minimum est la densité à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Cependant, l'expression explicite de $E[\rho(\vec{r})]$ reste inconnue.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont offert une nouvelle perspective sur le problème, mais sans fournir de méthode explicite pour le résoudre. L'approche de Kohn-Sham reprend ces idées et les reformule de manière à permettre des approximations pratiques.

I.3.2 Équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham ont simplifié l'étude des électrons en interaction en les modélisant comme des électrons indépendants [15], tout en intégrant les interactions complexes dans une fonctionnelle d'échange-corrélation V_{xc} . Ce qui permet de résoudre les équations plus facilement tout en conservant la bonne densité électronique.

Première équation : Construction du potentiel effectif

Le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$ est déterminé à partir de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme suit :

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{He}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.21})$$

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.22})$$

Ce potentiel comprend : l'interaction électronique $V_{H_{ee}}$, le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} , le potentiel externe V_{ext} .

Deuxième équation : Détermination des fonctions d'onde

Une fois $V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$ obtenu, il est utilisé dans l'équation de Schrödinger pour une particule unique afin de calculer les fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ associées aux N électrons :

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.23})$$

où $\hat{H}_{KS}$ est l'hamiltonien de Kohn-Sham, et E_i sont les énergies propres correspondantes.

Troisième équation : Calcul de la densité électronique

La densité électronique totale est obtenue à partir des fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.24})$$

Cette équation relie la densité électronique aux solutions des équations de Kohn-Sham, permettant ainsi une résolution itérative du problème.

I.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Les interactions entre électrons se divisent en deux effets principaux : L'effet d'échange, conséquence du principe de Pauli, interdit à deux électrons de même spin d'occuper le même état spatial. Il est considéré exactement dans Hartree-Fock grâce au déterminant de Slater [11, 12, 21].

Les effets de corrélation résultent de la répulsion coulombienne entre électrons et influencent leur mouvement, surtout pour les électrons de cœur. Négligés en Hartree-Fock, ils représentent l'écart entre l'énergie exacte et celle de cette approximation [11, 12].

I.4.1 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une amélioration du traitement de l'énergie d'échange-corrélation peut être obtenue en rendant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique, mais aussi de ses variations spatiales. En intégrant le gradient de la densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$, cette approche permet de mieux représenter l'inhomogénéité du système électronique. La fonctionnelle prend alors une forme plus générale [5] :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) F_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{I.25})$$

L'approximation GGA améliore ainsi la précision des calculs.

I.4.2 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue par une méthode itérative suivant un cycle auto-cohérent (SCF).

Initialisation : Une densité électronique initiale ρ_{in} est définie, généralement issue d'une superposition des densités atomiques.

$$\rho_{\text{in}} = \rho_{\text{cristal}} = \sum_{\text{at}} \rho_{\text{at}} \quad (\text{I.26})$$

Calcul du potentiel effectif : À partir de cette densité, on détermine le potentiel de Coulomb V_c via l'équation de Poisson[3] :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

Ce potentiel comprend les contributions du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. On y ajoute le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} pour obtenir le potentiel effectif total.

Résolution des équations de Kohn-Sham : L'équation de Schrödinger mono-particule est résolue en diagonalisation de la matrice hamiltonienne, permettant d'obtenir les énergies propres et les orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(\vec{r})$.

Mise à jour de la densité électronique : Une nouvelle densité ρ_{out} est calculée à partir des orbitales obtenues :

$$\rho_{\text{out}}(\vec{r}) = \sum_{i \text{ occupés}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.28})$$

Vérification de la convergence : La nouvelle densité est comparée à l'ancienne. Si la différence dépasse un seuil prédéfini, une nouvelle densité ρ_{in} est générée par un mélange linéaire :

$$\rho_{\text{in}}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^n + \alpha\rho_{\text{out}}^n \quad (\text{I.29})$$

Où α est un paramètre de mélange.

Répétition du processus : Le SCF se poursuit jusqu'à convergence, c'est-à-dire lorsque la différence $|\rho_{\text{out}} - \rho_{\text{in}}|$ devient inférieure au critère de précision imposé. Lorsque la convergence est atteinte, la densité finale correspond à l'état fondamental du système.

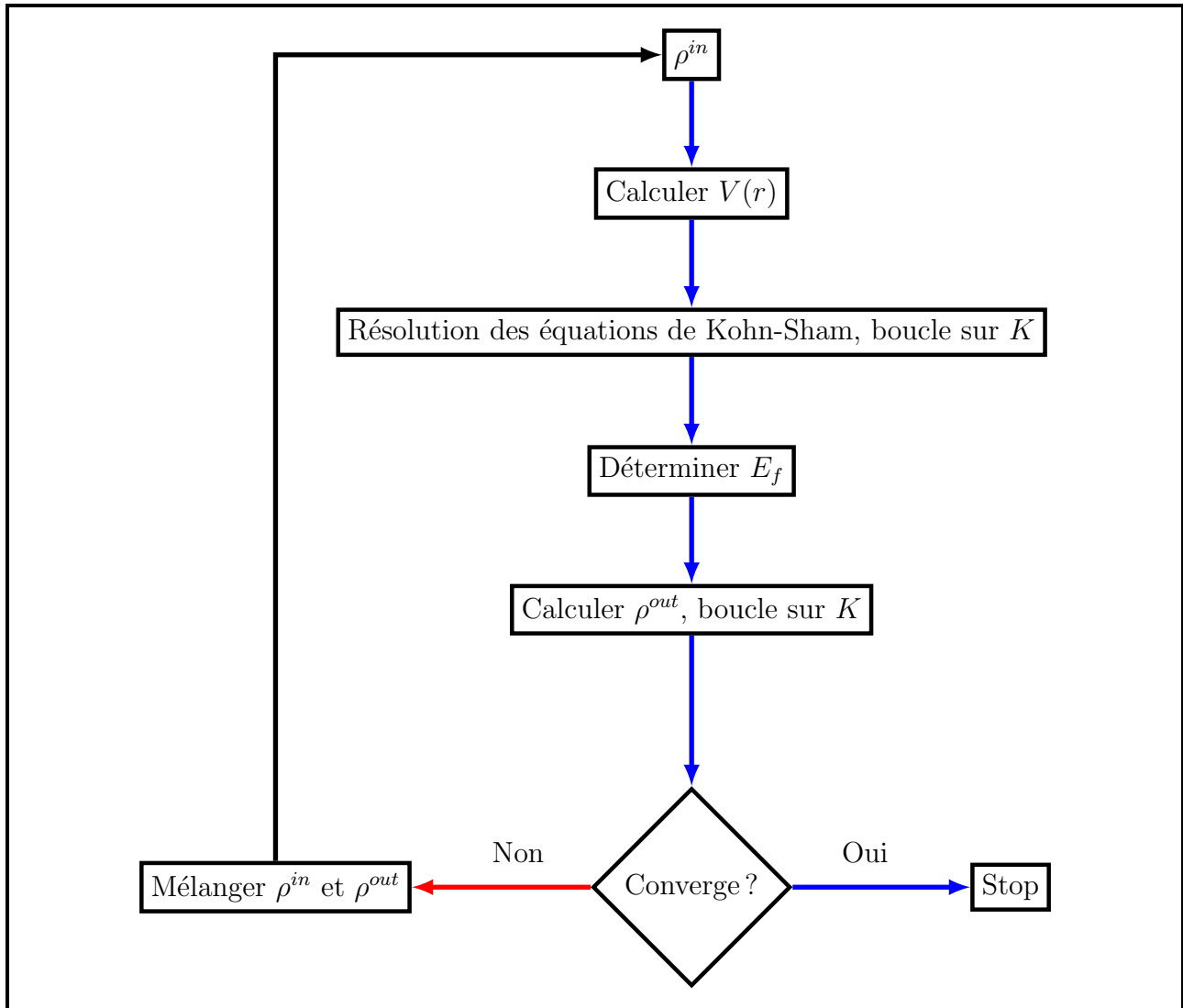


FIGURE I.1 – Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham

I.5 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

Nous allons utiliser une approche analytique, basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) telle que proposée par Gonze [22], pour calculer les dérivées de l'énergie. L'idée est d'étudier comment le système réagit à une petite perturbation, notée λ . Prenons l'exemple d'une légère modification du potentiel externe, $V_{\text{ext}}(\lambda)$. Comme cette perturbation est faible, on peut exprimer le potentiel sous forme d'une série de Taylor, ce qui permet de simplifier l'analyse tout en capturant l'essentiel de la réponse du système.

$$V_{\text{ext}}(\lambda) = V_{\text{ext}}^{(0)} + \lambda V_{\text{ext}}^{(1)} + \lambda^2 V_{\text{ext}}^{(2)} + \dots \quad (\text{I.30})$$

En gros, on peut appliquer une petite perturbation (une modification) à une quantité $X(\lambda)$, et cela nous permet de la décomposer en une série de termes :

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (\text{I.31})$$

Ici, X peut représenter diverses quantités physiques comme l'énergie, la densité, la fonction d'onde, un potentiel, etc. Chaque terme $X^{(n)}$ dans cette série est lié aux dérivées de X par rapport à la perturbation λ , et s'exprime comme :

$$X^{(n)} = \frac{1}{n!} \frac{d^n X}{d\lambda^n} \Big|_{\lambda=0} \quad (\text{I.32})$$

En d'autres termes, $X^{(n)}$ est simplement une manière de mesurer comment X change quand on modifie légèrement λ , et cela nous aide à comprendre l'effet de cette perturbation sur la quantité X .

Pour mieux comprendre notre système, nous étudions différents types de perturbations, chacune permettant d'analyser une fonction de réponse spécifique.

Déplacement atomique ($\lambda = u_{ai}$) :

u_{ai} représente le déplacement de l'atome a dans la direction i . Cela signifie qu'on étudie comment le système réagit lorsqu'on déplace légèrement un atome dans une direction donnée.

Déformation du réseau ($\lambda = \varepsilon_{\alpha\beta}$) :

$\varepsilon_{\alpha\beta}$ est le tenseur de déformation qui décrit une modification infinitésimale du réseau cristallin dans les directions α et β . Cette perturbation permet d'étudier la réponse élastique du matériau, c'est-à-dire comment il se déforme sous une contrainte mécanique.

Champ électrique externe ($\lambda = \mathcal{E}_j$) :

$\mathcal{E}_j$ est la composante du champ électrique appliqué dans la direction j . On analyse ici comment le système réagit lorsqu'il est soumis à un champ électrique, ce qui peut affecter les charges électroniques et la polarisation du matériau.

En résumé, λ est un paramètre général de perturbation qui prend des formes différentes selon la nature de l'effet étudié : déplacement d'un atome, déformation mécanique ou champ électrique.

L'énergie $E(u, \varepsilon, \mathcal{E})$ se développe de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 E(u, \varepsilon, \mathcal{E}) = & E_0(u, \varepsilon, \mathcal{E}) + \underbrace{u \frac{\partial E}{\partial u}}_{\text{Forces}} + \underbrace{\varepsilon \frac{\partial E}{\partial \varepsilon}}_{\text{Contraintes}} + \underbrace{\mathcal{E} \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}}}_{\text{Polarisation}} \\
 & + \frac{1}{2} r^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial u^2}}_{\text{Constantes de forces inter-atomiques}} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2}}_{\text{Constantes élastiques}} + \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}^2}}_{\text{Tenseur diélectrique}} \\
 & + u \varepsilon \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial u}}_{\text{Coefficients de couplage force-déformation}} + \mathcal{E} \varepsilon \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial \mathcal{E}}}_{\text{Tenseur piézoélectrique}} + \mathcal{E} u \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E} \partial u}}_{\text{Charges effectives}}
 \end{aligned} \tag{I.33}$$

Cette expression fait intervenir plusieurs dérivées de l'énergie, toutes associées à une fonction de réponse.

Les dérivées premières par rapport à un déplacement atomique permettent de calculer les forces interatomiques :

$$F_{ai} = - \frac{\partial E}{\partial u_{ai}} \tag{I.34}$$

Les dérivées par rapport à une déformation définissent les contraintes $\sigma_{\alpha\beta}$ subies par le système (ce qui permet par exemple de déterminer la pression externe) :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \tag{I.35}$$

où : Ω est le volume de la cellule unité.

La réponse à une perturbation du champ électrique définit la polarisation P :

$$P_j = - \frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_j} \tag{I.36}$$

En dérivant l'énergie à l'ordre deux, il est possible d'accéder à : la matrice dynamique du système (déterminant les modes de vibration) via la dérivée seconde par rapport à deux déplacements atomiques. Le tenseur élastique via la dérivée seconde par rapport à deux déformations et le tenseur diélectrique via la dérivée seconde par rapport au champ électrique. Enfin, des dérivées croisées permettent d'obtenir : les coefficients de couplage force-déformation, les charges effectives de Born et le tenseur piézoélectrique.

CHAPITRE II

MÉTHODE DE CALCUL

II.1 Introduction

Plusieurs méthodes permettent de résoudre les équations de Kohn-Sham pour les solides de manière cohérente, en se différenciant par la façon dont elles représentent le potentiel, la densité électronique et les orbitales monoélectroniques. Ces approches varient en termes d'efficacité, de précision et de domaines d'application, ce qui les rend plus ou moins adaptées à différents types de systèmes et de propriétés à étudier.

Dans ce chapitre, nous examinerons différentes stratégies de calcul, en mettant particulièrement l'accent sur l'utilisation des ondes planes et des pseudopotentiels, qui sont au cœur des implémentations du code ABINIT. Les ondes planes offrent une représentation systématique et contrôlable des fonctions d'onde électroniques, mais elles présentent certaines limites, notamment en raison de leur inefficacité dans la description des régions proches des noyaux, où la fonction d'onde varie rapidement. En revanche, les pseudopotentiels permettent de contourner cette difficulté en éliminant explicitement les degrés de liberté associés aux électrons de cœur, tout en préservant l'exactitude des interactions avec les électrons de valence. Grâce à cette approche, il est possible d'effectuer des calculs précis et efficaces, adaptés à une large gamme de matériaux. Nous analyserons en détail ces méthodes, leurs principes fondamentaux, ainsi que leurs avantages et limites, afin de mieux comprendre leur rôle dans la simulation des solides et d'optimiser leur usage dans l'étude des propriétés structurales et électroniques des matériaux.

II.2 La méthode des ondes planes

Pour analyser le comportement des électrons dans un matériau cristallin, il est essentiel de décrire leurs fonctions d'onde à l'aide d'une base mathématique adaptée. Les ondes planes constituent une option privilégiée en raison de leur simplicité et de leur compatibilité avec la structure cristalline du matériau. Elles permettent d'appliquer le théorème de *Bloch* [3], qui facilite l'étude du mouvement et des interactions des électrons dans un système périodique.

Dans un cristal, les électrons ne se déplacent pas librement comme dans le vide ; ils ressentent le potentiel périodique créé par les atomes du réseau. Le théorème de *Bloch* stipule que leurs fonctions d'onde peuvent être exprimées comme une combinaison d'ondes planes :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_m C_{n,m}(\vec{k}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{r}] \quad (\text{II.1})$$

Où :

1. $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$: fonction d'onde de l'état n avec un vecteur d'onde $\vec{k}$,
2. Ω : volume total du cristal, défini par :

$$\Omega = N_{\text{cell}}\Omega_{\text{cell}} \quad (\text{II.2})$$

Où :

- (a) N_{cell} : nombre de mailles primitives,
- (b) Ω_{cell} : volume d'une maille primitive.
3. $C_{n,m}(\vec{k})$: coefficient de développement de l'onde plane,
4. $\vec{G}_m$: vecteur du réseau réciproque,
5. $\vec{r}$: position dans l'espace réel.

