

République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعرييج »  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI  
BORDJ BOU ARRERIDJ

# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Physique  
Option : Physique des matériaux

## THÈME

Etude ab-initio des propriétés structurales,  
électroniques et élastiques du composé ScSb

Préparé par :  
Khadar Ahlem

Soutenu le : 13/07/2021

Devant le jury :

Président : Dr Boubaaya Rabah  
Rapporteur : Dr Benamrani Ammar  
Examineur : Dr Daoud Salah

Année Universitaire 2020-2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ




## *Remerciements*

Je remercie **Allah** le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce mémoire.

Je remercie mon encadreur, Dr Benamrani Ammar, Maître de conférences à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi – Bordj Bou Arréridj, pour l'attention qu'il m'a apporté, son orientation et ses conseils si précieux.

Je tiens à remercier Dr Boubaaya Rabah, Maître de conférences à l'université de Bordj Bou Arréridj, qui a accepté de présider le jury.

Je remercie également Dr Daoud Salah et Dr Boudjemaa Sofiane, Maîtres de conférences à l'université de Bordj Bou Arréridj d'avoir accepté le jugement de mon travail et d'être membres de jury.





*Dédicace*

*Avec un énorme plaisir je voudrais dédier ce modeste travail à*

*<<Ma MERE ADORABLE ET MON TRES CHER PAPA >>*

*Car sans leurs soutiens, leurs prières et leurs patiences,*

*Je ne serais jamais arrivée à ce niveau. Grand Merci pour vos tendresses, vos sacrifices.*

*Tous les mots ne pourront exprimer l'amour que je vous porte. Je vous aime*

*<<MON MARI>>*

*Qui m'ont soutenu, encouragé et fait confiance . . .*

*<< Mes chers Frères Et Mes Sœur adorables >>*

*A Tous mes amis*

*A Tous mes collègues de spécialité physique des matériaux*

*Et à tous mes enseignants(e)*

*Pour Tous ceux qui me connaît, m'a aidé et me aime*

*KHADAR AHLAM*

# *Nomenclature*

## Liste des abréviations

**DFT** : Density functional theory

**GGA** : Generalized gradient approximation

**LDA** : Local density approximation

**PW** : Plane wave

**TM** : Transition metal

**EOS** : Equation of state

**QHA** : Quasi harmonic Approximation

**SOC** : Spin orbit coupling

**Ecut** : Energy cut-off

**Etot** : Total energy

**BZ**: Brillouin zone

**FCC** : Face centered cubic

**KS** : Kohn and Sham

# *Liste des figures*

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1</b>	<i>Structure cristalline de ScSb ( phase NaCl )</i>	<b>8</b>
<b>Figure I.2</b>	<i>Zone de Brillouin d'une structure cubique à faces centrées</i>	<b>9</b>
<b>Figure I.3</b>	<i>Structure cristalline de ScSb ( phase CsCl )</i>	<b>10</b>
<b>Figure II.1</b>	<i>Schéma illustrant la résolution de l'équation de Kohn et Sham</i>	<b>28</b>
<b>Figure III.1</b>	<i>Variation de l'énergie totale du ScSb (phase B1) en fonction de l'énergie de coupure <math>E_{cut}</math></i>	<b>50</b>
<b>Figure III.2</b>	<i>Variation de l'énergie totale du ScSb (phase B1) en fonction du nombre de points <math>k</math> dans la première zone de Brillouin</i>	<b>52</b>
<b>Figure IV.1</b>	<i>Evolution de l'énergie totale du ScSb en fonction du volume dans la phase B1 à Pression nulle (<math>P=0</math> GPa)</i>	<b>55</b>
<b>Figure IV.2</b>	<i>Structure de bandes d'énergie du ScSb dans la phase B1 à <math>P= 0</math> GPa</i>	<b>59</b>

# *Liste des tableaux*

*Liste des tableaux*

- Tab IV.1**      *Paramètre de maille  $a_0$  , module de compressibilité  $B_0$  , 57*  
*dérivée du module de compressibilité  $B'$  du composé ScSb*  
*dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2).*
- Tab IV.2**      *Constantes élastiques du ScSb dans les phases B1 et B2 aux 62*  
*volumes d'équilibre .*

# *Sommaire*

**Table des matières**

Introduction générale .....(1)

Références .....(3)

***Chapitre I : Généralités sur le matériau étudié (ScSb)***

I.1) Introduction.....(4)

I.2) Les composants du système ScSb .....(4)

I.2.1) Le scandium .....(4)

I.2.2) L'antimoine .....(5)

I.3) Antimoine de Scandium .....(6)

I.3.1) Propriétés Physico-chimiques d'antimoine de scandium .....(6)

I.3.2) Formes cristallines de l'antimoine à base de Scandium (ScSb) .....(7)

a) Structure NaCl (B1) .....(7)

b) Structure CsCl (B2) .....(10)

I.3.3) Domaines d'applications de l'antimoine de scandium .....(11)

I.4) Conclusion .....(11)

Références .....(12)

***Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

II.1) -Introduction.....	(14)
II.2) - L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	(15)
II.3) - L'approximation de Born Oppenheimer.....	(18)
II.4) Approximation de Hartree .....	(20)
II.4) - L'approximation de Hartree-Fock .....	(21)
II.6) – La théorie de la fonctionnelle de la densité .....	(22)
II.6.1) Principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) .....	(22)
II.6.2) Théorème de Hohenberg et Kohn .....	(23)
II.6.3) Approche de Kohn et Sham .....	(24)
II.6.4) Potentiel d'échange et de corrélation .....	(29)
II.4.1) Approximation de la densité locale (LDA) .....	(29)
II.6.4.2) Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	(31)
II.7) Conclusion .....	(32)
Références .....	(33)

***Chapitre III : Techniques et détails de calcul***

III.1) Introduction.....	(35)
III.2) Le théorème de Bloch et la base d'ondes planes .....	(36)
III.2.1) Théorème de Bloch .....	(36)
III.2.2) La méthode des ondes planes .....	(39)
III.3) Echantillonnage de la zone de Brillouin .....	(41)
III.4) Approche du pseudopotentiel .....	(42)
III.3) Descriptions des codes de calcul .....	(48)
III.3.1) Quantum Espresso .....	(48)
III.3.2) Thermo_PW .....	(49)
III.4) Détails de calcul .....	(49)
III.5) Paramètres de convergence .....	(50)
III.5.1) Energie de coupure Ecut .....	(50)
III.5.2) Nombre de points k dans la zone de Brillouin .....	(51)
III.5) Conclusion .....	(53)
Références .....	(54)

***Chapitre IV : Résultats et discussions***

IV.1) Propriétés structurales .....	(55)
IV.1.1) Paramètre de maille et équation d'état (EOS) .....	(55)
IV.2) Propriétés électroniques .....	(59)
IV.2.1) Structure des Bandes d'énergie .....	(60)
IV.3) Propriétés élastiques .....	(64)
Références .....	(67)
Conclusion générale .....	(69)

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Les méthodes « ab-initio » sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes [1]. L'importance des méthodes ab-initio se manifeste en l'absence des données expérimentales où les expériences sont irréalisables ou très coûteuses.

L'objectif de nos calculs ab-initio est d'explorer quelques propriétés du matériau ScSb en utilisant les codes Quantum Espresso [2] et Thermo\_PW [3].

Nous avons choisi comme matériau à étudier l'antimoine de scandium (ScSb) qui est un composé binaire appartenant à la famille III-V. Les composés binaires à base de scandium appartenant à la famille III-V ont récemment suscité un intérêt particulier en raison de diverses propriétés physiques anormales telles que les propriétés structurales, magnétiques et vibrationnelles [4]. Ce matériau (ScSb) est technologiquement important ayant de nombreuses applications allant de la catalyse à la microélectronique [5].

Dans ce travail on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'antimoine à base de scandium (ScSb) dans les phases NaCl et CsCl.

## Introduction générale

---

Et pour ce faire, on a utilisé le code Quantum Espresso qui est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les pseudopotentiels et les ondes planes. Les propriétés élastiques de notre composé, ont été calculées à l'aide du code Thermo\_PW dans le cadre de l'approximation quasi harmonique (QHA).

Notre mémoire est divisé en quatre parties différentes :

Dans le premier chapitre, une recherche bibliographique sur le composé à étudier, sa structure cristallographique, ses caractéristiques physiques et ses applications.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est la base des méthodes utilisés dans nos calculs.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les techniques de calculs qui sont basées sur les ondes planes et l'approche pseudo-potentiel et nous présentons également les détails de calcul.

Le quatrième chapitre regroupe nos principaux résultats et leurs interprétations.

Finalement, notre mémoire sera achevé par une conclusion générale.