En substituant l'expression des fonctions d'onde dans l'équation de *Kohn-Sham* et en intégrant sur tout l'espace, on obtient l'écriture matricielle des équations de *Kohn-Sham* dans l'espace de *Fourier* :

$$\sum_{\vec{m}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\vec{G}_m + \vec{G}_{m'}) \right] C_{n,m}(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}) C_{n,m}(\vec{k}) \quad (\text{II.3})$$

où :

1. $\delta_{m,m'}$: symbole de Kronecker,
2. $V_{\text{eff}}(\vec{G}_m + \vec{G}_{m'})$: potentiel effectif dans l'espace réciproque,
3. $\varepsilon_n(\vec{k})$: énergie de l'état n pour le vecteur $\vec{k}$.
4. Les coefficients $C_{n,m'}(\vec{k})$ des ondes planes de faible énergie cinétique sont généralement plus significatifs.

Cependant, en pratique deux difficultés majeures apparaissent : Le réseau réciproque contient une infinité de vecteurs $\vec{G}$ et la *zone de Brillouin* contient une infinité de points $\vec{k}$. Il serait donc impossible d'effectuer des calculs sur une infinité d'ondes planes. Pour contourner ce problème, on introduit une **énergie de coupure** E_{cut} . On ne conserve que les ondes planes dont l'énergie cinétique satisfait la condition :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (\text{II.4})$$

Où :

1. $\hbar$: constante de Planck réduite,
2. m_e : masse de l'électron,
3. E_{cut} : énergie de coupure.

Ainsi, seules les ondes planes vérifiant cette relation sont retenues dans l'ensemble de base.

Une alternative consiste à limiter le nombre d'ondes planes en imposant une sphère de rayon $\vec{G}_{\text{max}}$ autour de l'origine dans l'espace réciproque, c'est-à-dire en incluant uniquement les vecteurs $\vec{G}$ qui satisfont la condition :

$$|\vec{G}| \leq \vec{G}_{\text{max}} \quad (\text{II.5})$$

Où : $\vec{G}_{\text{max}}$: rayon maximal des vecteurs du réseau réciproque inclus dans la base.

Le choix de E_{cut} constitue un compromis : Si E_{cut} est trop bas, la base d'ondes planes est trop restreinte, ce qui entraîne des erreurs dans les résultats. Si E_{cut} est trop élevé, les calculs deviennent extrêmement coûteux en temps et en ressources de calcul. La valeur optimale de E_{cut} doit donc être déterminée en fonction du temps de calcul et de la précision requise, il faut donc trouver un bon équilibre.

L'utilisation des ondes planes présente plusieurs avantages :

Précision contrôlable : La complétude de la base peut être améliorée systématiquement en augmentant l'énergie de coupure E_{cut} , garantissant ainsi une convergence précise des calculs.

Élégance mathématique : La formulation des forces et des éléments de matrice est analytiquement simple, ce qui facilite l'implémentation numérique et l'interprétation des résultats.

Efficacité computationnelle : L'utilisation de la transformée de Fourier rapide (FFT) permet des transitions fluides entre l'espace réel et l'espace réciproque, optimisant les performances numériques et réduisant le temps de calcul.

En résumé, la méthode des ondes planes est un outil puissant pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* et analyser le comportement électronique dans les matériaux cristallins. Elle permet de prédire des quantités essentielles telles que les niveaux d'énergie, la mobilité des électrons et les propriétés électroniques des matériaux.

II.3 La méthode pseudopotentielle

Les ondes planes ne décrivent pas bien les électrons proches du noyau, car ces derniers sont très localisés. Leur prise en compte exige trop de calculs et de mémoire [4, 23]. De plus, cette méthode ne différencie pas les zones denses en électrons et les zones vides, ce qui n'est pas efficace.

Pour simplifier, on utilise des pseudopotentiels, qui remplacent le potentiel réel près du noyau et facilitent les calculs en évitant les oscillations compliquées comme le montre la figure II.1. Cela réduit le coût des simulations et améliore leur précision.

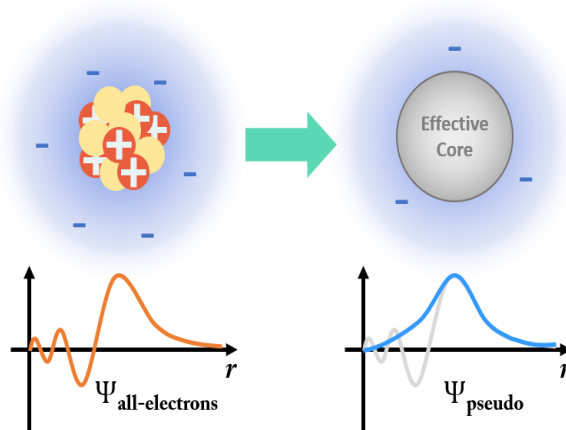


FIGURE II.1 – Illustration du concept de pseudo-potentiel.
[24]

Un bon pseudopotentiel doit être transférable, c'est-à-dire utilisable dans différents environnements sans perte de précision. Dans ce but, les pseudopotentiels à norme conservée ont été développés, en respectant quatre conditions essentielles :

Même énergie

Pour une configuration électronique atomique donnée, les énergies propres des électrons de valence doivent être identiques entre la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde tout-électron :

$$E_{n,l}^p = E_{n,l} \quad (\text{II.6})$$

Où :

1. $E_{n,l}^p$ est l'énergie de la fonction pseudo,
2. $E_{n,l}$ est la fonction d'onde tout-électron.

Même fonction d'onde en dehors du cœur

Au-delà d'un rayon de coupure r_c , la fonction d'onde obtenue avec le pseudopotentiel $\Psi^p(\vec{r})$ doit être identique à la fonction d'onde tout-électron $\Psi(\vec{r})$:

$$\Psi^p(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}), \quad \text{pour } r > r_c \quad (\text{II.7})$$

Où :

1. $\Psi^p(\vec{r})$ est la fonction d'onde pseudo,
2. $\Psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde tout-électron.

Même comportement de diffusion

La manière dont les électrons interagissent avec l'atome doit être conservée. Pour cela, on impose la continuité des dérivées logarithmiques des fonctions radiales d'énergie e^ν sur la sphère de rayon r_c :

$$\left. \frac{\partial \ln \Psi^p(r, e^\nu)}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial \ln \Psi(r, e^\nu)}{\partial r} \right|_{r=r_c} \quad (\text{II.8})$$

Où :

1. $\Psi^p(r, e^\nu)$ est la fonction radiale pseudo,
2. $\Psi(r, e^\nu)$ est la fonction radiale tout-électron,
3. e^ν représente une énergie d'état.

Même charge totale dans le cœur

L'intégrale de la densité électronique entre 0 et r_c doit être identique pour la fonction d'onde tout-électron et la pseudo-fonction, ce qui garantit un potentiel électrostatique équivalent au-delà de r_c . Cela impose la condition de **conservation de la norme** :

$$Q_l = \int_0^{r_c} r^2 |\Psi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\Psi_{n,l}^p(r)|^2 dr \quad (\text{II.9})$$

Où :

1. Q_l est la charge électronique totale dans la région $r < r_c$,
2. $\Psi_{n,l}(r)$ est la fonction d'onde tout-électron,
3. $\Psi_{n,l}^p(r)$ est la fonction d'onde pseudo.

Cette condition, issue du théorème de Gauss, assure que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. Elle garantit également la conservation des propriétés de diffusion des sites atomiques.

Ces conditions garantissent que le pseudopotentiel est précis et utilisable dans divers matériaux et structures [3, 23, 25].

En somme, la méthode des ondes planes et des pseudopotentiels est essentielle en physique du solide pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des matériaux. La méthode des ondes planes offre une représentation efficace, particulièrement adaptée aux cristaux périodiques, mais son coût computationnel peut être élevé. Pour l'optimiser, l'approche des pseudopotentiels simplifie la description des électrons de cœur tout en préservant le comportement des électrons de valence. Cela permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires et d'améliorer ainsi l'efficacité des calculs. Ainsi, la combinaison des ondes planes et des pseudopotentiels représente une méthode incontournable dans la modélisation des matériaux à l'échelle atomique.

CHAPITRE III

THÉORIE DE LA DYNAMIQUE DU RÉSEAU CRISTALLIN

III.1 Introduction

La dynamique du réseau cristallin est un domaine fondamental de la physique du solide qui explore les vibrations atomiques au sein des matériaux et leur impact sur leurs propriétés. Ces vibrations, décrites en termes de phonons.

Ce chapitre se concentre sur l'étude de la dynamique du réseau dans le cadre de l'approximation harmonique, qui simplifie la modélisation des vibrations atomiques en ne considérant que les interactions linéaires entre atomes. Nous introduirons d'abord les principes de cette approximation avant de l'appliquer à des systèmes modèles, comme les chaînes atomiques unidimensionnelles, afin d'illustrer des concepts essentiels tels que les relations de dispersion et les modes de vibration. Enfin, nous généraliserons ces résultats à des réseaux tridimensionnels plus complexes.

III.2 L'approximation harmonique

Un cristal est constitué d'atomes disposés de manière périodique. Chaque atome peut légèrement se déplacer autour de sa position d'équilibre, ce qui modifie l'énergie totale du réseau. Pour étudier ces variations d'énergie, on utilise un développement de Taylor limité au second ordre [15, 22] :

$$E(r) = E(r_0) + \sum_{I,\alpha} \frac{\partial E(r)}{\partial u_I^\alpha} u_I^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 E(r)}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta} u_I^\alpha u_J^\beta \quad (\text{III.1})$$

Où :

1. $(E(r))$ est l'énergie du réseau cristallin.
2. (r_0) représente la position d'équilibre des atomes.
3. (u_I^α) est le déplacement de l'atome (I) dans la direction (α) , (u_J^β) est le déplacement de l'atome (J) dans la direction (β) .

Le premier terme est l'énergie à l'équilibre. Le deuxième terme correspond aux forces statiques exercées sur les atomes (qui disparaissent pour un cristal bien équilibré). Le troisième terme représente la contribution harmonique des vibrations du réseau.

Dans l'approximation harmonique, on ignore les termes d'ordre supérieur, car ils sont liés aux effets anharmoniques. L'énergie peut donc être simplifiée en :

$$E(r) = E(r_0) + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 E(r)}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta} u_I^\alpha u_J^\beta \quad (\text{III.2})$$

La forme de $E(r)$ au voisinage de son minimum peut être considérée comme parabolique, comme le montre la figure III.1 :

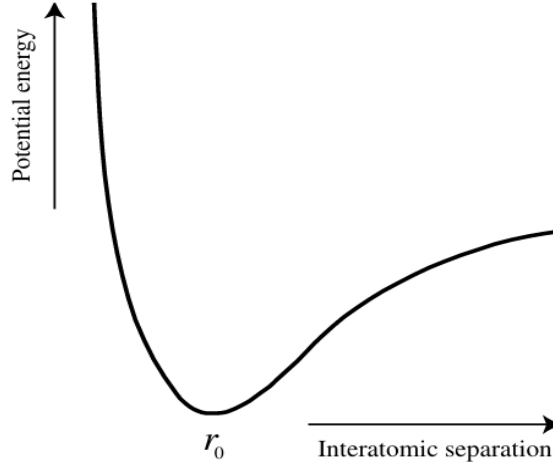


FIGURE III.1 – Une courbe typique du potentiel interatomique à deux corps dans un cristal. [26]

Le dernier terme de l'équation précédente est directement lié aux forces qui s'exercent entre les atomes. On définit ainsi la matrice des constantes de force (IFC - Interatomic Force Constants) :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(r)}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta} \quad (\text{III.3})$$

Cette matrice indique l'intensité de l'interaction entre l'atome I et l'atome J lorsque l'un d'eux est déplacé.

En appliquant la loi de Newton ($F = ma$), on obtient l'équation du mouvement pour l'atome I de masse M_I :

$$M_I \frac{d^2 u_I^\alpha}{dt^2} = - \frac{\partial E(r)}{\partial u_I^\alpha} \quad (\text{III.4})$$

L'équation du mouvement III.4 peut être réécrite en introduisant les constantes de forces interatomiques comme suit :

$$M_I \ddot{u}_I^\alpha = - \sum_{J,\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} u_J^\beta \quad (\text{III.5})$$

Cela signifie que le mouvement d'un atome est influencé par les déplacements des atomes voisins, avec une intensité déterminée par les constantes de force $C_{IJ}^{\alpha\beta}$.

Nous cherchons maintenant les solutions de l'équation III.5 dans l'espace réciproque, en les exprimant sous la forme d'ondes planes qui définissent un phonon caractérisé par un vecteur d'onde $\vec{k}$ et une fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. Les déplacements des atomes prennent alors la forme :

$$u_I^\alpha(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_I}} A_I(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_I - \omega t)} \quad (\text{III.6})$$

Où $A_I(\vec{k})$ représente l'amplitude de l'onde.

En insérant cette expression dans l'équation du mouvement, on définit la matrice dynamique du cristal qui correspond à la transformée de Fourier des constantes de force $\tilde{D}_{IJ}^\alpha$ dans l'espace réel :

$$\tilde{D}_{IJ}^\alpha(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \sum_\beta C_{IJ}^{\alpha\beta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_I} \quad (\text{III.7})$$

Pour obtenir les fréquences des phonons, on résout l'équation caractéristique des modes vibrationnels du cristal suivante :

$$\det \left| \omega^2(\vec{k}) \delta_{ij} \delta_{IJ} - \frac{\tilde{D}_{IJ}(\vec{k})}{\sqrt{M_I M_J}} \right| = 0 \quad (\text{III.8})$$

Les vecteurs propres de la matrice dynamique du cristal sont les déplacements atomiques des phonons et les valeurs propres correspondent aux carrés des pulsations ω des phonons. Le quantum d'énergie $\hbar\omega(\vec{k})$ correspond au phonon.

III.3 Interpolation de Fourier

Pour comprendre les propriétés vibrationnelles d'un matériau, il est essentiel de connaître la matrice dynamique en chaque point de la zone de Brillouin, ou au moins sur une grille suffisamment dense. Cependant, calculer cette matrice pour chaque point est très coûteux en termes de calcul. C'est pourquoi on utilise une astuce mathématique (technique de l'interpolation de Fourier), qui permettent, à partir du calcul précis de quelques matrices dynamiques, d'obtenir approximativement toutes les autres. [27, 28]

On commence par calculer la matrice dynamique pour un nombre limité de points dans la zone de Brillouin. Ces points forment une grille régulière qui constituent une référence pour l'interpolation et facilitent l'extraction des informations essentielles sur le matériau.

À partir de cette matrice dynamique, on déduit ensuite la matrice des constantes de force. $C_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{r}_I)$ en appliquant une transformée de Fourier inverse :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{r}_I) = \frac{2\pi}{\Omega_{\text{cell}}} \int_{ZB} \tilde{D}_{IJ}(\vec{k}) \exp \left[-i\vec{k}(\vec{r}_J - \vec{r}_I) \right] d\vec{k} \quad (\text{III.9})$$

Cette formule permet de convertir les informations de la zone de Brillouin en interactions réelles entre atomes.

Mais problème... On ne peut pas connaître $\tilde{D}_{IJ}(\vec{k})$ en chaque point $\vec{k}$ de la zone de Brillouin, ce qui est irréaliste en pratique. On doit donc approximativement la reconstruire !

Au lieu d'une intégrale compliquée III.9, on remplace par une somme discrète sur une grille de points $\vec{k}$, ce qui donne :

$$\tilde{C}_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{r}_I) = \frac{1}{N_k} \sum_k \tilde{D}_{IJ}(\vec{k}) \exp \left[-i\vec{k}(\vec{r}_J - \vec{r}_I) \right] \quad (3.34) \quad (\text{III.10})$$

C'est plus simple à calculer, et ça nous donne une matrice des constantes de force discrète. Cette version discrétisée permet d'obtenir une estimation des constantes de force dans une supermaille. Ensuite, on utilise cette approximation pour reconstruire les matrices dynamiques via une transformation de Fourier (on remplace $C_{IJ}^{\alpha\beta}(r)$ par $\tilde{C}_{IJ}^{\alpha\beta}(r_I)$) dans :

$$\tilde{D}_{IJ}(\vec{k}) = \sum_{\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} \exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_J - \vec{r}_I) \right] = \frac{1}{N_{\text{cell}}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_I^{\alpha*}(\vec{k}) \partial u_J^{\beta}(\vec{k})} \quad (\text{III.11})$$

où : N_{cell} représente le nombre de cellules unités du cristal.

L'avantage de cette méthode est qu'elle garantit une cohérence exacte aux points déjà calculés, tout en fournissant une bonne approximation ailleurs. La précision dépend de la qualité de l'estimation des constantes de force : si $\tilde{C}_{IJ}^{\alpha\beta}(r_I)$ est proche de la vraie valeur, les matrices dynamiques interpolées seront fiables.

Cette approche, combinant calculs exacts sur une grille réduite et interpolation par transformée de Fourier, constitue une solution efficace pour étudier les propriétés vibrationnelles sans avoir à effectuer des calculs exhaustifs.

III.4 Dynamique de réseau dans l'approximation harmonique

Dans cette partie, nous étudierons les fondements physiques et mathématiques des systèmes suivants :

1. Vibration d'une chaîne linéaire monoatomique.
2. Vibration d'une chaîne linéaire diatomique.
3. Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel.
4. Modes normaux d'un réseau tridimensionnel à motif.

III.4.1 Vibration d'une chaîne linéaire monoatomique

Considérons un réseau linéaire infini avec une maille élémentaire de constante a , contenant un seul atome de masse M . Chaque atome est soumis à des forces élastiques exercées par ses voisins immédiats $(n-1)$ et $(n+1)$, modélisées par des ressorts de constante de raideur C . [29, 30]

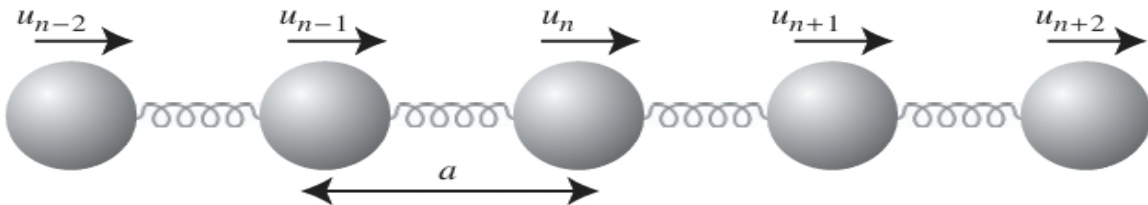


FIGURE III.2 – Chaîne linéaire monoatomique.

[31]

L'équation du mouvement s'exprime ainsi :

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (\text{III.12})$$

1. Le terme de gauche correspond à la force d'inertie ($F = Ma$).
2. Le terme de droite décrit les forces de rappel harmoniques :
 $C(u_{n+1} - u_n)$: force exercée par le voisin de droite, $C(u_{n-1} - u_n)$: force exercée par le voisin de gauche, Le terme $-2u_n$ assure l'équilibre lorsque tous les déplacements sont égaux.

On considère une solution sous forme d'onde progressive :

$$u_n(t) = u e^{i(nka - \omega t)} \quad (\text{III.13})$$

En substituant dans l'équation du mouvement, on obtient :

$$-M\omega^2 = C(e^{ika} + e^{-ika} - 2) \quad (\text{III.14})$$

En utilisant l'identité $\cos(ka) = \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2}$, on simplifie en :

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos(ka)) = \frac{4C}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (\text{III.15})$$

Ce qui donne la relation de dispersion :

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (\text{III.16})$$

Comportements limites :

Pour $ka \ll 1$:

$$\omega \approx a\sqrt{\frac{C}{M}}|k| \quad (\text{III.17})$$

(relation linéaire, approximation acoustique)

Pour $k = \pm\pi/a$:

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \quad (\text{III.18})$$

(fréquence maximale, onde stationnaire)

Le vecteur d'onde est limité à la première zone de Brillouin :

$$k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right] \quad (\text{III.19})$$

Justifications :

1. Périodicité du réseau : L'hamiltonien du cristal est invariant sous une translation du réseau, ce qui entraîne une périodicité des solutions de l'équation de Schrödinger. Cette périodicité est reflétée dans la fonction d'onde via la relation :

$$e^{ika} = e^{i(k+2\pi n/a)a} \quad (\text{III.20})$$

Cela signifie que k et $k + \frac{2\pi n}{a}$ sont équivalents modulo une translation de $\frac{2\pi}{a}$, ce qui justifie la restriction à l'intervalle :

$$k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$$

correspondant à la première zone de Brillouin.

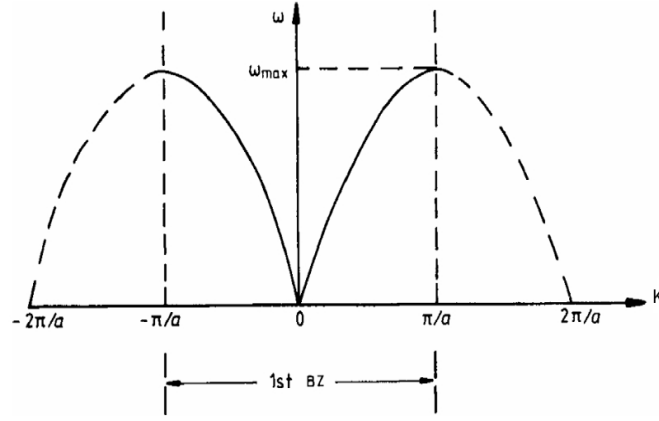


FIGURE III.3 – Relation de dispersion des phonons pour une chaîne monatomique. [32]

2. Condition de Born-von Karman (conditions aux limites périodiques) : Cette condition impose des valeurs discrètes de k en raison du caractère périodique du cristal avec N atomes :

$$k = \frac{2\pi n}{Na}, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (\text{III.21})$$

Ce qui signifie que dans un cristal fini mais de grande taille, k prend des valeurs discrètes et est confiné dans la première zone de Brillouin. La conséquence est que toute valeur de k hors de cette zone est équivalente à une valeur dans la zone principale, ce qui permet de limiter l'étude des phonons ou des électrons à cet intervalle sans perte d'information.

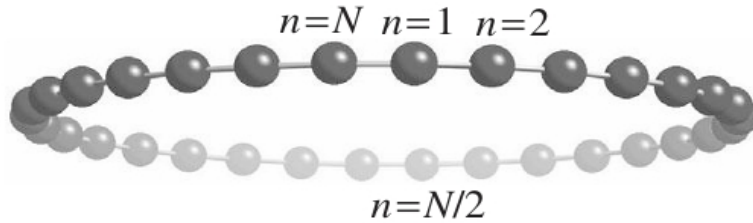


FIGURE III.4 – Le fonctionnement des conditions aux limites périodiques. [31]

La vitesse de phase est définie par :

$$c = \frac{\omega}{k} \quad (\text{III.22})$$

1. Pour $k \rightarrow 0$:

$$c = a\sqrt{\frac{C}{M}} \quad (\text{vitesse du son}) \quad (\text{III.23})$$

2. Pour $k = \pi/a$:

$$c = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} \quad (\text{III.24})$$

La vitesse de groupe, qui représente la propagation de l'énergie :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{C}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (\text{III.25})$$

La vitesse du son v_s correspond à la limite de v_g lorsque $k \rightarrow 0$ (elle est maximale) :

$$v_s = a\sqrt{\frac{C}{M}} \quad (\text{III.26})$$

Elle est nulle en $k = \pm\pi/a$ (ondes stationnaires).

Généralisations des interactions à plus longue portée :

1. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos(pka)) \quad (\text{III.27})$$

2. Les constantes de couplage C_p peuvent être obtenues par :

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega^2(k) \cos(pka) dk \quad (\text{III.28})$$

III.4.2 Vibration d'une chaîne linéaire diatomique

Considérons une chaîne diatomique de paramètre de maille a , composée de deux atomes de masses M_1 et M_2 ($M_1 > M_2$) reliés par des ressorts de constante de raideur C . Les déplacements des atomes sont notés u_n pour la masse M_1 et U_n pour la masse M_2 . Une onde élastique de vecteur d'onde $\vec{k}$ se propage dans cette chaîne.[29, 30]

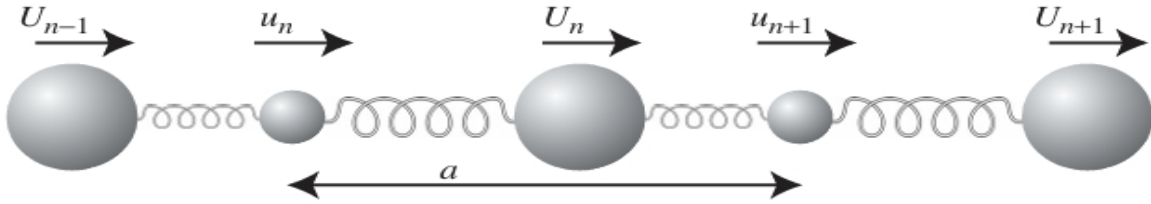


FIGURE III.5 – Chaîne linéaire diatomique.
[31]

Pour le $N^{\text{ième}}$ atome de masse M_1 , l'équation du mouvement s'écrit :

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -C(2u_n - U_{n-1} - U_n) \quad (\text{III.29})$$

Pour le $N^{\text{ième}}$ atome de masse M_2 , l'équation du mouvement est :

$$M_2 \frac{d^2 U_n}{dt^2} = -C(2U_n - u_n - u_{n+1}) \quad (\text{III.30})$$

On recherche des solutions sous la forme d'ondes planes :

$$\begin{cases} u_n &= u e^{iKna} e^{-i\omega t} \\ U_n &= U e^{iKna} e^{-i\omega t} \end{cases} \quad (\text{III.31})$$

En substituant ces solutions dans les équations III.29 et III.30, on obtient :

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u_n = CU(1 + e^{-ik\alpha}) - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 U_n = Cu(e^{ik\alpha} + 1) - 2CU \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

Réécriture sous forme standard :

$$\begin{cases} (2C - M_1\omega^2)u - C(1 + e^{-ik\alpha})U = 0 \\ -C(1 + e^{ik\alpha})u + (2C - M_2\omega^2)U = 0 \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

On réécrit les équations sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - M_2\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ U \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{III.34})$$

Condition de solution non triviale : Le déterminant doit s'annuler :

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III.35})$$

On calcule le déterminant :

$$(2C - M_1\omega^2)(2C - M_2\omega^2) - C^2(1 + e^{-iKa})(1 + e^{iKa}) = 0 \quad (\text{III.36})$$

Simplification du terme croisé :

$$(1 + e^{-iKa})(1 + e^{iKa}) = 2 + e^{iKa} + e^{-iKa} = 2 + 2\cos(Ka) \quad (\text{III.37})$$

L'équation devient :

$$4C^2 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + M_1M_2\omega^4 - 2C^2 - 2C^2\cos(Ka) = 0 \quad (\text{III.38})$$

Réarrangement de l'Équation caractéristique :

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(Ka)) = 0 \quad (\text{III.39})$$

Substitution de l'identité trigonométrique :

$$1 - \cos(Ka) = 2\sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right) \quad (\text{III.40})$$

Équation simplifiée :

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 4C^2\sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right) = 0 \quad (\text{III.41})$$

Résolution de l'équation quadratique en ω^2

On pose $X = \omega^2$:

$$X^2 - \left(\frac{2C(M_1 + M_2)}{M_1M_2}\right)X + \frac{4C^2\sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right)}{M_1M_2} = 0 \quad (\text{III.42})$$

Solutions :

$$X = \frac{C(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{C(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}\right)^2 - \frac{4C^2 \sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right)}{M_1 M_2}} \quad (\text{III.43})$$

Factorisation par C :

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4 \sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right)}{M_1 M_2}} \right) \quad (\text{III.44})$$

La relation de dispersion pour la chaîne diatomique est donnée par :

$$\omega^2(k) = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \right) \quad (\text{III.45})$$

Cette équation présente deux branches distinctes :

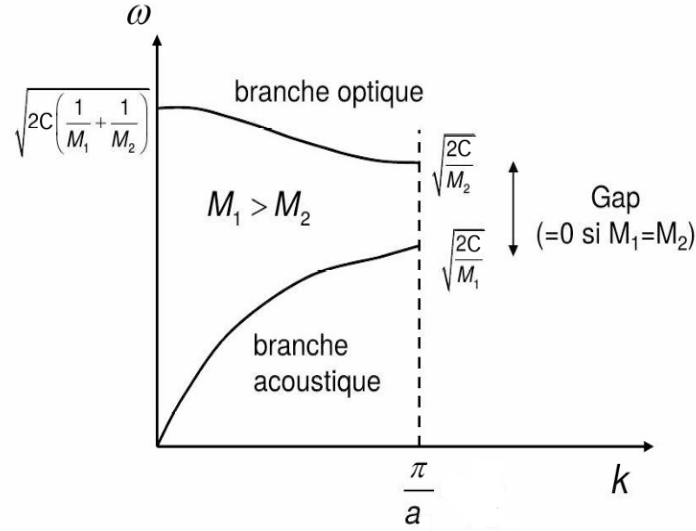


FIGURE III.6 – Relation de dispersion et modes de vibration.
[29]

Branche acoustique (signe $-$) :

1. Linéaire pour $k \rightarrow 0$, avec $\omega_- \approx \sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}} ka$.
2. Déplacement des atomes dans le même sens (vibration en phase).
3. La vitesse du son dans la branche acoustique est $v_s = a \sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}}$.

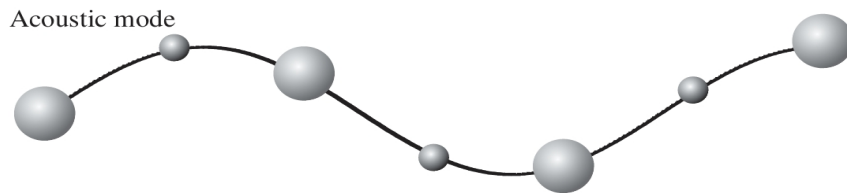


FIGURE III.7 – Vibration en phase.
[31]

Branche optique (signe +) :

1. Presque plate pour $k \rightarrow 0$, avec $\omega_+ \approx \sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$.
2. Déplacement des atomes en sens opposés (vibration en opposition de phase).