# *Références*

### Références

- [1] M. Attou, *Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des matériaux GdX ( X=Mg, Be, Ca) par la méthode FP FP-LAPW*, Thèse de Doctorat, université d'Oran, 2019.
- [2] P. Giannozzi, S. Baroni et al., *J.Phys.:Condens.Matter* 21, 395502 (2009) .
- [3] [https://dalcorsio.github.io/thermo\\_pw/](https://dalcorsio.github.io/thermo_pw/)
- [4] ZJ. Chen , HY. Xiao, XT. Zu , *Solid State Communications*, (2007) 141:359
- [5] A. K. Gupta, S. Srivastava and K. B. Thapa, *Temperature dependent ultrasonic study in scandium antimonide semiconductor*, *E-Journal of Chemistry*, 2012, **9(3)**, 1400-1406.

# *Chapitre I*

## I.1) Introduction

Les composés d'antimoine III-V ont attiré un grand intérêt expérimental et théorique en raison de leurs propriétés physiques anormales. Ils trouvent leurs applications en électronique et en optoélectronique [1]. La majorité de ces composés y-compris l'antimoine à base de scandium se cristallisent dans les conditions normales de pression et de température dans la structure NaCl (B1) et sous pression ils se transforment à la phase CsCl (B2) [2].

Dans ce chapitre, on exposera quelques propriétés physico-chimiques du composé ScSb et ses constituants, ses structures cristallines et ses applications d'une façon brève.

## I.2) Les composants du ScSb

### I.2.1) Le scandium (Sc)

Le scandium est un métal assez mou très léger qui appartient à la famille des terres rares. La structure électronique du scandium ( $[Ar]3d^14s^2$ ) ainsi que son rayon ionique, lui confère des propriétés chimiques voisines de celles des terres

rare qu'ils accompagnent d'ailleurs dans tous les minerais. C'est pourquoi on inclut cet élément (Sc) dans la famille des terres rares [3].

Les terres rares font partie d'une famille de 17 éléments : les lanthanides et les deux éléments de la colonne III (Le Scandium et l'yttrium). In a été découvert par L. Nilson en Scandinavie (1878).

Dans le tableau périodique, le scandium appartient au groupe 3, période 4, bloc d (voir l'annexe). Sa configuration électronique est :  $[Ar]3d^14s^2$ . Il est trivalent et peut créer des liaisons atomiques avec trois autres atomes.

En contact avec l'air, le scandium change de couleur en rose ou en jaune. Vu les caractéristiques du scandium tels que la dureté et le point de fusion élevé (1541 °C), le scandium est utilisé en aéronautiques (en tant que alliage avec de l'aluminium), les équipements sportifs et dans les lampes à halogénures de métal et les lasers (grenat yttrium-scandium- Gallium) [4].

### **I.2.2) L'antimoine (Sb)**

L'antimoine est utilisé pour durcir les métaux. En particulier, il est largement utilisé pour durcir le plomb des batteries. L'antimoine est utilisé dans une gamme très variée de produit textiles, plastiques, alliages métalliques. Il est principalement

utilisé comme un retardateur de flamme ( $\approx 45-60\%$ ) dans l'industrie plastique et textile [5].

Le trioxyde d'antimoine est utilisé dans les substances ignifuges telles que les housses de siège d'avion et d'automobile, ainsi que les vêtements et les jouets pour enfants. Le sulfure d'antimoine, la stibine, était utilisée comme médicament et cosmétique à l'époque biblique. Le nom de stibnite [6] (espèce minérale composée de sulfure d'antimoine de formule idéale  $Sb_2S_3$  avec des traces de As) a été transmis aux Grecs et a finalement donné naissance au terme latin stibium. Jacob Berzelius, inventeur de la notation chimique moderne, a utilisé Sb comme abréviation pour l'antimoine dans ses écrits, et cela est devenu son symbole élémentaire.

### **I.3) L'antimoine de Scandium**

#### **I.3.1) Propriétés Physico-chimiques de l'antimoine de scandium**

Expérimentalement, l'antimoine de scandium est obtenu par réaction chimique avec des quantités stœchiométriques du métal terre rare (le Scandium) et l'antimoine dans une enceinte de silice à une température de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [7].

Dans sa phase stable NaCl (B1), L'antimoine à base de Scandium (ScSb) est un semi-métal. Dans un semi-métal, la bande de valence et la bande de conduction se

recouvrent partiellement. Il en résulte que certains états les plus hauts de la bande de valence sont vacants, et certains états les plus bas de la bande de conduction sont partiellement occupés [8].

Dans une autre phase Zinc Blende (B3), qui n'a pas été étudiée dans ce travail, le ScSb est un semiconducteur à grand gap, un résultat qui a été validé théoriquement par Tebboune et al [9].

### **I.3.2) Formes cristallines de l'antimoine à base de Scandium (ScSb)**

L'antimoine de scandium se cristallise dans la phase NaCl (B1) dans les conditions normales de pression et de température et sous pression il se transforme à la phase CsCl (B2) [2]. Ce matériau peut exister dans d'autres formes cristallines comme la structure Wurtzite [B3] et la structure cubique ZnS [B4].

#### **a) Structure NaCl( B1)**

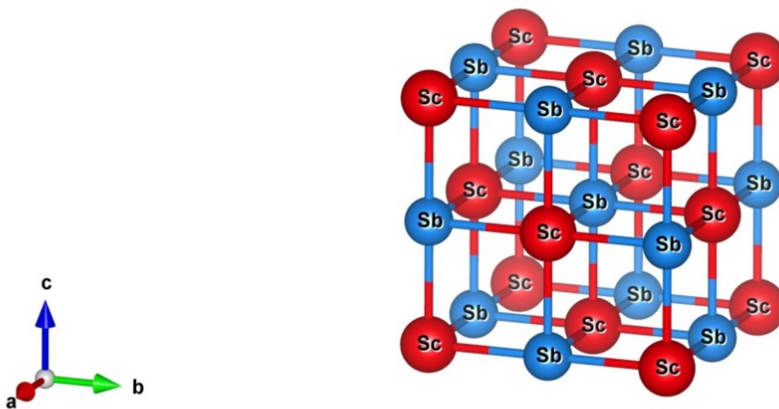
Les atomes de scandium occupent les nœuds d'un système cubique à faces centrées FCC et les atomes d'antimoine occupent les nœuds d'un système CFC décalé par rapport au premier de la moitié de l'arête  $a$ .

La figure I.1 représente la maille conventionnelle du composé ScSb dans la phase NaCl (B1) où les atomes de scandium et de l'antimoine occupent les positions atomiques suivantes :

**Sc** :  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 1/2, 0)$  ;  $(1/2, 0, 1/2)$  ;  $(0, 1/2, 1/2)$ .

**Sb** :  $(1/2, 1/2, 1/2)$  ;  $(0, 0, 1/2)$  ;  $(0, 1/2, 0)$  ;  $(1/2, 0, 0)$ .

La figure I.1, montre la structure cristalline du composé ScSb dans la phase NaCl :

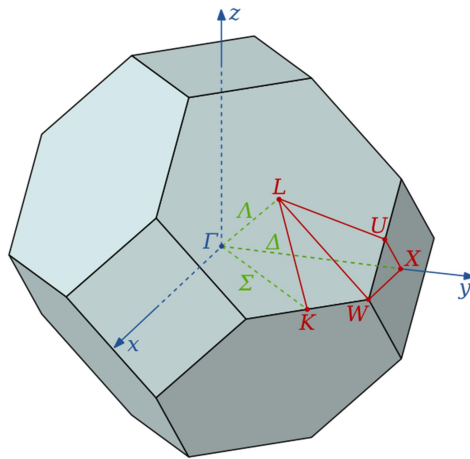


**Figure I.1** Structure cristalline de ScSb ( phase NaCl )

La maille primitive de ScSb (B1) contient 2 atomes (1 atome de Scandium et 1 atome de l'antimoine Sb) le groupe d'espace dans la notation d'Hermann-Mauguin est **Fm3m** indexé par le numéro **225**.

Les angles du réseau de Bravais sont  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  et le volume de la maille élémentaire de ScSb dans la phase NaCl(B1) vaut  $\Omega = a^3$ .

Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin (qui est l'équivalent de la maille primitive dans l'espace réciproque) associée à la structure NaCl est représentée par la figure I.2 .



**Figure I.2** Zone de Brillouin d'une structure cubique à faces centrées [10,11]

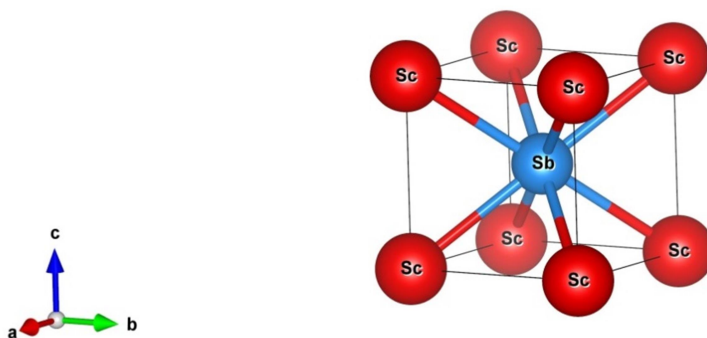
Les points Gamma, X, L et M sont dits les points de haute symétrie. Ces points sont importants lorsqu'on étudie la structure de bande électronique ou la structure de bande des phonons. Le point  $\Gamma$  représente le centre de la zone de Brillouin,  $L$  est le centre d'une face hexagonale,  $X$  est le centre d'une face carrée,  $W$  est un point au

sommet de l'octaèdre et  $U$  est le milieu d'une arête joignant deux faces carrée et hexagonale.