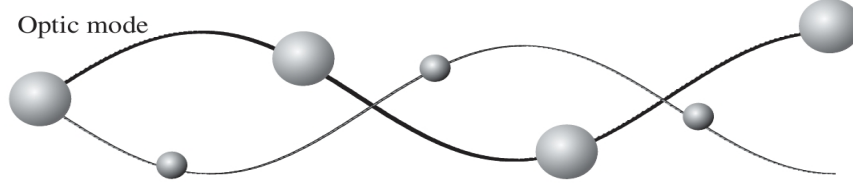


FIGURE III.8 – Vibration en opposition de phase.
[31]

Le **gap** entre les deux branches est lié à la différence de masses M_1 et M_2 . Il traduit la séparation entre les modes acoustiques et optiques et n'apparaît que lorsque $M_1 \neq M_2$. En revanche, dans la limite où $M_1 = M_2$, cette discontinuité disparaît, et le système se réduit à une chaîne monoatomique au spectre phononique continu.

III.4.3 Modes normaux d'un réseau monoatomique tridimensionnel

Dans un cristal monoatomique, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Ces vibrations sont décrites par des modes normaux, qui correspondent à des ondes collectives de déplacement. Nous allons explorer en détail les aspects physiques et mathématiques de ces modes. On suppose que les déplacements $u(r)$ des atomes par rapport à leur position d'équilibre sont petits [30]. L'énergie potentielle $E(r)$ est développée au **deuxième ordre** (approximation harmonique) :

$$E(r) = \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \sum_{\mu,\nu} u_\mu(r) D_{\mu\nu}(r-r') u_\nu(r') \quad (\text{III.46})$$

Où :

1. $D_{\mu\nu}(r-r')$ est la **matrice des constantes de force** (dérivée seconde du potentiel).
2. μ, ν directions spatiales.

Nous avons $3N$ équations du mouvement (une pour chacune des trois composantes des déplacements des N ions) :

$$M \ddot{u}_\mu(r) = - \frac{\partial E(r)}{\partial u_\mu(r)} = - \sum_{r',\nu} D_{\mu\nu}(r-r') u_\nu(r') \quad (\text{III.47})$$

ou, en notation matricielle,

$$M \ddot{u}(r) = - \sum_{r'} D(r-r') u(r') \quad (\text{III.48})$$

Comme dans les cas unidimensionnels, nous recherchons des solutions des équations du mouvement sous la forme d'ondes planes simples :

$$u(r, t) = \epsilon e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (\text{III.49})$$

Ici,

1. k : vecteur d'onde (direction de propagation),

2. ϵ : vecteur de polarisation (direction de vibration),
3. ω : fréquence du mode.

Nous continuons à utiliser la condition aux limites périodiques de Born-von Karman, en exigeant que $u(r + N_i a_i) = u(r)$ pour chacun des trois vecteurs primitifs $\mathbf{a}_i$, où les N_i sont de grands nombres entiers satisfaisant à $N = N_1 N_2 N_3$. Ceci restreint les vecteurs d'onde permis $\vec{k}$ à ceux de la forme :

$$k = \frac{n_1}{N_1} b_1 + \frac{n_2}{N_2} b_2 + \frac{n_3}{N_3} b_3, \quad n_i \in \mathbb{Z} \quad (\text{III.50})$$

où : les b_i sont les vecteurs du réseau réciproque tels que $b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}$. Comme dans notre étude du cas unidimensionnel.

En substituant la solution III.49 dans l'équation du mouvement III.48, nous obtenons le problème aux valeurs propres :

$$M\omega^2 \epsilon = D(k) \epsilon \quad (\text{III.51})$$

Avec la **matrice dynamique** :

$$D(k) = \sum_r D(r) e^{-ik \cdot r} \quad (\text{III.52})$$

Cette équation a des solutions non triviales seulement lorsque le déterminant s'annule :

$$\det[D(k) - M\omega^2 \mathbb{I}] = 0 \quad (\text{III.53})$$

La matrice $D(k)$ étant réelle et symétrique, elle est diagonalisable et possède trois valeurs propres $\lambda_s(k)$ et trois vecteurs propres satisfaisant à $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$:

$$D(k) \epsilon_s(k) = \lambda_s(k) \epsilon_s(k) \quad (\text{III.54})$$

et qui peuvent être normalisés de telle manière que :

$$\epsilon_s(k) \cdot \epsilon_{s'}(k) = \delta_{ss'} \quad (s, s' = 1, 2, 3) \quad (\text{III.55})$$

Les fréquences des modes normaux sont données par :

$$\omega_s(k) = \sqrt{\frac{\lambda_s(k)}{M}} \quad (\text{III.56})$$

Pour chaque k dans la zone de Brillouin d'un réseau monoatomique, on observe trois branches acoustiques correspondant aux directions de polarisation :

1. **1 mode longitudinal (L)** : $\epsilon \parallel \mathbf{k}$,
2. **2 modes transverses (T)** : $\epsilon \perp \mathbf{k}$ (dégénérescence double),
3. Les modes acoustiques correspondent aux vibrations collectives du réseau avec $\omega \rightarrow 0$ quand $k \rightarrow 0$,
4. Relation de dispersion linéaire à petit k : $\omega(k) \approx v_s |k|$,
5. Vitesses sonores distinctes : $v_L > v_T$ (*longitudinale* > *transverse*).

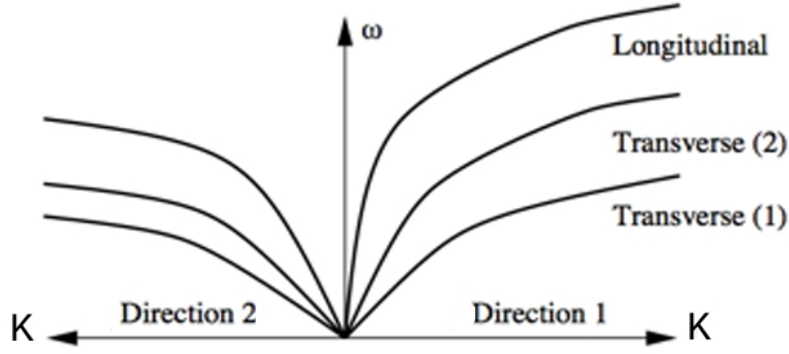


FIGURE III.9 – Les modes normaux de vibration dans un cristal 3D monoatomique. [33]

III.4.4 Modes normaux d'un réseau diatomique tridimensionnel

Dans un réseau tridimensionnel avec un motif, l'analyse des vibrations devient plus complexe car chaque ion du motif doit être pris en compte. L'effet principal d'un motif polyatomique est l'apparition de branches optiques dans le spectre des vibrations[30]. Pour chaque vecteur d'onde $\vec{k}$, il existe $3p$ modes normaux, où p est le nombre d'ions dans la maille. Les fréquences $\omega_s(k)$ ($s = 1, \dots, 3p$) sont des fonctions de k et respectent la périodicité du réseau réciproque.

1. Trois des $3p$ branches sont acoustiques, avec des fréquences qui tendent vers zéro lorsque $k \rightarrow 0$.
2. Les autres $3(p - 1)$ branches sont optiques, avec des fréquences non nulles même pour de grandes longueurs d'onde.

On peut voir ces modes comme une généralisation du cas cristallin, où l'on passe de 3 degrés de liberté pour une maille unique à $3p$ degrés de liberté pour une molécule de p atomes. Des courbes de dispersion typiques, pour le cas $p = 2$, sont représentées sur la figure IV.2

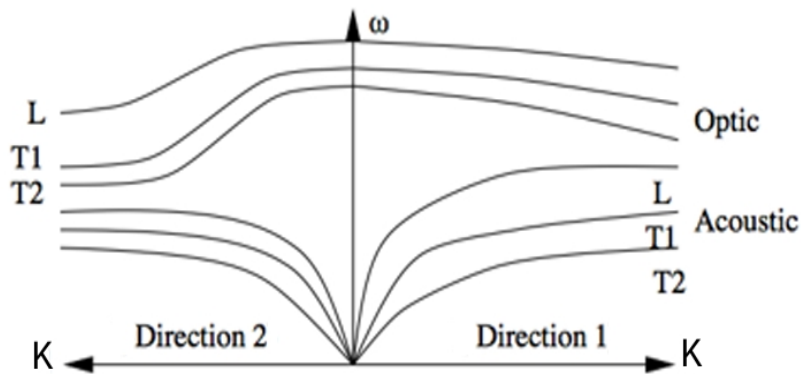


FIGURE III.10 – Les modes normaux de vibration dans un cristal 3D diatomique. [33]

Ce cadre théorique permet d'analyser la stabilité dynamique (absence de modes imaginaires) et les vibrations des matériaux, ouvrant la voie à l'étude spécifique du LiBeP (Chapitre IV).

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Détails du calcul

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus, notamment en ce qui concerne les propriétés structurales, les transitions de phase, ainsi que les propriétés électroniques et vibrationnelles des semi-conducteurs LiBeP.

Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels à norme conservée, implémentée dans le code ABINIT et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

IV.2 Matériau fonctionnel LiBeP

Un matériau fonctionnel est conçu pour répondre à une application spécifique grâce à des propriétés particulières (électriques, magnétiques, optiques, thermiques, etc.), permettant d'accomplir une fonction précise au sein d'un système [34], ces matériaux se distinguent par leur sensibilité aux excitations externes, qui influencent directement leurs caractéristiques physiques et chimiques.

LiBeP est un semi-conducteur de pointe appartenant à la famille $A^I B^{II} C^V$ (Nowotny-Juza) où A est un métal alcalin (Li, Na, K...), B un métal alcalino-terreux (Be, Mg, Ca...), et C un élément du groupe V (P, As, Sb...) [35, 36]. Reconnu pour ses caractéristiques cristallographiques et électroniques distinctives. Initialement synthétisé et largement étudié par El-Maslout et al. Dans le cadre d'études expérimentales [37, 38], ce composé se cristallise dans une structure tétragonale de type Cu_2Sb ($P4/nmm$).

Le LiBeP matériaux composites intégrant du Lithium (Li), du Béryllium (Be) et du Phosphore (P), La figure ci-dessous présente la configuration électronique de ces éléments :

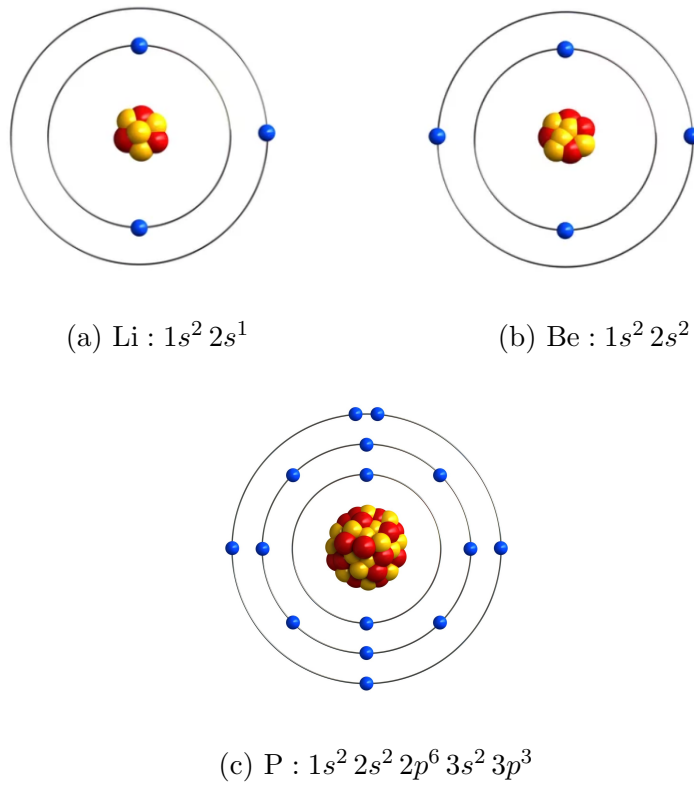


FIGURE IV.1 – La configuration électronique des éléments chimique de LiBeP.
[39, 40, 41]

Il combine des propriétés fonctionnelles uniques grâce à ses constituants : le lithium lui confère une conductivité ionique élevée et une capacité de stockage énergétique idéale pour les électrodes de batteries, tandis que le béryllium apporte une rigidité structurale exceptionnelle et une légèreté, propriétés idéales pour stabiliser des structures. Par ailleurs, la présence de phosphore permet son utilisation comme couche active dans des dispositifs électroniques, notamment les capteurs et transistors.[42, 43, 44]

Leur fabrication est difficile en raison des défis posés par le béryllium, toxique et rare (nécessitant des protocoles stricts), et par la réactivité élevée du lithium, source de risques de réactions dangereuses.

Le matériau fonctionnel **LiBeP** constitue un pilier essentiel des avancées technologiques, car il permet de répondre à des applications innovantes et ciblées.

IV.3 Tests de convergence

Dans cette méthode (PP-PW), il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est l'énergie de coupure E_{cut} ou cutoff qui limite le nombre d'ondes planes employées pour la description des fonctions d'ondes électroniques. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux $\vec{k}$ utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence de ces paramètres.

Pour cela, une approche systématique est appliquée : un paramètre est maintenu constant, tandis que l'autre est varié, permettant ainsi une évaluation précise de son influence sur la précision du système. Ce processus aide à minimiser le coût computationnel tout en garantissant des résultats fiables.

IV.3.1 Test de convergence de l'énergie de coupure

La première étape consiste à fixer le nombre de points k et à faire varier l'énergie de coupure E_{cut} . Ces valeurs sont explorées dans l'intervalle de 10 Ha à 60 Ha. L'énergie de coupure optimale est ensuite déterminée comme celle à partir de laquelle l'énergie totale se stabilise avec une précision de 10^{-4} . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.2 ci-dessous :

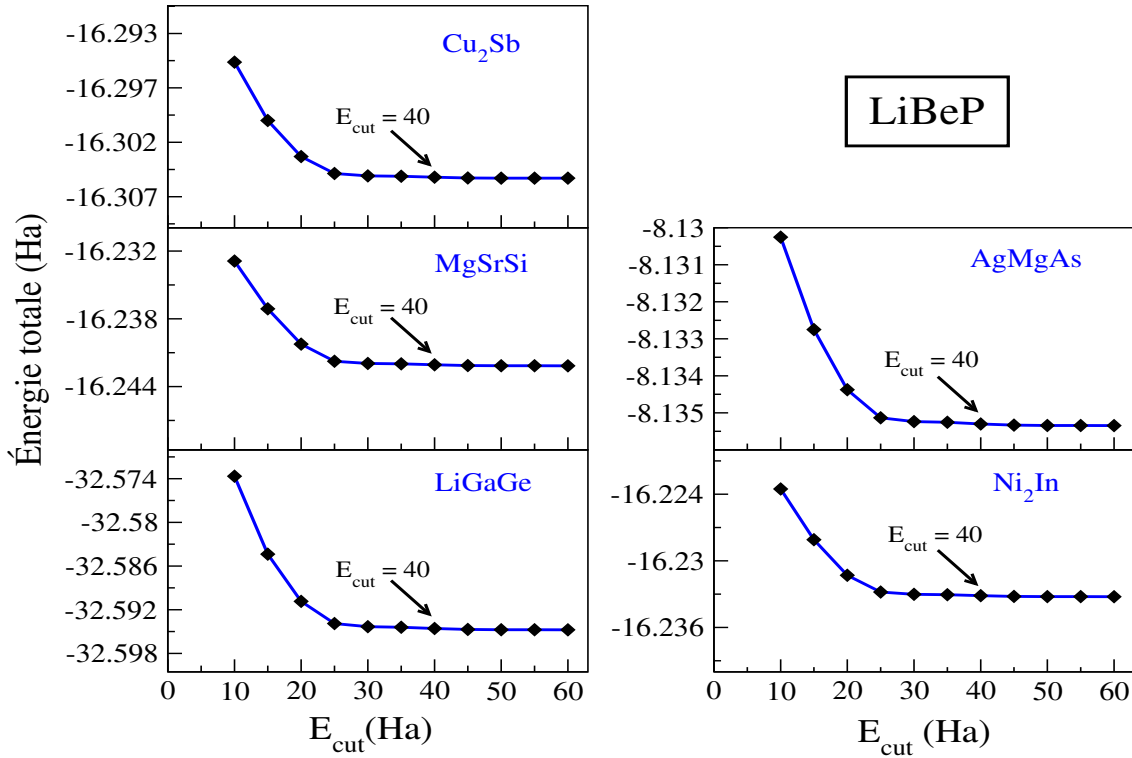


FIGURE IV.2 – Convergence de l'énergie totale de LiBeP dans ses phases en fonction de E_{cut} .

À partir des courbes de la figure IV.2, nous avons déterminé que 40 Hartree constitue la coupure optimale pour notre étude du système LiBeP.

IV.3.2 Test de convergence du nombre de point $nkpt$

Après avoir sélectionné la coupure appropriée, nous la fixons et ajustons le nombre de k-points ($ngkpt$). Le nombre de points k optimale est ensuite déterminée comme celle à partir de laquelle l'énergie totale se stabilise avec une précision de 10^{-4} . Les résultats sont présentés dans les graphes de la figure IV.3 :

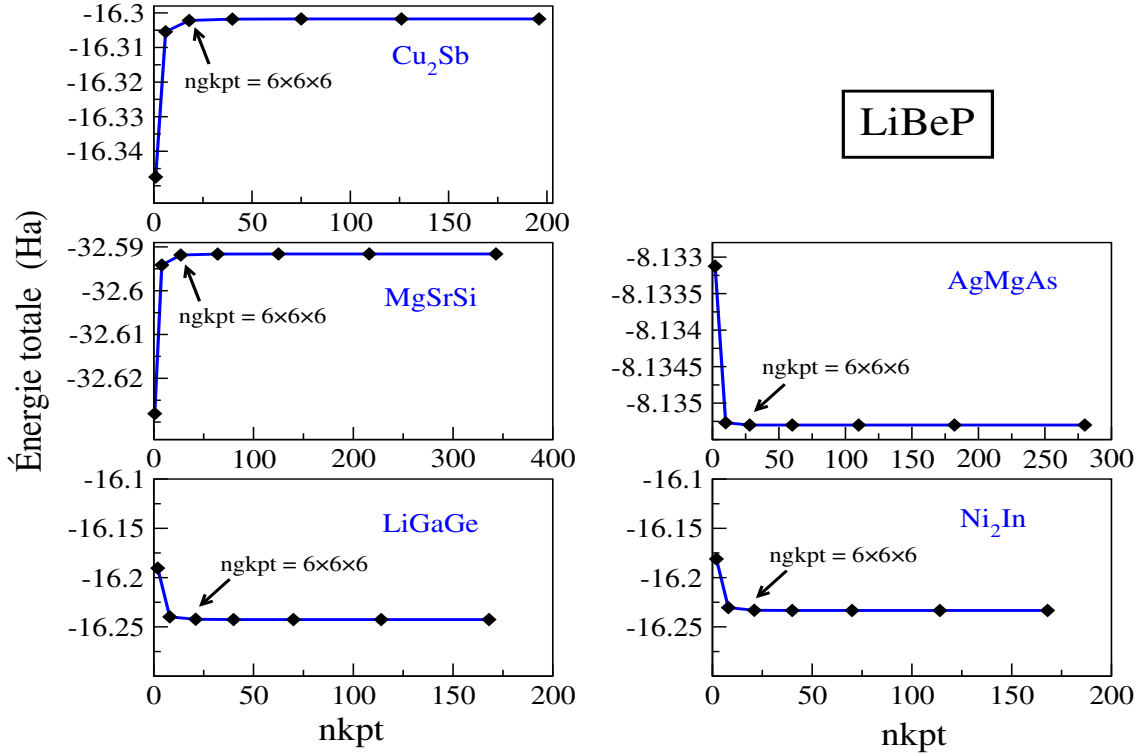


FIGURE IV.3 – Convergence de l'énergie totale de LiBeP dans ses phases en fonction de $nkpt$.

Ainsi, cette étude a démontré qu'une maille de $(6 \times 6 \times 6)$ est suffisant pour décrire avec précision les propriétés structurales des cinq phases du matériau.

IV.4 Structures cristallographiques

Afin d'étudier la stabilité structurale du composé LiBeP et de prédire d'éventuelles transitions de phase, nous avons analysé cinq structures cristallines candidates :

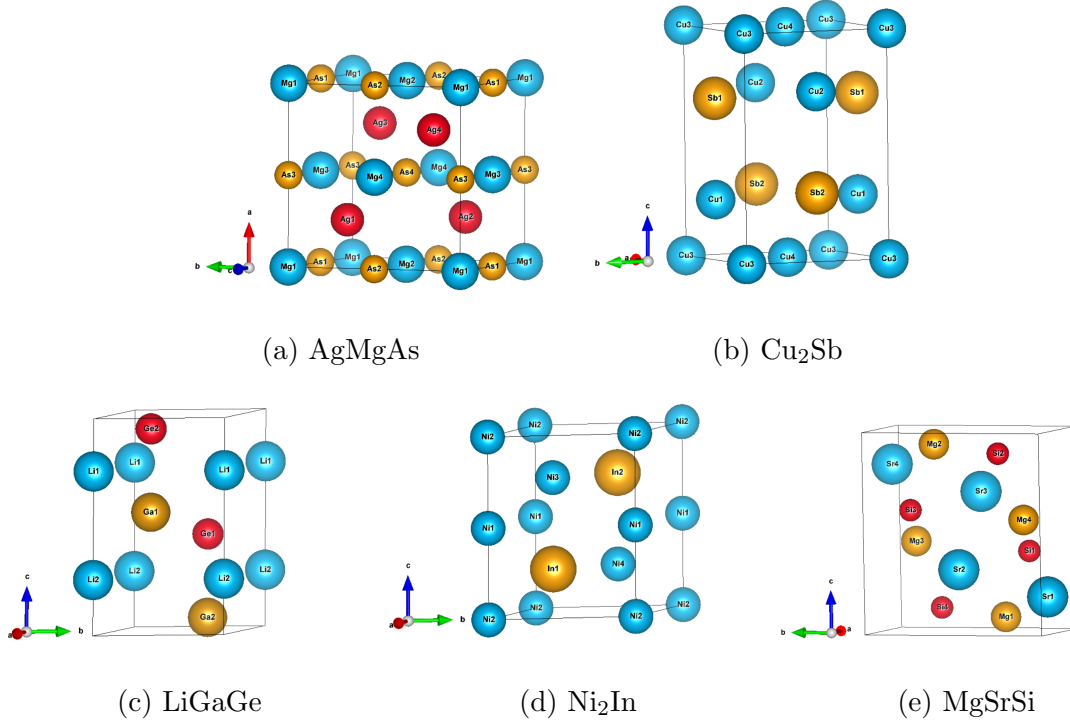


FIGURE IV.4 – Les cinq structures cristallines candidates.

TABLE IV.1 – Paramètres cristallographiques des phases étudiées.

Prototype	Réseau	Groupe	Paramètres	sites atomiques
AgMgAs	CFC	$F\bar{4}3m$ (#216)	a	Mg : (4a)(0, 0, 0) Ag : (4a)(1/2, 1/2, 1/2) As : (4c)(1/4, 1/4, 1/4)
Cu ₂ Sb	TS	$P4/nmm$ (#129)	a, c	Cu : (2a)(3/4, 1/4, 0) Cu : (2c)(1/4, 1/4, z_{Cu}) Sb : (2c)(1/4, 1/4, z_{Sb})
LiGaGe	HCP	$P6_3/mc$ (#186)	a, c	Li : (2a)(0, 0, z_{Li}) Ga : (2b)(1/3, 2/3, z_{Ga}) Ge : (2b)(1/3, 2/3, z_{Ge})
Ni ₂ In	HCP	$P6_3/mmc$ (#194)	a, c	Ni : (2a)(0, 0, 0) Ni : (2d)(1/3, 2/3, 1/4) In : (2c)(1/3, 2/3, 1/4)
MgSrSi	OP	$Pnma$ (#62)	a, b, c	Mg : (4c)(x_{Mg} , 1/4, z_{Mg}) Sr : (4c)(x_{Sr} , 1/4, z_{Sr}) Si : (4c)(x_{Si} , 1/4, z_{Si})

Les premières études portant sur les cinq phases considérées ont été réalisées par l'étudiante Karfef Sarra, sous la direction du Dr. Fateh Kahlarasse.[46]

IV.5 Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique, à savoir, les paramètres du réseau, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression P , on calcule l'énergie totale E pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Puis on ajuste les valeurs $E(V)$ calculées par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [45] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left(V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right) + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.1})$$

Avec E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, V : le volume de la maille et V_0 : le volume initial de la maille.

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV.2})$$

Cette expression décrit comment le volume d'un matériau change sous l'effet d'une pression externe.

— Le module de compressibilité B_0 est obtenu à partir de la relation :

$$B_0 = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{IV.3})$$

— B' représente la dérivée première de B_0 par rapport à la pression :

$$B' = \frac{dB_0}{dP} \quad (\text{IV.4})$$

Afin d'étudier la stabilité du système LiBeP, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume pour les cinq structures communes. L'orthorhombique type MgSrSi (groupe d'espace $Pnma$, N 62), la tétragonale type Cu_2Sb (groupe d'espace $P4/nmm$, N 129), l'hexagonale type LiGaGe (groupe d'espace $P6_3/mc$, N 186), l'hexagonale type Ni_2In (groupe d'espace $P6_3/mmc$, N 194) et la cubique type AgMgAs (groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N 216).

Les positions atomiques ont été relaxées jusqu'à ce que les forces sur tous les sites atomiques soient inférieures à 10^{-6} Hartree/Bohr.

Sur la figure IV.5 sont représentées les courbes de l'énergie totale en fonction du volume.

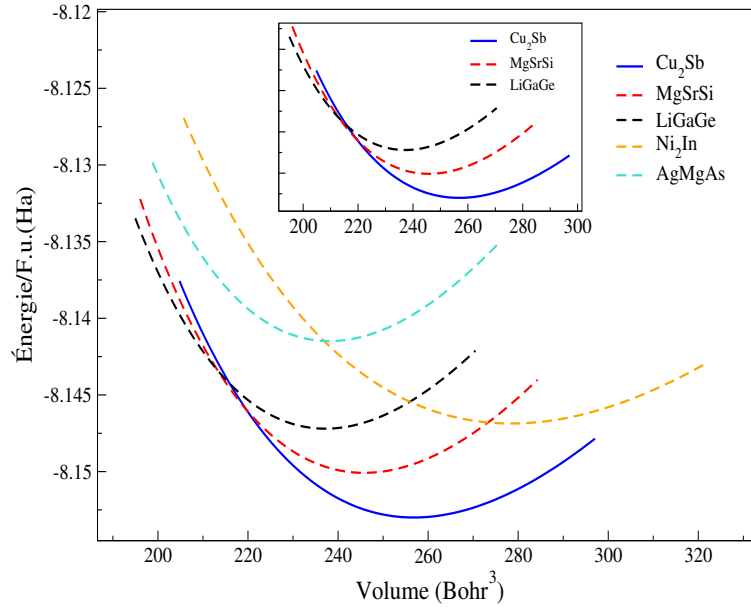


FIGURE IV.5 – Énergie en fonction du volume de LiBeP dans ses phases : tétragonale ($P4/nmm$), orthorhombique ($Pnma$), hexagonale ($P6_3/mc$), hexagonale ($P6_3/mmc$) et cubique ($F43m$).

Il est clair de cette figure IV.5 que la structure tétragonale de type Cu_2Sb a la plus basse énergie, en accord avec les travaux expérimentaux de El-Maslout et al [37, 38]. Ainsi qu'avec la simulation présentée dans cette référence.[47]

Par ailleurs, l'existence d'une tangente commune entre les courbes d'énergie suggère fortement la possibilité de transitions de phase sous l'effet de la pression, donc le système subit à une séquence de transformations progressive de la phase de type Cu_2Sb vers la phase de type MgSrSi , suivie d'une évolution vers la structure de type LiGaGe .

Dans le tableau IV.2, nous avons rapporté les valeurs des différents paramètres de réseau calculées, les positions atomiques, ainsi que les valeurs de module de compressibilité B_0 dans les trois phases, ensemble avec les résultats théoriques précédents et les données expérimentales disponibles.

En général, les paramètres structuraux calculés sont en bon accord avec les paramètres expérimentaux et théoriques rapportés, cela pourrait être une mesure de la fiabilité.

TABLE IV.2 – Les paramètres structuraux de la phase tétragonale (P4/nmm), la phase orthorhombique (Pnma) et la phase hexagonale (P6₃/mc).

Paramètre	P4/nmm		Pnma		P6 ₃ /mc	
	Calc.	Expt.	Calc.	Autres	Calc.	Autres
a (Å)	3,569	3,617 ^a	6,22	6,09 ^b	3,69	3,634 ^c
b (Å)			3,60	3.56 ^b		
c (Å)	5,967	6,032 ^a	6,487	6,38 ^b	5,951	5,833 ^c
B_0 (GPa)	59,96		73,46		78,30	
B'	3,63		3,527		3,72	
x_{Li}			0,017	0,016 ^b		
z_{Li}	0,351	0,341 ^a	0,674	0,676 ^b		
x_{Be}			0,143	0,145 ^b		
z_{Be}					0,278	0,295 ^c
x_P			0,281	0,279 ^b		
z_P	0,779	0,781 ^a	0,389	0,390 ^b	0,669	0,686 ^c

^a Ref. [38],^b Ref. [48, 49],^c Ref. [50].

IV.6 Changement de phase et pression de transition

Lors d'un changement de structure, c'est principalement le volume V qui varie, ce qui influence directement l'enthalpie du système. En négligeant l'effet de la température, l'énergie libre de Gibbs se réduit à l'enthalpie :

$$H = U + PV \quad (\text{IV.5})$$

Il s'agit d'une fonction d'état extensive qui représente la chaleur échangée lors d'une transformation isobare, c'est-à-dire à pression constante.[51]

L'énergie interne (U) est une grandeur d'état correspondant à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système.