### b) Structure CsCl ( B2)

Le réseau hôte est un système cubique simple de côté  $a$ . L'atome de l'antimoine est entouré par huit atomes de scandium à la distance  $\frac{3}{2}a$ . Chaque atome de scandium est lui-même entouré par huit atomes de l'autre type d'atome (Sb) dans le crystal.

La maille primitive de ScSb (B1) contient 2 atomes (un atome de Scandium et un atome d'antimoine) le groupe d'espace dans la notation d'Hermann-Mauguin est **pm3m** indexé par le numéro **221**.



**Figure I.3** Structure cristalline de ScSb ( phase CsCl)

Les structures du composé ScSb dans les phases NaCl et CsCl (Figures I.1 et I.3) ont été générées à l'aide du package VESTA [12].

### **I.3.3) Domaines d'applications de l'antimoine de Scandium**

L'antimoine de scandium est un matériau intéressant qui trouve ses applications dans les catalyseurs et en microélectronique [13].

Il peut servir également à la conversion de l'énergie solaire en électricité (thermoélectricité) [14] en tant que alliage de fer ( $\text{Fe}_2\text{ScSb}$ ).

Malheureusement dans la littérature, on trouve peu d'informations sur les applications technologiques de ce matériau.

### **I.4) Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons exposé des généralités sur le matériau étudié (ScSb). Nous avons exposé les propriétés de ses constituants individuels, ses phases cristallines possibles et particulièrement les phases qui nous intéressent dans ce travail (B1 et B2). En outre, on a donné en grosso-modo un aperçu sur les applications de ce matériau sur les plans technologique et industriel.

# *Références*

## Références

- [1] F. Hulliger, *Rare earth pnictides in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*, K.A. Gschneidner Jr and L. Eyring, eds., North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [2] J. Hayashi, I. Shirovani, K. Hirano, N. Ishimatsu, O. Shimomura, and T. Kikegawa, *Structural phase transition of ScSb and YSb with a NaCl-type structure at high pressure*, Solid State Commun. 125 (2003), pp. 543–546.
- [3] A. Lévêque, P. Maestro, Propriétés générales Terres rares, Techniques de l'ingénieur, 1993.
- [4] C. Dittrich, B. Yagmurlu, “SCALE: An Emerging Project for European Scandium Supply”, Conference: ALTA 2018.
- [5] Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : DRC-18-158744-11524A, p. 50 (<http://rsde.ineris.fr>) INERIS, 2018.
- [6] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Stibine\\_\(minéral\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Stibine_(minéral))
- [7] J. Hayashi, I. Shirovani, K. Hirano, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa, *Structural phase transition of ScSb and YSb with a NaCl-type structure at high pressures*, Solid State Communications, 125 (2003) 543-546.

## Références

---

[8] <http://www.physique-et-matiere.com/metalloide.php>

[9] A. Tebboune, D. Rached, A. Benzair and A. H. Belbachir , “*Structural and electronic properties of ScSb, ScAs, ScP and ScN*” , Phys. Stat. Sol. (b) **243**, No. 12, 2788–2795 (2006) / DOI : 10.1002/pssb.200541356

[10] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Zone\\_de\\_Brillouin](https://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin)

[11] W. Setyawan and S. Curtarolo, Comp. Mat. Sci. 49, 299 (2010).

[12] K. Momma and F. Izumi, "*VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*," J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272-1276 (2011).

[13] A. K. Gupta, S. Srivastava and K. B. Thapa, “*Temperature dependent ultrasonic study in scandium antimonide semiconductor*”, E-Journal of Chemistry, 2012, **9(3)**, 1400-1406.

[14] S. Sharma, S. K. Pandey, “*Investigation of the electronic and thermoelectric properties of Fe<sub>2</sub>ScX (X = P, As and Sb) full Heusler alloys by using first principles calculations*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **47** (2014) : 445303 (9pp) . DOI: [10.1088/0022-3727/47/44/445303](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/44/445303)

## *Chapitre II*

## II.1) Introduction

Les structures électroniques des solides périodiques obtenues par des calculs *ab-initio* ont connues une importante avancée grâce au formalisme de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory **DFT**) établie dans les années soixante par Hohenberg et Kohn. La DFT a montré son efficacité pour décrire de nombreux semiconducteurs, métaux légers et isolants.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) a pour but de déterminer l'énergie d'un système d'électrons en interaction en présence d'un champ extérieur créé par les noyaux du cristal. Le premier travail sur la DFT a été l'objet de deux publications le premier par Hohenberg et Kohn en 1964 [1] et le deuxième par L. J. Sham [2] en 1965.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont la base moderne de la théorie de la DFT. Ils affirmaient que toute observable d'un système quantique (y compris l'énergie) est calculée exactement à partir de la densité électronique de son état fondamental, et s'exprime comme fonctionnelle de sa densité et que l'énergie soit minimale si la densité est exactement celle de l'état fondamental.

Malgré que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont démontrés l'existence d'une telle fonctionnelle mais ils ne fournissent aucune indication sur la forme explicite de cette fonctionnelle.

L'idée principale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde électronique à plusieurs corps par la densité électronique  $\rho(r)$  comme une quantité de base. Cette dernière contient toutes les informations requises.

La DFT qui est une théorie de l'état fondamental électronique ne permet donc pas de traiter des phénomènes faisant intervenir les états excités, comme les phénomènes optiques, ou même la mesure des gaps des semi-conducteurs [3]. Il existe d'autres méthodes comme la méthode basée sur l'approximation dite l'approximation GW [4] pour résoudre le problème des excitations.

## II.2) L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [5] :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés

par les électrons.  $E$  est l'énergie totale du cristal, et  $\psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\psi = \psi(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) \quad (\text{II.2})$$

Où :

$\mathbf{r}_i$  ( $i = 1 \dots N_e$ ) représente les coordonnées des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électrons et  $\mathbf{R}_i$  ( $R=1 \dots N_\alpha$ ) sont les coordonnées des noyaux.

L'hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

### 1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II.3})$$

Avec  $m$  la masse de l'électron.  $\hbar$  est la constante réduite de Planck ( $\hbar = h/2\pi$ ).

### 2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_Z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left( -\frac{\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (\text{II.4})$$

Avec  $M$  la masse du noyau.

**3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :**

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II.5})$$

**3) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :**

$$U_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

$Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont la charge des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

**4) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :**

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II.7})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_Z + U_e + U_Z + U_{ez}) \psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

Cette équation contient  $3(Z+1)N_\alpha$  variables, et puisque on trouve dans un volume de  $1 \text{ cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $10^{22}$  atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à  $\mathbf{N}$  corps qui n'est résolu moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique.

**II-3) L'approximation de Born-Oppenheimer (l'approximation adiabatique)**

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles.

En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que  $T_Z=0$  et  $U_Z=0$ , nous pouvons définir une fonction d'onde  $\psi_e$  comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.10})$$

$$\left( \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right) \psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II.11})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de  $\psi_e$ , le  $R_\alpha^0$  apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

$E_e$ : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\psi$ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

## II.4) Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [1].

Dans cette approximation, l'hamiltonien est la somme des hamiltoniens mono-électroniques et on considère que la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est écrite sous la forme d'un produit des fonctions d'onde mono-électroniques. C'est-à-dire que :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.12})$$

Les N équations de Hartree [5] données par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - Z \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \quad (\text{II.14})$$

Dans cette procédure la résolution de l'équation de Schrödinger ne donne pas des solutions exactes, les calculs numériques sont très lourds et les solutions de l'équation de Hartree violent le principe d'exclusion de Pauli (critère d'antisymétrie non vérifié) et dans ce but, Hartree et Fock ont développé une autre approximation.

### II.5) Approximation de Hartree-Fock

On remplace dans cette approximation la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater (c'est une combinaison linéaire de la fonction d'onde de Hartree et les autres produits obtenus en permettant entre eux les  $\vec{r}_i s_i$  affectés de signe + ou - de façon à respecter le principe de Pauli ce qui implique l'antisymétrie de la fonction d'onde).

La fonction d'onde est écrite sous forme :

$$\Psi^{HF}(x_1 \dots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation.

L'équation de Schrödinger à résoudre est de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Cette dernière équation (II.16) diffère de celle de Hartree par le dernier terme (négatif) à droite. Ce terme appelé terme d'échange, rend les calculs très délicats provient du mouvement corrélé des électrons dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Les approximations citées précédemment n'ont pas pris en considération tous les phénomènes d'interactions électroniques comme l'énergie d'échange-corrélation qui contient toutes les informations sur l'interaction multi-corps.