Puisque l'enthalpie dépend directement de la pression, on peut suivre les phases du matériau en fonction de P . À chaque pression donnée, la phase la plus stable est celle qui a l'enthalpie minimale.

Afin d'identifier la pression de transition, la variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les cinq structures considérées est représentée sur la figure IV.6.

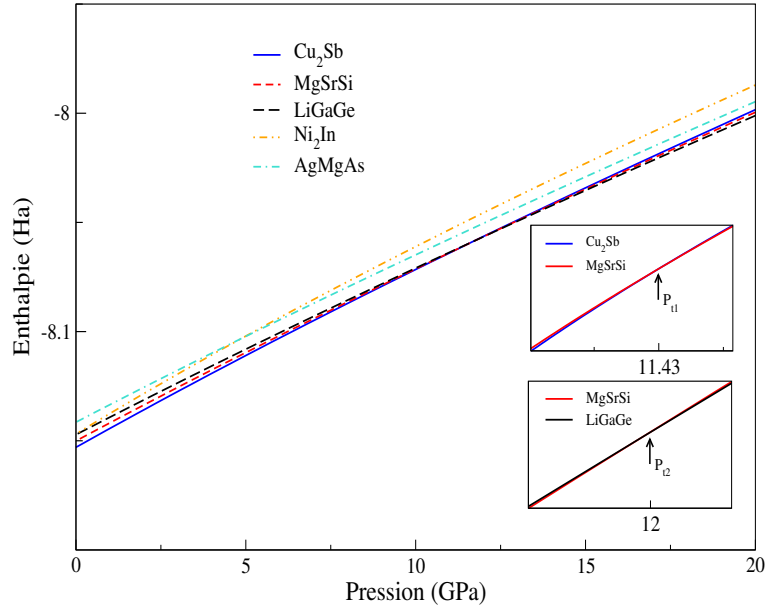


FIGURE IV.6 – Enthalpie en fonction de la pression pour les phases de LiBeP.

Les résultats indiquent une transition de phase de la structure tétragonale ($P4/nmm$) vers la structure orthorhombique ($Pnma$) à 11,43 GPa, suivie d'une seconde transition de la structure orthorhombique ($Pnma$) vers la structure hexagonale ($P6_3/mc$) à 12 GPa.

Ces transitions mettent en évidence la stabilité des différentes phases cristallographiques en fonction de la pression, fournissant des informations précieuses sur le comportement structural de LiBeP sous conditions de haute pression.

La figure IV.7 représente la relation pression-volume. On observe deux transitions de phase marquées par des discontinuités dans le volume :

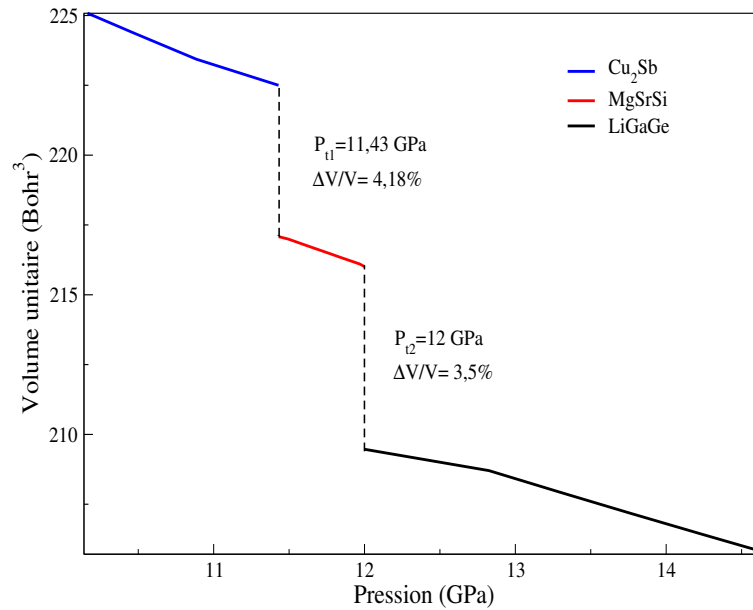


FIGURE IV.7 – Volume en fonction de la pression pour les structures tétragonale, orthorhombique et hexagonale.

Première transition ($P_{t1} = 11,43$ GPa) : Passage de la phase (P4/nmm) (en bleu) à la phase (Pnma) (en rouge), avec une diminution relative du volume de $\Delta V_{\text{rel}} = 4,18\%$.

Deuxième transition ($P_{t2} = 12$ GPa) : Passage de la phase (Pnma) à la phase ($P6_3/mc$) (en noir), avec une diminution relative du volume de $\Delta V_{\text{rel}} = 3,5\%$.

Ce processus implique une **réorganisation structurale** significative, avec une *compression du réseau* (réduction des distances interatomiques) et un *réarrangement de la structure*. Ces sauts de volume sont typiques des transitions de phase du premier ordre.

Cette analyse met en évidence deux changements structuraux successifs de cette nature dans le matériau étudié. L'enchaînement des transitions $\text{Cu}_2\text{Sb} \rightarrow \text{MgSrSi} \rightarrow \text{LiGaGe}$ suggère une stabilité structurelle croissante sous pression. Le diagramme fournit une bonne estimation de la stabilité à 0 K en simulation.

Des calculs supplémentaires, notamment sur la structure de bande électronique et la dispersion des phonons, pourraient fournir des informations plus approfondies sur le comportement électronique et vibrationnel de ces phases.

IV.7 Propriétés électroniques

Les semi-conducteurs ont des propriétés électroniques définies par leur structure de bande. Ils possèdent une bande de valence (occupée), où se trouvent les électrons liés, et une bande de conduction (vide), où les électrons peuvent se déplacer librement, séparées par une zone sans états accessibles, appelée bande interdite ou gap énergétique. Sa taille détermine la facilité avec laquelle les électrons peuvent conduire l'électricité.

Les électrons dans un cristal ne peuvent occuper que des niveaux d'énergie bien précis. Ces états électroniques sont représentés en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ dans l'espace réciproque.

Pour simplifier l'analyse, on se limite aux chemins de haute symétrie dans la première zone de Brillouin comme le montre le tableau suivant IV.3 :

TABLE IV.3 – Chemins reliant des points de haute symétrie de trois structures.

Matériau	Nombre total de points	Chemins de haute symétrie dans la zone de Brillouin
P4/nmm	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)- $\Gamma(0, 0, 0)$.
Pnma	19	$\Gamma(0, 0, 0)$ -X(0.5, 0, 0)- S(0.5, 0, 0)-R(0.5, 0, 0)- U(0.5, 0, 0)-Z(0.5, 0, 0)- T(0.5, 0, 0)-R(0.5, 0, 0)- X(0.5, 0, 0)-U(0.5, 0, 0)- $\Gamma(0, 0, 0)$ -Y(0.5, 0, 0)- R(0.5, 0, 0)-Z(0.5, 0, 0)- $\Gamma(0, 0, 0)$ -S(0.5, 0, 0)- Y(0.5, 0, 0)- T(0.5, 0, 0)- $\Gamma(0, 0, 0)$.
P6 ₃ /mc	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).

La zone de Brillouin est une cellule primitive dans l'espace réciproque (l'espace des vecteurs d'onde $\vec{k}$) qui représente l'ensemble des états électroniques distincts d'un cristal. Elle est définie comme le volume le plus petit centré autour de l'origine (point Γ) et délimitée par les plans intermédiaires des vecteurs du réseau réciproque. Ainsi, elle forme la première zone de Brillouin (1BZ), qui englobe tous les points $\vec{k}$ plus proches de Γ que de tout autre nœud du réseau, comme illustré par la figure IV.8 :

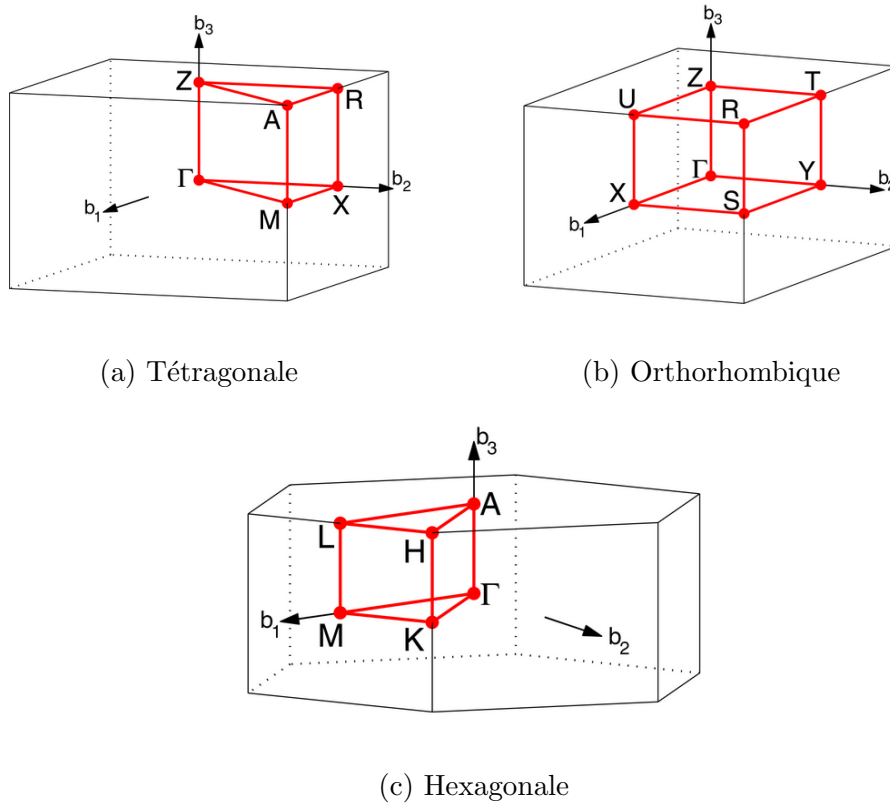


FIGURE IV.8 – Première zone de Brillouin pour les trois phases polymorphiques de LiBeP. [49]

Les figures (IV.9, IV.10, IV.11) montrent les structures de bandes électroniques pour LiBeP dans ses trois phases cristallines : tétragonale (type Cu_2Sb), orthorhombique (type $MgSrSi$) et hexagonale (type $LiGaGe$) respectivement.

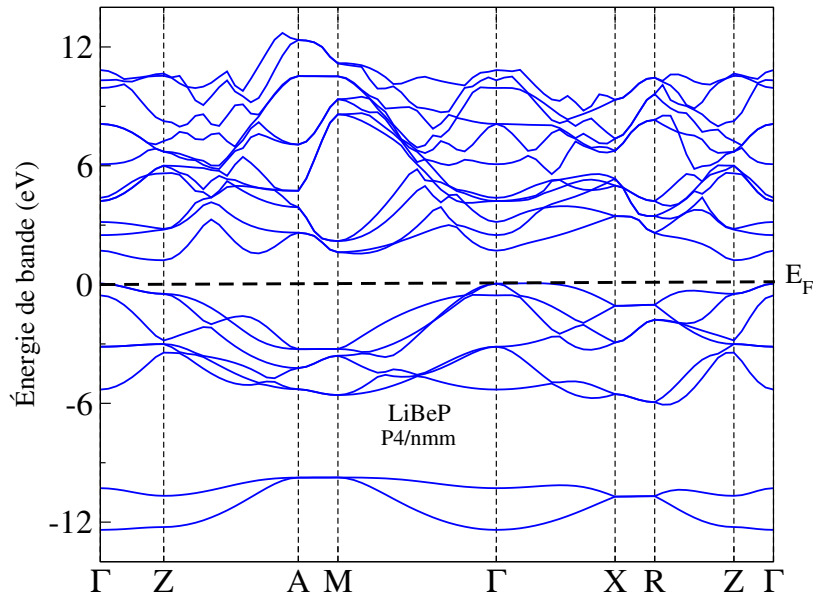


FIGURE IV.9 – La structures de bande électronique dans la phase tétragonale ($P4/nmm$).

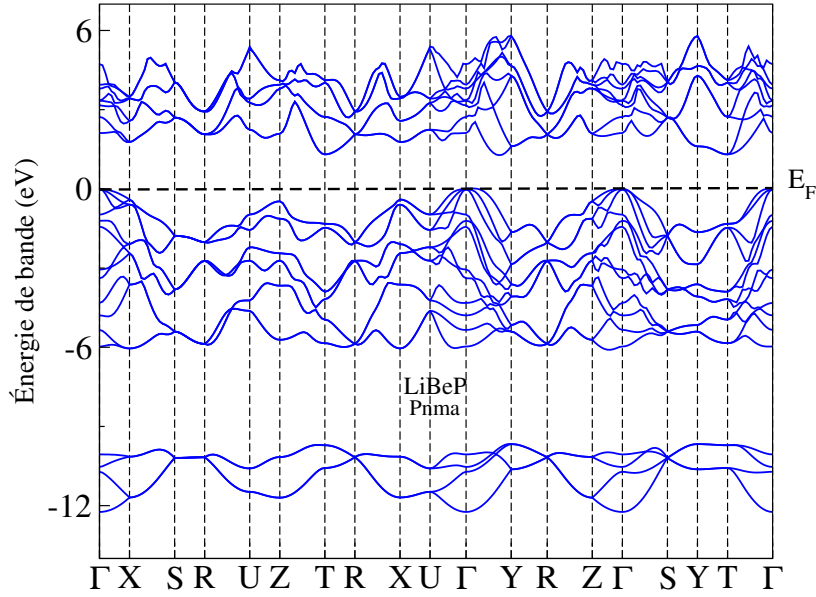
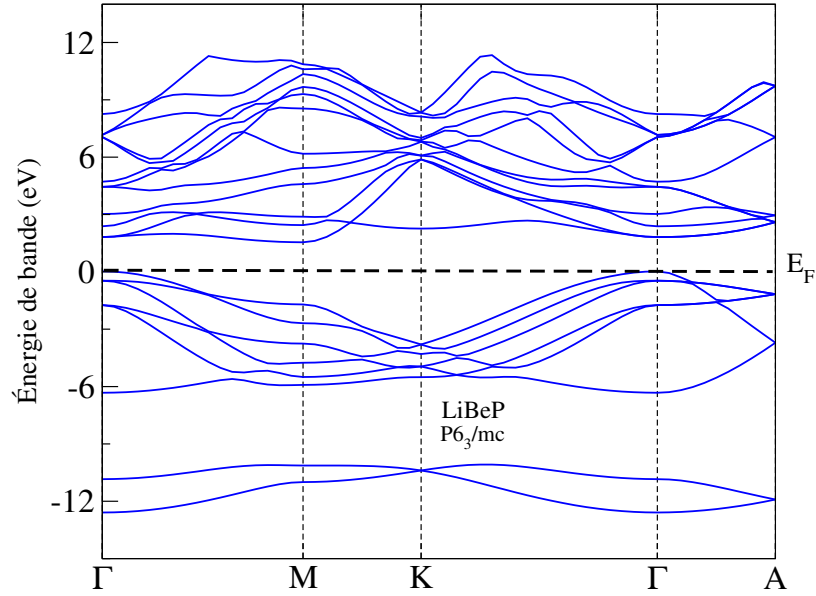


FIGURE IV.10 – La structures de bande électronique dans la phase orthorhombique (Pnma).

FIGURE IV.11 – La structures de bande électronique dans la phase hexagonale ($P6_3/mc$).