## **II.6) La théorie de la fonctionnelle de la densité**

### **II.6.1) Principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie basée sur le théorème qui montre que toutes les propriétés (les états propres de N corps) d'un système de particules en interaction sont déterminées par la densité  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental [1].

Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe permet de reformuler l'équation de Schrödinger pour le problème quantique à N-corps en interaction en un problème mono-corps (ou bi-corps si on considère le spin) [6] qui donne en principe les propriétés de l'état fondamental à l'aide de la seule connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité de la charge électronique du système  $\rho(r)$  [7].

### II.6.2) Théorème de Hohenberg-Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn se divise en trois parties :

1- La densité de charge pour l'état fondamental non dégénéré  $|\psi\rangle$  d'un système à plusieurs électrons détermine le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  à une constante additive près.

2- Connaissant le potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$ , il est possible de définir une fonctionnelle universelle  $F_{HK}$  (au sens qu'elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur) pour l'énergie totale du système en termes de la densité électronique  $\rho(r)$ .

3- Le minimum de cette fonctionnelle universelle est exactement l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est exactement la densité de l'état fondamental c'est-à-dire  $E[\rho] \geq E[\rho_0]$ . La première formulation de ce théorème était uniquement restreinte aux cas où l'état fondamental du système est non dégénéré et l'hamiltonien ne contient que des potentiels locaux.

Cependant, il existe d'autres extensions pour ce théorème où il est possible de l'appliquer dans le cas d'un état dégénéré ou non dégénéré comme dans les références [8,9].

### II.6.3) Approche de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  est inconnue. C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham [2] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : Le terme de Hartree

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  : Energie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.18})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II.19})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.21})$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche en comparaison des méthodes post-HF.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}[\rho]$ . Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus  $\varphi$  sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c-à-d la densité varie lentement en fonction de position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA et les fonctionnelles hybrides.

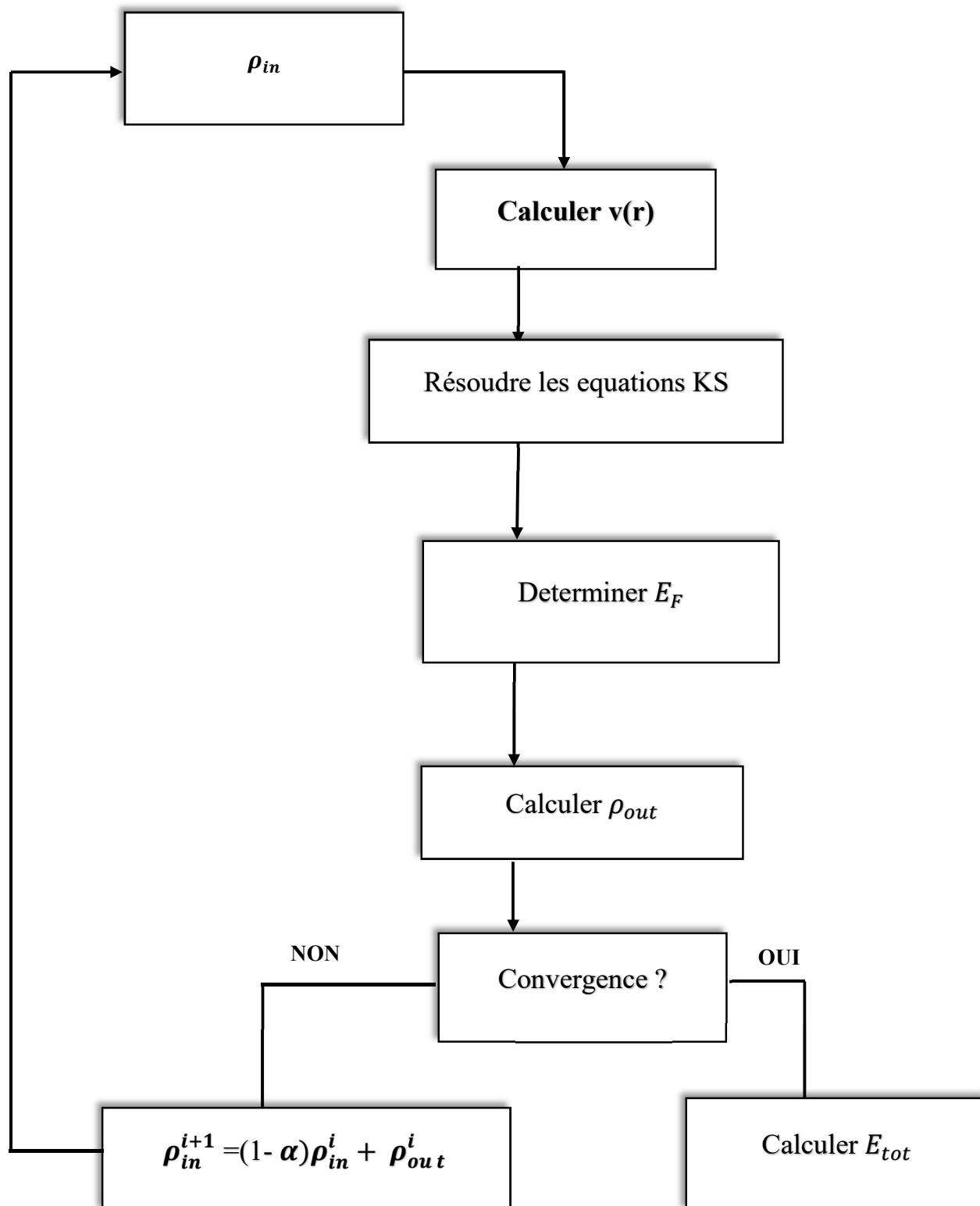


Figure II.1 Schéma illustrant la résolution de l'équation de Kohn et Sham [16]

### II.6.4) Potentiel d'échange et de corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, r) d^3r \quad (\text{II.22})$$

$E_{xc}([\rho], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ . Elle dépend de  $\rho(r)$  dans le voisinage de  $r$ . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

#### II.6.4.1) Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  LDA n'est autre

qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ , est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho$

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r$$

$$= \int \rho(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(r)] \} d^3r \quad (\text{II.23})$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x^{hom}[\rho(r)]$  peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation est calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [10] et ensuite paramétré en différentes formes [11]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer. Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue. Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à

l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

#### II.6.4.2) Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange et de corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $\rho$  et de sa variation locale  $|\nabla\rho|$ . Une première approche; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

L'énergie s'écrit dans sa forme générale [14]:

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{GGA}[\rho] &= \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho, |\nabla_n|, \dots] d^3r \\
 &\equiv \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) + F_{xc}[\rho, |\nabla_n|, \dots] d^3r \quad (\text{II.24})
 \end{aligned}$$

Où  $\varepsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité  $\rho(\vec{r})$ . Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [14] et Perdew [15].

## II.7) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les approximations proposés pour la résolution du problème à N particules. Malgré ces tentatives, la résolution de l'équation de Schrödinger restait difficile surtout pour les systèmes réels à plusieurs électrons. La DFT a simplifié le problème considérablement et a prouvé son efficacité dans l'étude des systèmes à plusieurs électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. Néanmoins, la DFT a ses limites surtout lors de l'étude des états excités d'un système à N électrons car elle est en réalité une théorie de l'état fondamental.

# *Références*

## Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev, 136, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [3] D. Caliste, « Simulations multi-échelles de la diffusion des défauts dans les semi-conducteurs Si et SiGe », thèse de Doctorat, université Joseph Fourier, 2005.
- [4] L. Hedin, Phys. Rev. 139, 796 (1965).
- [5] P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, 2e édition, édition Mir, Moscou, (1975).
- [6] F. S. Saoud, « Contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physique de ZnO », Thèse de doctorat, Université de Sétif, (2010).
- [7] N. Lebga, *Propriétés structurales élastiques et optiques des semi-conducteurs à grande gap des composés B-V les alliages  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnSe_{1-x}Te_x$  et le  $\beta - SiC$* , Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2011).

## Références

---

- [8] N. D. Mermin, Phys. Rev. 137, A 1441 (1965) .
- [9] W. Kohn, in Highlights of Condensed Matter Theory, (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “*Ground state of the electron gas by a stochastic method*”, Phys. Rev. Lett. 45: 566, 1980.
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [12] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, “*Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems*”, Phys. Rev.Lett. 22:807, 1969.
- [13] J. P. Perdew and K. Burke, “*Comparison shopping for a gradient-corrected density functional*”, Int. J. Quant. Chem. 57:309-319, 1996.
- [14] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, “*Quantum Monte Carlo simulations of solids*”, Rev. Mod. Phys. 73:33-83, 2001.
- [15] Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE), Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [16] Th. Benchabane, Etude ab-initio des propriétés magnétiques de l’alliage FePt L1<sub>2</sub>, université de Tizi Ouzou, 2019.

Références

---

# *Chapitre III*

### III.1) Introduction

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel par un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel coulombien fort du noyau et les effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1]. L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique basée sur la transformée de Fourier [2].

Cette méthode apparaît extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [3]. Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d ou f.

Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, ce qui induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes, avec le nombre d'électrons [4]. Il est maintenant bien connu que la combinaison des ondes planes et du concept pseudo-potentiel est extrêmement utile pour la description de la liaison chimique [5].

### III.2) Le théorème de Bloch et la base d'ondes planes

#### III.2.1) Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, si l'on appelle  $V(\mathbf{r})$  le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{R} + \vec{r}) = V(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

Où  $\vec{R}$  est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{III.2})$$

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisées par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un système par conséquent caractérisé par un nombre infini de vecteurs propres. Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction mono-électronique d'un réseau cristallin  $\varphi_k^n(\vec{r})$  peut être exprimée comme le produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique  $u_k^n(\vec{r})$  :

$$\varphi_k^n(\vec{r}) = e^{(i\vec{k}\vec{r})} u_k^n(\vec{r}) \quad (\text{III.3})$$

Avec:

$$u_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (\text{III.4})$$

Où  $\vec{k}$  représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal,  $\vec{R}$  est le vecteur de translation du réseau direct et  $n$  correspond à l'indice de bande.

La base d'onde plane est complète et orthonormée, et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde plane. La fonction périodique  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^n e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{III.5})$$

Où  $\vec{k}$  et  $\Omega$  représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation. Le développement de  $\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  dans la même base est ainsi :

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^n e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{III.6})$$

A partir de cette équation, les seuls inconnus restant à déterminer sont les coefficients  $C_{\vec{k}}^n$ .

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques, pour un nombre infini de points  $k$  dans un volume fini (zone de Brillouin). Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points  $k$  ont été développées [9].

### III.2.2) La méthode des ondes planes

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où le théorème de Bloch est satisfait par construction. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la décomposition en ondes planes des fonctions d'onde  $\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}}^{n,\vec{K}} e^{(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (\text{III.7})$$

Avec  $n=1,\dots,N_e$

Où  $\vec{k}$  et  $\vec{K}$  représente respectivement un vecteur de réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie la base d'onde plane employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'onde plane  $N_{pw}$  peut en principe être obtenu à partir du nombre du vecteur  $\vec{k}$  et  $\vec{G}$ . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure ( $E_{cut}$ ), qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 < E_{cut} \quad (\text{III.8})$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes  $N_{pw}$  :

$$N_{pw} = N_K \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{III.9})$$

Où  $N_K$  est le nombre de vecteurs  $\vec{k}$  à l'aide duquel la zone de Brillouin est échantillonnée et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation.

La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important. Une façon alternative de limiter le

nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur  $K_{max}$  en imposant la condition  $k > K_{max}$  à l'ensemble de jeu de vecteurs.

### III.3) Échantillonnage de la zone de Brillouin

En théorie, l'équation de Kohn et Sham (Eq II.18) doit être résolue pour chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin, les valeurs propres obtenues seront indexées par  $i$ . La description du système se fera en termes de bande d'énergie  $\varepsilon_i(\vec{k})$ , à chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par le vecteur  $\vec{k}$ . Par conséquent, on peut exprimer la densité de charge par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} dk \sum_i f_{ik} |\rho_i(k)|^2 \quad (\text{III.10})$$

En pratique, on remplace les intégrales par une sommation et on échantillonne la zone de Brillouin avec un nombre de points  $k$  choisi en tenant compte de la symétrie du cristal.

Les bandes d'énergies calculées de manière autocohérente deviennent plus précises si la zone de Brillouin est échantillonnée par un grand nombre de points  $k$  [5].

Dans le cas contraire, on dit que l'échantillonnage est pauvre. Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points  $k$  mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points  $k$  pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un compromis entre le temps de calcul et le nombre de points  $k$  qui donne une valeur convergée de l'énergie totale [5].

Il existe plusieurs techniques pour effectuer d'échantillonnage de la zone de Brillouin telles que les méthodes de Shadi et Cohn [10], Joannopoulos et Cohn [11], Evarestov et Smirnov [12] ou celle de Monkhorst et Pack [13]. Dans nos calculs, nous avons adopté la méthode de Monkhorst et Pack.

#### **III.4) Approche du pseudo-potentiel**

La famille des méthodes fonctionnelles de densité de Kohn-Sham se diffèrent par deux approches : dans la première on traite les électrons de cœur et de valence, appelée approche de tous-électron (AE ; all-electron), alors que la deuxième, appelée l'approximation du pseudo-potentiel élimine l'effet des électrons du cœur. Toutes les deux approches sont intimement liées. Les calculs d'AE (All-Electron) sont généralement, sur le plan computationnel cher et excepté les systèmes avec un petit nombre atomique, puisqu'un grand nombre de fonctions de

base sont exigées pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique fonctionnant près des noyaux. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre et les temps de calculs augmentent très vite. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence.

Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons du cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment pseudo-potentiel [4].

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [5]. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à

l'environnement proche de l'atome [6]. Cette approximation, dite 'Approximation du cœur gelé (en Anglais Frozen Core Approximation), provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome: Ils ne changent pas d'état [7]. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électrons apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c'est-à-dire seuls les électrons de valence sont pris en compte.

Il est donc plus judicieux de remplacer le véritable potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif auquel est associée une fonction d'onde adoucie (c'est-à-dire sans nœuds).

En pratique, on cherche un opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement. Le hamiltonien total d'un système moléculaire est remplacé par un hamiltonien de valence :

$$H^r = \sum_i^{valence} \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \left( -\frac{Z_a}{r_{ai}} + W_{PS}^a(i) \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{valence} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{III.11})$$

Où,  $Z_a$  est la charge effective de l'atome  $a$ ,  $W_{pS}^a$  est l'opérateur pseudo-potentiel qui prend en compte les effets des électrons de cœur de l'atome sur les électrons de valence.

La théorie du pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel fort entre ion-électron par un potentiel beaucoup plus faible c'est le pseudo-potentiel qui décrit l'état d'un électron de valence se déplaçant dans le solide, y compris des effets relativistes. Ainsi, le solide original est maintenant remplacé par de pseudo-électrons de valence et de pseudo-noyaux [8].

Ces pseudo-électrons ayant exactement le même potentiel, en dehors de la région du cœur, que les électrons originaux mais offrent des possibilités intéressantes beaucoup plus faibles à l'intérieur de la région de cœur. Le fait que le potentiel est plus faible, par conséquent, il rend les solutions de l'équation de Schrödinger beaucoup plus simples, en permettant l'expansion des fonctions d'onde dans un ensemble relativement petit d'ondes planes [9].

Pour cette raison, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, par un pseudo-potentiel. Celui-ci inclut : l'interaction du noyau avec les électrons de cœur; le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur et le potentiel d'échange corrélation due à l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence. On cherche à étudier le système {noyau+électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext} [\rho(r)] = \frac{1}{\Omega} \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{III.12})$$

Où,  $V_{ext} [\rho(r)]$  est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus, et  $\Omega$  représente le volume de la cellule.

On a vu que l'on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, localisées près du noyau, très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation de cœur gelé [7]. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux.

En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques [5].

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de coeur] + électrons de valence} = {"ions"-électrons de valence}.

L'approximation pseudo-potentielle remplace l'interaction des électrons de coeur et le potentiel fort de coulomb par un pseudo-potentiel plus faible qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions [4]. Ce potentiel peut être représenté avec seulement un nombre restreint de coefficients de Fourier.

### **III.3) Descriptions des codes de calcul**

#### **III.3.1) Quantum Espresso**

Le code Quantum Espresso (ou PWSCF) est un code de calcul ab-initio conçu par la collaboration de plusieurs institutions sous la direction du centre national de la Simulation DEMOCRITOS (Italie). Il est largement utilisé par la communauté scientifique dans le monde.

Ce code met en œuvre diverses algorithmes et méthodes. Il utilise une base d'ondes planes et la technique du pseudopotentiel. Il permet aux chercheurs de simuler les différentes propriétés des matériaux et des alliages comme les propriétés structurales, électroniques, élastiques, dynamiques etc.

L'avantage de ce code est qu'il est de source libre ce qui permet aux développeurs d'améliorer le code en donnant des solutions aux bugs rencontrés dans les calculs.

Le code Quantum Espresso est doté d'une librairie de pseudopotentiels variante (à norme conservé, ultra-doux, Projector Augmented wave (PAW)).

### III.3.2) Thermo\_PW

Ce code est fortement lié au code Quantum Espresso. Il ne peut être compilé qu'avec Quantum Espresso. Avec le code thermo\_PW, on peut calculer les constantes élastiques des solides cristallins, les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie libre  $F$ , l'enthalpie  $H$ , la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , la capacité calorifique à pression constant  $C_P$  ..etc, et même voir l'effet de la température sur les différentes grandeurs physiques.