On observe que LiBeP se comporte comme un semiconducteur indirect dans toutes les phases étudiées. Dans la structure tétragonale, le maximum de la bande de valence est situé au point Γ , tandis que le minimum de la bande de conduction se trouve au point Z. Pour la phase orthorhombique, le gap indirect apparaît le long de la direction $\Gamma - Y$ (ligne Δ). Enfin, dans la structure hexagonale, le maximum de la bande de valence reste au point Γ , mais le minimum de la bande de conduction se déplace au point M.

Les valeurs calculées des gaps d'énergie (en eV) pour le composé LiBeP dans trois configurations cristallines distinctes, avec des mesures effectuées entre points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les résultats sont mentionnés dans le tableau suivant IV.4 :

TABLE IV.4 – Gap d'énergie (eV) de LiBeP dans la phase tétragonale (type-Cu₂Sb), la phase orthorhombique (type-MgSrSi) et la phase hexagonale (type-LiGaGe).

	$E_{\Gamma-Z}$	$E_{\Gamma-\Delta}$	$E_{\Gamma-M}$
P4/ <i>nmm</i>	1,26, 1,07 ^a		
Pnma		1,78, 1,22 ^a , 1,18 ^b	
P6 ₃ / <i>mc</i>			1,59, 1,51 ^a , 1,51 ^c

^a Ref. [53],

^b Ref. [48, 49],

^c Ref. [54].

D'après le tableau IV.4, on peut formuler les interprétations suivantes :

Phase tétragonale (type Cu₂Sb) : Présente un gap énergétique de 1,26 eV dans la direction ($\Gamma \rightarrow Z$), tandis que les références rapportent une valeur légèrement inférieure de 1,07 eV. Ces résultats suggèrent que cette structure favorise un gap relativement faible, ce qui pourrait la rendre intéressante pour des applications optoélectroniques nécessitant une absorption de lumière dans le visible ou l'infrarouge proche.

Phase orthorhombique (type MgSrSi) : Le gap calculé pour cette phase est de 1,78 eV ($\Gamma \rightarrow \Delta$), avec des valeurs référencées variant entre 1,22 eV et 1,18 eV. Un gap de cette gamme pourrait convenir à des dispositifs photovoltaïques ou capteurs fonctionnant dans le visible.

Phase hexagonale (type LiGaGe) : Le gap ici est de 1,59 eV ($\Gamma \rightarrow M$), en accord avec les valeurs référencées 1,51 eV. Cette cohérence indique des propriétés électroniques stables, ce qui en fait un candidat pour des dispositifs optoélectroniques nécessitant des matériaux à gap modéré.

Ces résultats soulignent l'impact déterminant de la structure cristalline sur les propriétés électroniques. Les légères variations entre les valeurs pourraient refléter des différences dans les conditions expérimentales ou les méthodes de calcul, suggérant des applications différenciées selon la polymorphie.

IV.8 Dispersion des phonons et la densité d'états

Les spectres des phonons d'un cristal contenant N atomes dans la cellule élémentaire sont caractérisés par $3N$ modes de vibrations possibles dans le cristal. Chaque atome ayant trois degrés de liberté, le nombre de modes de vibration possibles est égal au nombre de degrés de liberté des atomes du réseau. Trois des $3N$ branches sont acoustiques, les autres $3(N - 1)$ sont des branches optiques. Pour notre cas, les trois structures étudiées de LiBeP sont : la tétragonale ($P4/nmm$), l'orthorhombique ($Pnma$), l'hexagonale ($P6_3/mc$), avec une maille élémentaire de $N = 6$, $N = 12$ et $N = 6$ atomes, respectivement. Les spectres de dispersion montrent :

- Pour la phase tétragonal ($P4/nmm$), 18 branches de dispersion, trois branches acoustiques, deux sont transversales (TA) et une branche longitudinale (LO), et 15 branches optiques, 10 sont transversales (TO) et 5 sont longitudinales (LO).
- Pour la phase l'orthorhombique ($Pnma$), 36 branches de dispersion, trois branches acoustiques, deux sont transversales (TA) et une branche longitudinale (LO), et 33 branches optiques, 22 sont transversales (TO) et 11 sont longitudinales (LO).
- Pour la phase hexagonal ($P6_3/mc$), 18 branches de dispersion, trois branches acoustiques, deux sont transversales (TA) et une branche longitudinale (LO), et 15 branches optiques, 10 sont transversales (TO) et 5 sont longitudinales (LO).

Les branches acoustiques, de basses fréquences, correspondent à la vibration du centre de masse de la maille élémentaire, la dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules. Les branches optiques, de hautes fréquences, correspondent au mouvement de vibration à l'intérieur de la maille élémentaire, les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, et la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.

Et aussi dans ce cas, il est important d'examiner l'orientation du vecteur de polarisation ($\vec{A}$). Pour un vecteur ($\vec{q}$) donné. Il y a donc : Un mode longitudinal soit polarisé le long de la direction de propagation ($\vec{A} \parallel \vec{q}$), et deux modes transversaux soient polarisés perpendiculairement à la direction de propagation ($\vec{A} \perp \vec{q}$).

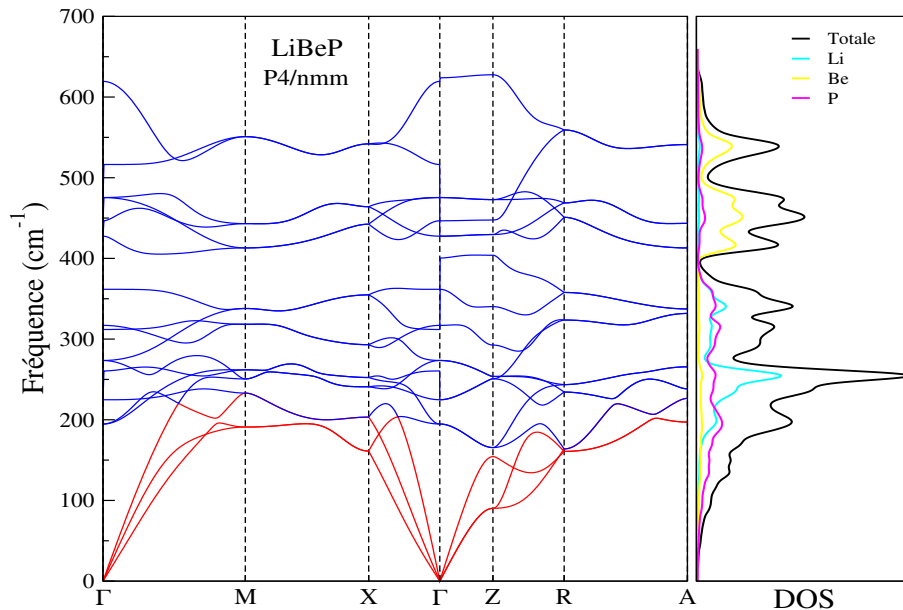


FIGURE IV.12 – Spectre de phonon de la phase tétragonale ($P4/nmm$).

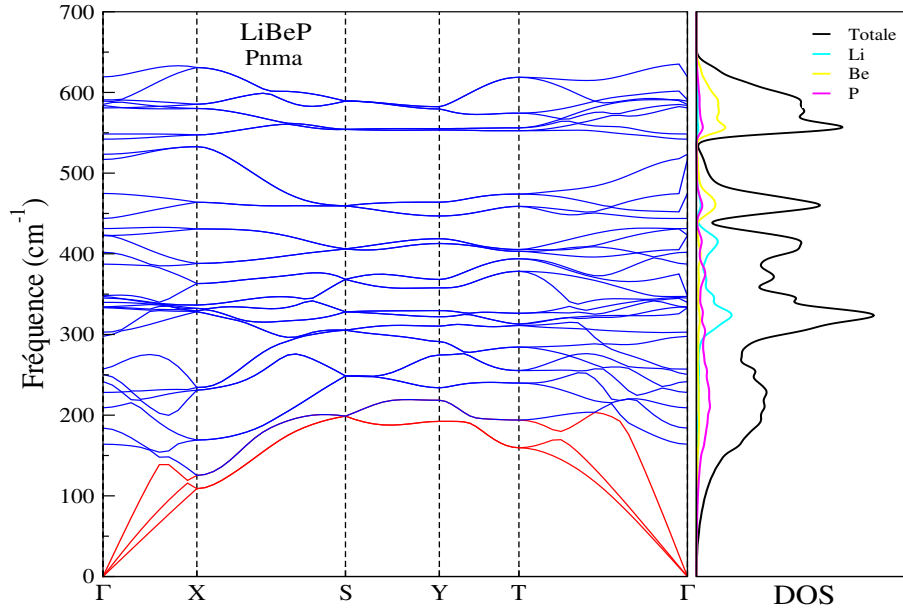
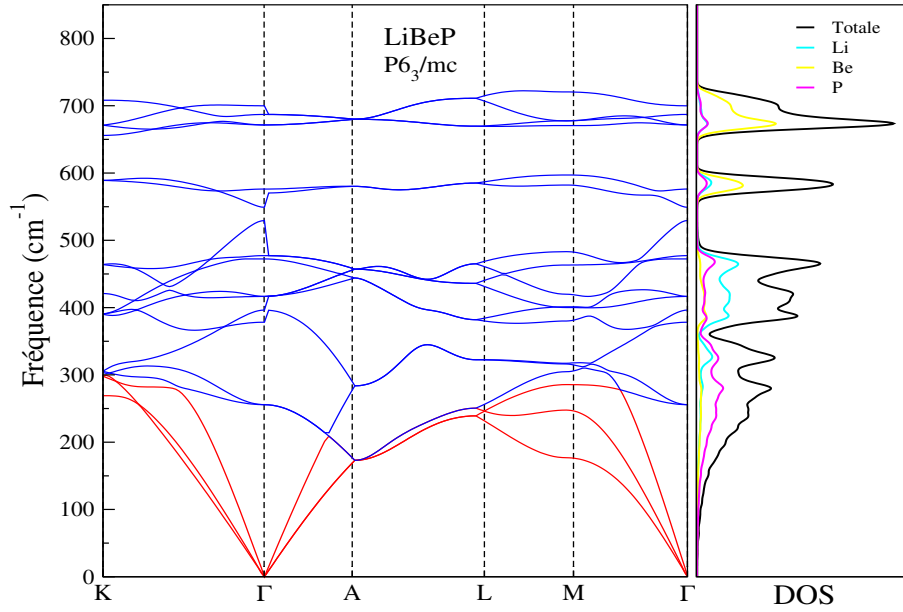


FIGURE IV.13 – Spectre de phonon de la phase orthorhombique (Pnma).


 FIGURE IV.14 – Spectre de phonon de la phase hexagonale ($P6_3/mc$).

Dans les figures (IV.12, IV.13, IV.14) les spectres de dispersion des phonons calculés, de LiBeP dans les structures tétragonal, orthorhombique et hexagonal, elles sont présentées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, conjointement avec les densités d'états des phonons totales et partielles (DOS) correspondantes. On remarque que toutes les branches ont les valeurs de fréquence positives c'est-à-dire aucun de ces modes n'a une fréquence imaginaire, ce qui indique la stabilité des phases ($P4/nmm$), (Pnma) et ($P6_3/mc$) de LiBeP.

Comme il est clair d'après la densité d'états partielle que les atomes légers comme le lithium et le béryllium contribuent principalement aux hautes fréquences, tandis que le phosphore, plus lourd, est responsable des modes de basse fréquence. Cette répartition est cohérente avec la relation entre la masse atomique et la fréquence des vibrations dans les solides : plus l'atome est léger, plus ses vibrations ont tendance à se situer à haute fréquence. L'étendue élevée des fréquences optiques suggère des interactions interatomiques relativement fortes et un comporte-

ment dynamique rapide. Ce type de spectre est caractéristique des matériaux semi-conducteurs légers et peut indiquer un potentiel intéressant pour des applications thermiques.

L'analyse détaillée révèle trois pics principaux : le premier, situé à ($< 300 \text{ cm}^{-1}$), est associé aux vibrations du phosphore et aux modes acoustiques ; le second, à ($< 500 \text{ cm}^{-1}$), provient principalement des interactions lithium-phosphore ; et le troisième, à ($> 500 \text{ cm}^{-1}$), est dominé par les vibrations du béryllium.

La structure hexagonal ($P6_3/mc$) par rapport aux structures la tétragonal ($P4/nmm$) et l'orthorhombique ($Pnma$), on observe : une diminution des fréquences de vibration du lithium ; un renforcement des interactions lithium-phosphore ; une localisation plus marquée des hautes fréquences. Ces caractéristiques font de LiBeP dans cette structure un candidat prometteur pour des applications thermiques, tout en conservant une bonne stabilité.

IV.9 Propriétés diélectriques

Le LiBeP est un matériau cristallin, c'est-à-dire qu'il est formé d'atomes organisés de manière très régulière dans l'espace. Quand les atomes de LiBeP vibrent tous ensemble (ce qu'on appelle des *vibrations collectives*), certains mouvements provoquent une séparation de charges électriques à l'intérieur du matériau. Par exemple, si les atomes vibrent dans la direction de propagation de l'onde (mode longitudinal, noté **LO**), Cette séparation de charges crée une force supplémentaire modifiant la fréquence de vibration. En revanche, lorsque les atomes vibrent dans une direction perpendiculaire à celle de la propagation (mode transverse, noté **TO**), cette force n'apparaît pas de la même manière. Les modes LO et TO n'ont pas la même fréquence. C'est ce qu'on appelle le "*splitting LO-TO*".[55]

Dans le cas du composé LiBeP, cette différence de fréquence peut être quantifiée théoriquement en exploitant les **charges effectives** des atomes (Li, Be, P). Ces charges, notées généralement $Z_s^{*\alpha\beta}$, caractérisent la réponse de chaque atome s à un champ électrique lors d'un petit déplacement selon la direction α , induisant une polarisation dans la direction β . Elles traduisent ainsi la réponse intrinsèque du système aux déplacements atomiques. Plus Z^* est élevé, plus l'écart de fréquence (*LO-TO splitting*) sera marqué. Ce phénomène peut être prédit en calculant ces charges pour chaque atome.[55]

La règle de sommation des charges effectives de Born impose que :

$$\sum_s Z_s^{*\alpha\beta} = 0 \quad (\text{IV.6})$$

Cette condition reflète l'équilibre électrostatique global du matériau.

Les charges effectives décrivent la réponse du système à des perturbations et sont définies à partir des dérivées secondes de l'énergie totale, notamment par rapport aux coordonnées atomiques u et au champ électrique intrinsèque $\mathcal{E}$.

$$Z_s^{*\alpha\beta} = -\Omega \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u \partial \mathcal{E}} \right|_e \quad (\text{IV.7})$$

1. Ω : Volume de la cellule unité,
2. $|_e$: Dérivée calculée à champ électrique constant.

TABLE IV.5 – Les charges effectives de Born (Z^*) de LiBeP dans ses phases : tétragonale, orthorhombique, hexagonale.