### III.4) Détails de calcul

Nos calculs ont été faits dans le cadre de la DFT [1-2] implémentée dans le code Quantum Espresso [3-4-5] qui est un code basé sur les ondes planes (PW) et les pseudopotentiels. Dans nos calculs, nous avons utilisé les pseudopotentiels Ultra-soft de Vanderbilt [6]. L'effet relativiste n'a pas été pris en compte. Pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations LDA[7] et GGA[8].

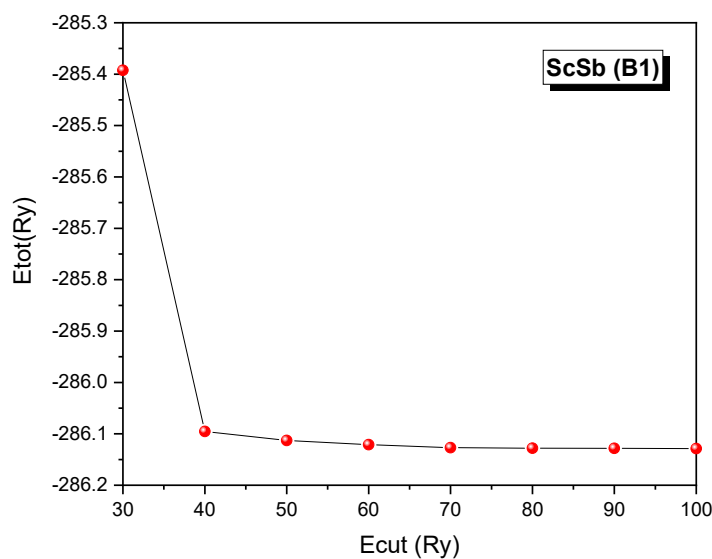
Avant de faire tout calcul d'une propriété donnée, il est fortement recommandé de faire des tests de convergence sur certains paramètres comme l'énergie de coupure (Energy Cut-off) et le nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.

L'importance des tests de convergence réside dans l'économie dans le temps de calcul tout en assurant la convergence des résultats.

### III.5) Paramètres de convergence

#### III.5.1) Energie de coupure (Ecut)

L'énergie de coupure  $E_{cut}$  entre dans la fixation de la base d'onde plane. Une valeur optimale du Cut-off d'énergie  $E_{cut}$  assure la convergence de l'énergie du système avec un minimum de temps de calcul. La courbe présentée dans la **figure III.1** montre la variation de l'énergie totale du composé ScSb dans la phase B1 en fonction de l'énergie de coupure.



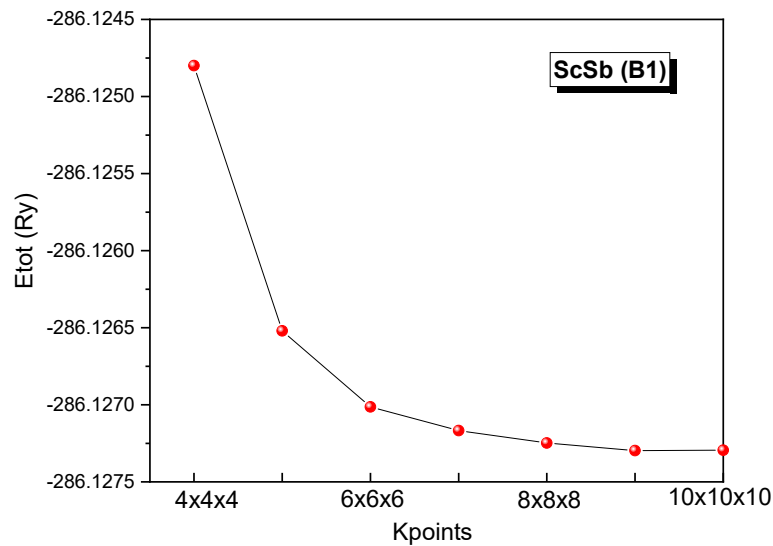
**Figure III.1** Variation de l'énergie totale du ScSb dans la phase NaCl(B1) en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$ .

En regardant les valeurs numériques de l'énergie totale du ScSb en fonction du cut-off d'énergie (pas le graphe), on constate que la bonne valeur de l'énergie de coupure correspond à 80 Rydberg où l'énergie est presque constante et la variation de l'énergie totale est de l'ordre de  $1.0E-4$  Rydberg (seuil de convergence).

Pour la phase B2 du composé ScSb, la valeur optimale du Cut-off d'énergie est égale à 80 Rydberg.

### **III.5.2) Nombre de points k dans la zone de Brillouin**

Le choix de la meilleure valeur du Cut-off d'énergie  $E_{cut}$  n'est pas le seul critère pour faire des calculs sur une telle propriété de notre matériau étudié. Un autre paramètre important sur lequel on doit faire aussi un test de convergence est le nombre de points k (échantillonnage de la zone de Brillouin). La **figure III.2** représente la variation de l'énergie totale du ScSb dans la phase B1 en fonction du nombre de points k.



**Figure III.2** Variation de l'énergie totale du ScSb dans la phase NaCl(B1) en fonction du nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin

A partir de la figure III.2, on constate que l'énergie totale commence à être constante pour un nombre de points  $k$  égal à 60 points  $k$ , ce qui correspond à une grille de 8x8x8 (Monkhorst-Pack) dans la zone de Brillouin.

Pour la phase B2 du composé ScSb, la valeur optimale du nombre de points  $k$  est égale à 12x12x12.

### III.5) Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les techniques de calcul qui sont basés sur l'approche du pseudopotentiel et la méthode des ondes planes. Nous avons donné une description brève des codes utilisé dans ce mémoire et exposer les paramètres de convergence tels que le *Cut-off* d'énergie et le nombre de points  $k$  qui sont des paramètres importants qu'il faut fixer avant d'étudier toute sorte de propriété.

# *Références*

## Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (3B) (1964) B864-B871
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (4A) (1965) A 1133- A 1138
- [3] P. Giannozzi, S. Baroni et al., J.Phys.:Condens.Matter 21, 395502 (2009)  
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- [4] P Giannozzi et al. , J.Phys.:Condens.Matter 29, 465901 (2017)
- [5] P. Giannozzi et al. , J. Chem. Phys. **152**, 154105 (2020)  
<https://doi.org/10.1063/5.0005082>
- [6] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [7] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.

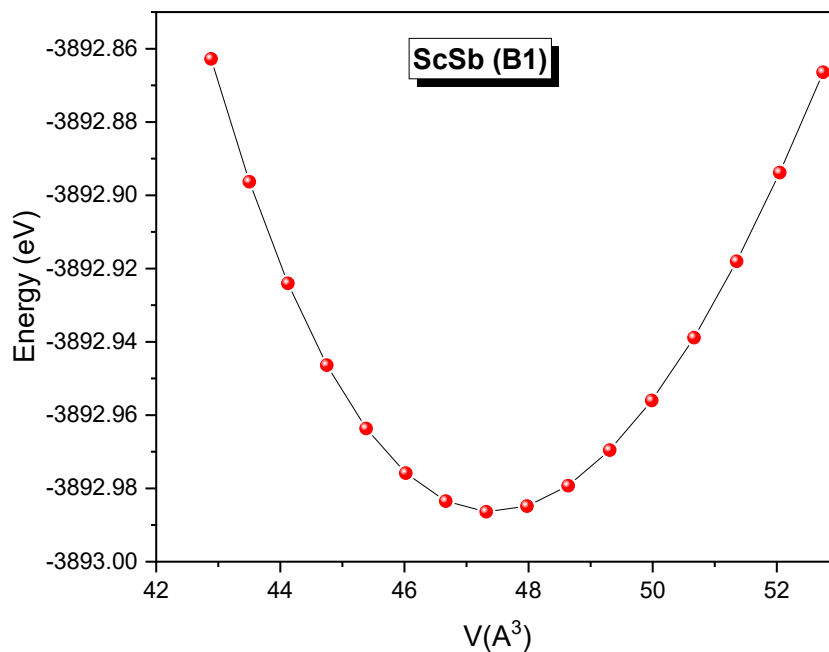
# *Chapitre IV*

## IV.1) Propriétés structurales

### IV.1.1) Paramètre de maille et équation d'état (EOS)

Afin de déterminer les paramètres structuraux de notre composé ScSb, nous avons fait une série de calculs de l'énergie totale  $E_{tot}$  autour du volume d'équilibre.

La courbe énergie-volume du composé ScSb dans la phase B1 en utilisant l'approximation LDA est représentée sur la figure IV.1 (ci-dessous) :



**Figure IV.1** Evolution de l'énergie totale du ScSb en fonction du volume dans la phase B1 à pression nulle ( $P=0$  GPa)

Le fit de la courbe Energie-volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] nous permet d'extraire les valeurs du paramètre de maille  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ .

L'équation d'état de Murnaghan est définie par l'équation [1]:

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

Avec :  $E_0$  l'énergie de l'état fondamental correspondante au volume d'équilibre.

$B_0$  : module de compressibilité défini par :

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{IV.2})$$

$B'$  : dérivée du module de compressibilité définie par :

$$B' = \left( \frac{\partial B_0}{\partial P} \right)_{T=0} \quad (\text{IV.3})$$

Rappelons qu'il existe d'autres équations d'état telles que : l'équation de Birch-Murnaghan [2], Vinet [3], etc. Nous avons choisi l'équation d'état de Murnaghan car elle permet de modéliser avec une précision satisfaisante les données expérimentales.

Les valeurs du paramètre de maille  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  calculés avec les deux approximations LDA et GGA sont présentés dans le tableau IV.1 .

Composé		Présent travail		Expérimentale	Travaux précédents
		LDA	GGA		
<b>ScSb</b>					
B1	$a_0(\text{Å})$	5.746	5.890	5.851 <sup>a</sup>	5.876 <sup>b</sup> , 5.797 <sup>c</sup> , 5.793 <sup>d</sup> (LDA) 5.930 <sup>d</sup> (GGA)
	$B_0(\text{GPa})$	76.4	65.8	58±3 <sup>a</sup>	65.68 <sup>b</sup> , 71.3 <sup>c</sup> , 78.40 <sup>d</sup> (LDA) 64.58 <sup>d</sup> (GGA)
	$B'$	4.01	3.97	9.5±0.8 <sup>a</sup>	3.93 <sup>b</sup> , 3.65 <sup>c</sup> , 3.88 <sup>d</sup> (LDA) 3.86 <sup>d</sup> (GGA)
B2	$a_0(\text{Å})$	3.536	3.626	3.36(1) <sup>a</sup>	3.613 <sup>b</sup> , 3.54 <sup>c</sup> , 3.550 <sup>d</sup> (LDA) 3.639 <sup>d</sup> (GGA)
	$B_0(\text{GPa})$	79.5	67.7	-	71.04 <sup>b</sup> , 81 <sup>c</sup> , 83.35 <sup>d</sup> (LDA) 67.39 <sup>d</sup> (GGA)
	$B'$	4.03	4.07	-	3.90 <sup>b</sup> , 3.70 <sup>c</sup> , 3.46 <sup>d</sup> (LDA) 3.74 <sup>d</sup> (GGA)

**Tableau IV.1** Paramètre de maille  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$ , dérivée du module de compressibilité  $B'$  du composé ScSb dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2).

<sup>a</sup>Ref[4], <sup>b</sup>Ref[5], <sup>c</sup>Ref[6], <sup>d</sup>Ref[7]

La lecture du tableau IV.1 nous permet de faire les remarques suivantes :

Le paramètre de maille du ScSb calculé avec la LDA est inférieur au paramètre de maille calculé expérimentalement alors que celui calculé avec la GGA est supérieur au paramètre de maille expérimental dans la phase NaCl. Ceci est en accord avec la tendance générale de ces deux approximations où la GGA(LDA) surestime (sous-estime) le paramètre de maille respectivement.

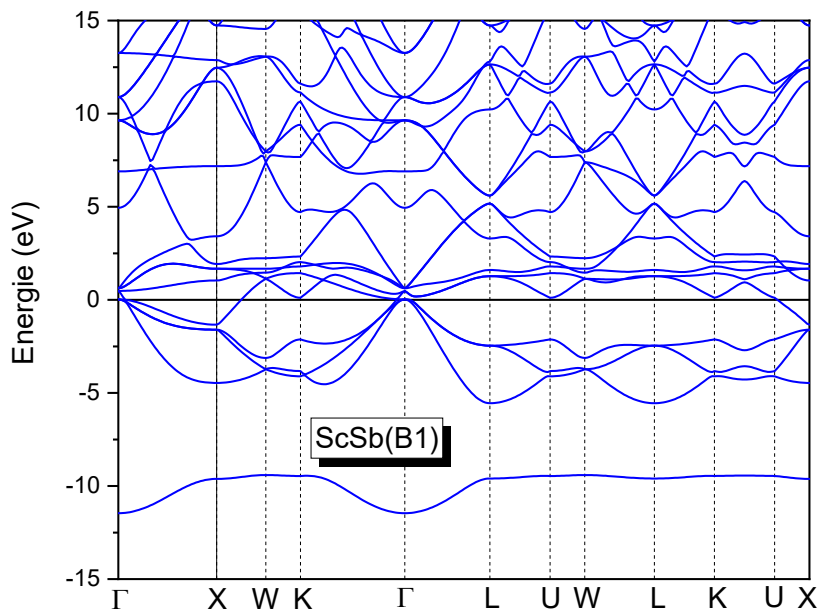
Nos valeurs du paramètre de maille du ScSb dans les phases B1 et B2 sont en bon accord avec celles calculées théoriquement par d'autres auteurs.

Les valeurs du module de compressibilité du composé ScSb dans les phases B1 et B2 sont en bon accord avec celles calculées théoriquement par Bouhemadou et al en utilisant les approximations LDA et GGA et sont légèrement supérieur à la valeur expérimentale du module de compressibilité  $B_0(\text{exp})$ .

## IV.2) Propriétés électroniques

### IV.2.1) Structure des Bandes d'énergie

La structure de bandes électroniques du ScSb dans la phase B1 (NaCl) a été calculée en utilisant l'approximation LDA en gardant l'énergie de coupure égale à 80 Rydberg et le nombre de points k égal à 8x8x8 (Monkhorst et Pack meshgrid [11]). La figure IV.2 présente la structure de bandes électroniques de l'antimoine de Scandium (ScSb) dans la phase B1 au volume d'équilibre.



**Figure IV.2** Structure de bandes électroniques du ScSb dans la phase B1

La structure de bandes est ajustée de telle sorte que l'énergie de Fermi soit égale à zéro, ce qui correspond au maximum de la bande de valence.

D'après la figure IV.2, on remarque un petit chevauchement de la bande de valence avec la bande de conduction et conséquemment le composé ScSb dans la phase NaCl(B1) est un semi-métal (gap négatif). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Maachou A. et al [12] qui a utilisé la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K [13] et par W. Xue [16] qui a utilisé le code ABINIT [17] et l'approximation GGA pour le terme d'échange et de corrélation.

### IV.3) Propriétés élastiques

Les constantes élastiques d'un cristal donnent des informations sur la réponse mécanique du cristal lorsqu'il est soumis à une certaine contrainte. Dans la plupart des cas, cette contrainte peut être une force de traction, de torsion ou de flexion etc.

Les constantes élastiques donnent un lien entre la contrainte appliquée et la déformation du cristal selon la loi de Hooke (en notation matricielle) :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (\text{IV.4})$$

Avec  $i, j = 1, 2, 3, \dots, 6$ ,  $\sigma_i$  : est le tenseur de la contrainte et  $\varepsilon_j$  est le tenseur de la déformation .

$C_{ij}$  est le tenseur des constantes élastiques définie par une matrice de 36 éléments (6x6) . Comme le système est cubique, le tenseur d'élasticité est sous la forme suivante [8] :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

Les constantes élastiques du ScSb ont été calculées dans le cadre de l'approximation Quasi harmonique implémentée dans le code Thermo\_PW [10].

Dans le cadre de l'approximation quasi harmonique QHA [14,15], les constantes élastiques sont calculées à partir de l'équation :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right) \quad (\text{IV.6})$$

Où  $\Omega$  est le volume de la maille du système.  $F$  est l'énergie libre de Helmholtz qui est la somme de l'énergie totale  $U$  et l'énergie vibrationnelle  $F_{vib}$  :

$$F = U + F_{vib} \quad (\text{IV.7})$$

Nos résultats de calcul des constantes élastiques du ScSb dans les deux phases B1 et B2 sont reportés dans le tableau IV.2 et comparés avec les données théoriques disponibles dans la littérature.

Composé		Présent travail		Expérimentale	Travaux précédents
		LDA	GGA		
ScSb					
B1	C <sub>11</sub>	177.0	145.62	-	186 <sup>a</sup> (LDA) 155 <sup>a</sup> (GGA) 153.38 <sup>b</sup>
	C <sub>12</sub>	25.8	25.15	-	21 <sup>a</sup> (LDA) 20 <sup>a</sup> (GGA) 21.79 <sup>b</sup>
	C <sub>44</sub>	18.6	18.47	-	26 <sup>a</sup> (LDA) 22 <sup>a</sup> (GGA) 21.26 <sup>b</sup>
B2	C <sub>11</sub>	39.26	63.52	-	77 <sup>a</sup> (LDA) 83 <sup>a</sup> (GGA) 80.02 <sup>b</sup>
	C <sub>12</sub>	98.90	127	-	80 <sup>a</sup> (LDA) 70 <sup>a</sup> (GGA) 77.19 <sup>b</sup>
	C <sub>44</sub>	-61	-63.10	-	-43 <sup>a</sup> (LDA) -46 <sup>a</sup> (GGA) -43.89 <sup>b</sup>

**Table IV.2** Constantes élastiques du ScSb dans les phases B1 et B2 aux volumes d'équilibre. <sup>a</sup>Ref[7], <sup>b</sup>Ref[5]

D'après les résultats du tableau IV.2, nous remarquons ceux qui suivent :

- Dans la phase B1, nos résultats des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obtenus avec la GGA ou la LDA sont en bon accord avec ceux qu'on trouve dans les références utilisant la même approximation.
- Dans la phase B2, en utilisant la GGA les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  sont en bon accord avec ceux calculées par Bouhemadou et al utilisant la GGA sauf la constante  $C_{12}$  où l'écart est important.
- Le matériau est mécaniquement instable dans la phase  $B_2$  car l'un des critères de stabilité n'est pas vérifié  $C_{44} < 0$  ceci est en accord avec les résultats disponibles dans la littérature.
- Dans la littérature, Il n'existe aucune donnée expérimentale sur les constantes élastiques du composé ScSb dans les deux phases B1 et B2 pour la comparaison de nos résultats.