Paramètre/Axe	P4/ <i>nmm</i>			Pnma			P6 ₃ / <i>mc</i>		
	xx	yy	zz	xx	yy	zz	xx	yy	zz
Z_{Li}^*	0,956	0,956	1,303	1,236	1,025	1,077	1,257	1,257	1,111
Z_{Be}^*	1,224	1,224	0,378	1,216	1,056	1,304	0,836	0,836	0,749
Z_{P}^*	-2,181	-2,181	-1,681	-2,452	-2,082	-2,381	-2,094	-2,094	-1,861

D'après le tableau IV.5, on peut formuler les interprétations suivantes :

Les valeurs positives des charges effectives $Z_{\text{Li}}^*, Z_{\text{Be}}^* > 0$ indiquent la présence de **charges cationiques**. En revanche, la valeur négative de $Z_{\text{P}}^* < 0$ suggère une **charge anionique**.

Par ailleurs, les charges effectives Z^* varient selon les directions cristallographiques xx , yy et zz , ce qui traduit une anisotropie des propriétés électroniques du matériau.

Phase tétragonale (P4/nmm)

1. **Lithium (Li) :**

- (a) $Z_{xx}^* = Z_{yy}^* = 0,956$ (isotropie dans le plan xy).
- (b) $Z_{zz}^* = 1,303$: polarisation accrue selon l'axe z , liée à (compression/extension axiale) du réseau.

2. **Béryllium (Be) :**

- (a) Charges élevées dans le plan xy ($Z_{xx/yy}^* \approx 1,224$), suggérant des liaisons covalentes directionnelles.
- (b) Charge faible selon z ($Z_{zz}^* = 0,378$), reflétant un environnement électronique moins contraint axialement.

3. **Phosphore (P) :**

- (a) Des charges négatives plus élevées selon z ($-1,681$) que dans le plan ($-2,181$), reflétant une asymétrie des interactions anioniques.

Phase orthorhombique (Pnma)

1. **Anisotropie marquée :** Les trois axes sont inéquivalents ($xx \neq yy \neq zz$).

2. **Lithium (Li) :**

- (a) Polarisation maximale selon x ($Z_{xx}^* = 1,236$).
- (b) Variations modérées : $Z_{yy}^* = 1,025$, $Z_{zz}^* = 1,077$.

3. **Béryllium (Be) :**

- (a) Charge axiale élevée ($Z_{zz}^* = 1,304$), liée à un environnement structural contraint.

4. **Phosphore (P) :**

- (a) Charge la plus négative ($Z_{xx}^* = -2,452$), traduisant une forte acceptation électronique.

Phase hexagonale (P6₃/mc)

1. **Symétrie hexagonale :** Isotrope dans le plan xy , anisotrope selon z .

2. **Lithium (Li) :**

- (a) $Z_{xx}^* = Z_{yy}^* = 1,257$ (isotropie planaire).
- (b) $Z_{zz}^* = 1,111$: polarisation modérée selon z .

3. **Béryllium (Be) :**

- (a) Charges réduites selon z ($Z_{zz}^* = 0,749$), indiquant un écrantage électronique accru.

4. **Phosphore (P) :**

- (a) Charges globalement moins négatives ($Z_{zz}^* = -1,861$ selon z), suggérant une moindre polarisation comparée aux autres phases.

Ces variations directionnelles des charges pourraient influencer les propriétés de conduction (électrique/thermique) du matériau, où l'anisotropie est un facteur déterminant.

Pour caractériser entièrement le comportement dynamique d'un semi-conducteur, il faut étudier sa réponse à un champ électrique externe (**propriétés diélectriques**). Nous avons déterminé les composantes du **tenseur diélectrique statique** (ε_0) et **électronique** (ε_∞), décrivant cette interaction à l'échelle atomique.

TABLE IV.6 – Les constantes diélectriques statique (ε_0) et les constantes diélectriques électronique (ε_∞) de LiBeP.

Matériau	ε_0^{xx}	ε_0^{yy}	ε_0^{zz}	ε_∞^{xx}	ε_∞^{yy}	ε_∞^{zz}
P4/ <i>nmm</i>	11,75	11,75	10,93	7,129	7,129	7,257
Pnma	15,28	11,506	14,85	10,002	8,018	10,313
P6 ₃ / <i>mc</i>	13,69	13,69	14,248	10,724	10,724	10,858

Hexagonal (P6₃/mc) : Les valeurs élevées de ε_0 (13,69–14,25) reflètent une forte polarisation ionique. Ce composé présente les constantes diélectriques électroniques les plus élevées ($\approx 10,7$ – $10,8$) avec une symétrie hexagonale ($\varepsilon_\infty^{xx} = \varepsilon_\infty^{yy}$), confirmant que la polarisation électronique est maximale dans les structures à haute symétrie.

Orthorhombique (Pnma) : Les constantes diélectriques statiques ε_0 (11,5–15,28) révèlent une anisotropie marquée, avec une valeur maximale en $\varepsilon_0^{xx} = 15,28$. Il présente également des valeurs intermédiaires de constantes optiques ($\varepsilon_\infty \approx 8,0$ – $10,3$) et une anisotropie caractéristique des structures orthorhombiques ($\varepsilon_\infty^{xx} \neq \varepsilon_\infty^{yy} \neq \varepsilon_\infty^{zz}$), traduisant une polarisation modérée en accord avec sa symétrie cristalline moins élevée.

Tétragonal (P4/nmm) : Ce composé présente les constantes diélectriques les plus faibles ($\varepsilon_0 \sim 11$, $\varepsilon_\infty \approx 7,1$ – $7,3$), traduisant une polarisation ionique limitée due à une structure rigide. Sa symétrie tétragonale ($\varepsilon_\infty^{xx} = \varepsilon_\infty^{yy} \neq \varepsilon_\infty^{zz}$) illustre également la réduction de la polarisation électronique dans les systèmes cristallins moins symétriques.

Dans tous les cas, $\varepsilon_0 > \varepsilon_\infty$ car ε_0 inclut les effets ioniques en plus de la polarisation électronique. Les constantes diélectriques électroniques suivent la hiérarchie suivante : $\varepsilon_\infty^{\text{hexagonal}} > \varepsilon_\infty^{\text{orthorhombique}} > \varepsilon_\infty^{\text{tétragonal}}$ ce qui montre que la polarisation électronique augmente avec la symétrie cristalline.

CONCLUSION

Ce travail s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) pour l'étude du composé LiBeP. En utilisant la méthode des pseudopotentiels, telle qu'implémentée dans le code *ABINIT*, nous avons examiné les transitions de phase induites par la pression. Ce matériau, classé parmi les semi-conducteurs de type Nowotny–Juza, suscite un vif intérêt en raison de ses applications scientifiques et technologiques potentielles. Une attention particulière a également été portée à l'analyse de ses propriétés électroniques, vibrationnelles et diélectriques.

Les résultats de l'équation d'état de Murangan ont montré une excellente cohérence avec les données expérimentales, confirmant que la structure tétragonale Cu₂Sb est la plus stable. Par ailleurs, les calculs effectués selon la méthode (GGA) révèlent qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap indirect, avec un écart énergétique $E_{\Gamma-Z} = 1,26$ eV.

Sous l'effet d'une pression de 11,43 GPa, le composé LiBeP subit une première transition de phase tétragonale vers une structure orthorhombique de type MgSrSi, caractérisée par un gap indirect de 1,78 eV ($E_{\Gamma-\Delta}$). En poursuivant l'augmentation de la pression jusqu'à 12 GPa, une nouvelle transition intervient vers une structure hexagonale de type LiGaGe, présentant un gap indirect réduit à 1,59 eV ($E_{\Gamma-M}$).

L'analyse des vibrations, réalisée à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT), a démontré la stabilité dynamique des phases étudiées, comme le confirme l'absence de modes phononiques imaginaires dans les spectres calculés. Par ailleurs, les propriétés diélectriques ont mis en évidence un caractère polaire marqué pour certaines structures, la phase hexagonale de type LiGaGe présentant la polarisation la plus élevée.

Cette étude théorique établit ainsi des fondements solides pour comprendre les propriétés physiques du LiBeP sous différentes conditions structurales et pressions. Elle ouvre également des perspectives intéressantes pour des applications technologiques dans le domaine des semi-conducteurs avancés, tout en stimulant de futures investigations expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARONI, Stefano, GIANNOZZI, Paolo, et TESTA, Andrea. Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, 1987, vol. 58, no 18, p. 1861.
- [2] PAVONE, Pasquale et BARONI, Stefano. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 43, p. 7231-7242.
- [3] SINGH, David J. et NORDSTROM, Lars. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [4] PICKETT, Warren E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 1989, vol. 9, no 3, p. 115-197.
- [5] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, et ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [6] [http ://www.abinit.org](http://www.abinit.org)
- [7] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem, in «*Annalen der Physik*», 384, 1926. Id., An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, in «*Physical Review*, 1926, vol. 28, p. 1049-1070.
- [8] THOMAS, Llewellyn H. The calculation of atomic fields. In : *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Cambridge University Press, 1927. p. 542-548.
- [9] FERMI, Enrico. Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioriet  dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, vol. 6, no 602-607, p. 32.
- [10] BORN, Max et HEISENBERG, W. Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, 1985, p. 216-246.
- [11] HARTREE, Douglas R. 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*. Cambridge university press, 1928. p. 89-110.
- [12] FOCK, Vladimir. N herungsmethode zur L sung des quantenmechanischen Mehrk rperproblems. *Zeitschrift f r Physik*, 1930, vol. 61, p. 126-148.
- [13] HOHENBERG, Pierre et KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964, vol. 136, no 3B, p. B864.
- [14] KOHN, Walter et SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [15] BARONI, Stefano, DE GIRONCOLI, Stefano, DAL CORSO, Andrea, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, 2001, vol. 73, no 2, p. 515.

- [16] HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part IV. Further results relating to terms of the optical spectrum. In : Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge University Press, 1929. p. 310-314.
- [17] FISCHER, Charlotte Froese. Hartree–Fock method for atoms. A numerical approach. 1977.
- [18] LYKOS, P. et PRATT, G. W. Discussion on the Hartree-Fock approximation. Reviews of Modern Physics, 1963, vol. 35, no 3, p. 496.
- [19] CUEVAS, Juan Carlos. Introduction to density functional theory. Universität Karlsruhe, Germany, 2010.
- [20] KOHN, Walter et SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [21] SLATER, John C. A simplification of the Hartree-Fock method. Physical review, 1951, vol. 81, no 3, p. 385.
- [22] GONZE, Xavier. Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. Physical Review A, 1995, vol. 52, no 2, p. 1086.
- [23] MARDER, Michael P. Condensed matter physics. John Wiley & Sons, 2010.
- [24] <https://study-physics-with-lynx.tistory.com/>
- [25] FIOLEAIS, Carlos, NOGUEIRA, Fernando, et MARQUES, Miguel AL (ed.). A primer in density functional theory. Springer, 2008.
- [26] DOVE, M. T. Introduction to the theory of lattice dynamics. École thématique de la Société Française de la Neutronique, 2011, vol. 12, p. 123-159.
- [27] GOEDECKER, Stefan. Fast Radix 2, 3, 4, and 5 Kernels for Fast Fourier Transformations on Computers with Overlapping Multiply–Add Instructions. SIAM Journal on Scientific Computing, 1997, vol. 18, no 6, p. 1605-1611.
- [28] GOEDECKER, Stefan. Rotating a three-dimensional array in an optimal position for vector processing : case study for a three-dimensional fast fourier transform. Computer Physics Communications, 1993, vol. 76, no 3, p. 294-300.
- [29] KITTEL, Charles, POUMELLE, Michèle, MÉGY, Robert, et al. Physique de l'état solide. Dunod, 1993.
- [30] ASHCROFT, Neil W. et MERMIN, N. David. Solid state physics (saunders college, philadelphia, 1976). Appendix N, 2010, vol. 166, p. 87.
- [31] DOVE, Martin T. Structure and dynamics : an atomic view of materials. Oxford University Press, 2003.
- [32] SRIVASTAVA, Gyaneshwar P. The physics of phonons. CRC press, 2022.
- [33] BYRNE, Peter. Phonons and Lattice Dynamics [Lecture slides]. York : University of York, 2021.
- [34] KILNER, John A., SKINNER, Stephen J., IRVINE, Stuart JC, et al. (ed.). Functional materials for sustainable energy applications. Elsevier, 2012.
- [35] NOWOTNY, H. et BACHMAYER, K. Die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1950, vol. 81, p. 488-496.
- [36] JUZA, R., LANGER, K., et VON BENDA, K. Ternary nitrides, phosphides, and arsenides of lithium. Angewandte Chemie International Edition in English, 1968, vol. 7, no 5, p. 360-370.
- [37] EL MASLOUT, Abdallah, MOTTE, Jean-Pierre, et GLEITZER, Charles. Phosphures ternaires de lithium $\text{Li}_{2n-3}\text{M}_n\text{P}_{n-1}$ (M= Be, Cd, Sn) de structure antifuorine ou dérivée. Journal of Solid State Chemistry, 1973, vol. 7, no 3, p. 250-254.

- [38] EL MASLOUT, Abdallah, MOTTE, Jean-Pierre, COURTOIS, Alain, et al. Phosphures ternaires de lithium. II. Structure cristalline de LiBeP. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, vol. 15, no 3, p. 213-217.
- [39] <https://www.istockphoto.com/photos/lithium-atom>
- [40] <https://www.istockphoto.com/photo/beryllium-atom-bohr-model-with-proton-neutron-and-electron-gm926454868-254202815>
- [41] <https://www.istockphoto.com/photo/phosphorus-gm639850100-115565903>
- [42] TAGAWA, K., BRODD, R. J., YOSHIO, M., et al. *Lithium-Ion Batteries : Science and Technologies*. 2009.
- [43] FLOYD, Dennis R. et LOWE, John N. *Beryllium Science and Technology : Volume 2*. 2014.
- [44] COLINGE, J.-P. et COLINGE, Cynthia A. *Physics of semiconductor devices*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [45] MURNAGHAN, Francis Dominic. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944, vol. 30, no 9, p. 244-247.
- [46] KARFEF, Sarra. *ETUDE DU PREMIER PRINCIPE DE LA STABILITÉ TRANSITION DE PHASE DES SOLIDES*. 2012.
- [47] MELLOUKI, A., BENNECER, B., KALARASSE, F., et al. Structural, electronic and optical properties of LiBeP in its normal and high pressure phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, vol. 75, no 7, p. 838-848.
- [48] BENNETT, Joseph W., GARRITY, Kevin F., RABE, Karin M., et al. Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics. *Physical review letters*, 2013, vol. 110, no 1, p. 017603.
- [49] Voir le Supplément à <<http://prl.aps.org/supplemental/PRL/v110/i1/e017603>>
- [50] BENNETT, Joseph W., GARRITY, Kevin F., RABE, Karin M., et al. Hexagonal ABC semiconductors as ferroelectrics. *Physical review letters*, 2012, vol. 109, no 16, p. 167602.
- [51] ATKINS, Peter, DE PAULA, Julio, et FRIEDMAN, Ronald. *Physical chemistry : quanta, matter, and change*. Oxford University Press, 2014.
- [52] <https://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin-zone>
- [53] MELLOUKI, Abdallah. *Etude des propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles des semiconducteurs*. 2015. Thèse de doctorat.
- [54] BENNETT, Joseph W. et RABE, Karin M. Integration of first-principles methods and crystallographic database searches for new ferroelectrics : Strategies and explorations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol. 195, p. 21-31.
- [55] KARFAF, Saliha. *Étude de premiers principes des pérovskites*. 2021. Thèse de doctorat.