# *Références*

## Références

- [1] F.D. Murnaghan, *Finite Deformation of an Elastic Solid*, Dover, New York, 1995
- [2] Birch, Francis, "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals". *Physical Review*. **71** (1947) (11): 809–824.
- [3] Vinet, P., Ferrante, J., Smith, J. R., & Rose, J. H. (1986). *A universal equation of state for solids*. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(20), L467–L473. doi:10.1088/0022-3719/19/20/001
- [4] J. Hayashi, I. Shirovani, K. Hirano, N. Ishimatsu, O. Shimomura, and T. Kikegawa, *Structural phase transition of ScSb and YSb with a NaCl-type structure at high pressure*, *Solid State Commun.* 125 (2003), pp. 543-546.
- [5] W. Feng, S. Cui, H. Hu, G. Zhang, Z. Lv and Z. Gong, *First principles study of phase transition and elastic properties of ScSb and YSb compounds*, *Phase Transition Journal*, Vol 83, No 6, June 2010,450-456.
- [6] P. Rodriguez-Hernández and A. Muñoz, *Theoretical study of structural phase transition of YSb and ScSb compounds*, *Solid State Commun.* 141 (2007), pp. 359-364.

## Références

---

- [7] A. Bouhemadou and R. Khenata , *ab-initio study of structural stability and elastic properties of ScSb and YSb under pressure effect*, Phys. Lett. A 362 (2007), pp. 476-479.
- [8] Charles Kittel, Introduction to solid state physics, Edition Wiley, 1996
- [9] X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B55, 10355 (1997).
- [10] [https://dalcorso.github.io/thermo\\_pw/](https://dalcorso.github.io/thermo_pw/)
- [11] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B **13**, 5188 – (1976).
- [12] A. Maachou, B. Amrani, M. Driz, *Structural and electronic properties of III-V compounds*, Physica B **388** (2007) 384-389.
- [13] P. Blaha, K. Schwartz, F. Trau, R. Laskowski, G. K. Madsen, L. D. Marks, J. Chem. Phys. **152**, 074101 (2020).
- [14] C. Malica and A. Dal Corso, *Quasi-harmonic temperature dependent elastic constants : application to silicon, aluminium, and silver*, J. Phys. Condens. Matter. **32** (2020) 315902 (9pp).

## Références

---

[15] C. Malica and A. Dal Corso, J. Appl. Phys. **127** (2020) 245103.

[16] W. Xue, Y. Yu, Y. Zhao, H. Han and T. Gao , *First principles calculations of the electronic, dynamical and thermodynamic properties of the rocksalt ScX (X=N,P, As , Sb)*, Comput. Mat. Sci. **45** (2009) 1025-1030.

[17] ABINIT: *First-principles approach to material and nanosystem properties*, Computer Physics Communications 180, 2582-2615 (2009). Site web [www.abinit.org](http://www.abinit.org)

***Conclusion générale***

## **Conclusion générale**

---

### *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous avons fait une étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'antimoine de scandium (ScSb) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en combinaison avec l'approche des pseudopotentiels à ondes planes qui sont implémentées dans le code Quantum Espresso. Parallèlement, nous avons utilisé le code Thermo\_PW pour les calculs des propriétés élastiques.

A partir des résultats que nous avons eus, on déduit ceux qui suivent :

- Le paramètre de maille du ScSb calculé avec la LDA est inférieur au paramètre de maille calculé expérimentalement alors que celui calculé avec la GGA est supérieur au paramètre de maille expérimental dans les deux phases NaCl et CsCl.
- Nos valeurs du paramètre de maille du ScSb dans les phases B1 et B2 sont en bon accord avec celles calculées théoriquement par d'autres auteurs.
- Les valeurs du module de compressibilité du composé ScSb dans les phases B1 et B2 sont en bon accord avec celles calculées théoriquement par d'autres auteurs.
- Le calcul de la structure de bande de notre composé ScSb, montre que le composé est un semi-métal ce qui est en accord avec les résultats obtenus théoriquement par d'autres auteurs.

## Conclusion générale

---

- Dans la phase B1, nos valeurs des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obtenus avec la GGA ou la LDA sont en bon accord avec d'autres valeurs obtenus théoriquement par d'autres auteurs.
- Dans la phase B2, en utilisant la GGA les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  sont en bon accord avec ceux calculées par Bouhemadou et al utilisant la GGA sauf la constante  $C_{12}$  où l'écart est important.
- Le matériau est mécaniquement instable dans la phase  $B_2$  car l'un des critères de stabilité n'est pas vérifié  $C_{44} < 0$  ceci est en accord avec les résultats disponibles dans la littérature.
- Dans la littérature, Il n'existe aucune donnée expérimentale sur les constantes élastiques du composé ScSb dans les deux phases B1 et B2 pour la comparaison de nos résultats.

Enfin, En l'absence de données expérimentales sur quelques constantes physiques du matériau étudié, nos résultats peuvent servir comme références pour raison de comparaison.

*Annexe*

# Annexe

**Periodic Table of the Elements**

1																18															
1 <b>H</b> Hydrogen 1.008																	2 <b>He</b> Helium 4.003														
3 <b>Li</b> Lithium 6.941	4 <b>Be</b> Beryllium 9.012																	5 <b>B</b> Boron 10.811	6 <b>C</b> Carbon 12.011	7 <b>N</b> Nitrogen 14.007	8 <b>O</b> Oxygen 15.999	9 <b>F</b> Fluorine 18.998	10 <b>Ne</b> Neon 20.180								
11 <b>Na</b> Sodium 22.990	12 <b>Mg</b> Magnesium 24.305																	13 <b>Al</b> Aluminum 26.982	14 <b>Si</b> Silicon 28.086	15 <b>P</b> Phosphorus 30.974	16 <b>S</b> Sulfur 32.066	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.453	18 <b>Ar</b> Argon 39.948								
19 <b>K</b> Potassium 39.098	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.956	22 <b>Ti</b> Titanium 47.88	23 <b>V</b> Vanadium 50.942	24 <b>Cr</b> Chromium 51.996	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938	26 <b>Fe</b> Iron 55.933	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933	28 <b>Ni</b> Nickel 58.693	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.39	31 <b>Ga</b> Gallium 69.732	32 <b>Ge</b> Germanium 72.61	33 <b>As</b> Arsenic 74.922	34 <b>Se</b> Selenium 78.09	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 84.80														
37 <b>Rb</b> Rubidium 84.468	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.906	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.906	42 <b>Mo</b> Molibdenum 95.94	43 <b>Tc</b> Technetium 98.907	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.906	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.868	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Tin 118.71	51 <b>Sb</b> Antimony 121.760	52 <b>Te</b> Tellurium 127.6	53 <b>I</b> Iodine 126.904	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29														
55 <b>Cs</b> Cesium 132.905	56 <b>Ba</b> Barium 137.327	57-71 Lanthanides	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.948	74 <b>W</b> Tungsten 183.85	75 <b>Re</b> Rhenium 186.207	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.22	78 <b>Pt</b> Platinum 195.08	79 <b>Au</b> Gold 196.967	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.383	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.980	84 <b>Po</b> Polonium [208.982]	85 <b>At</b> Astatine 209.987	86 <b>Rn</b> Radon 222.018														
87 <b>Fr</b> Francium 223.020	88 <b>Ra</b> Radium 226.025	89-103 Actinides	104 <b>Rf</b> Rutherfordium [261]	105 <b>Db</b> Dubnium [262]	106 <b>Sg</b> Seaborgium [266]	107 <b>Bh</b> Bohrium [264]	108 <b>Hs</b> Hassium [269]	109 <b>Mt</b> Meitnerium [268]	110 <b>Ds</b> Darmstadtium [269]	111 <b>Rg</b> Roentgenium [272]	112 <b>Cn</b> Copernicium [277]	113 <b>Uut</b> Ununtrium unknown	114 <b>Fl</b> Flerovium [289]	115 <b>Uup</b> Ununpentium unknown	116 <b>Lv</b> Livermorium [298]	117 <b>Uus</b> Ununseptium unknown	118 <b>Uuo</b> Ununoctium unknown														
57 <b>La</b> Lanthanum 138.906	58 <b>Ce</b> Cerium 140.115	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.908	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium 144.913	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.966	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.925	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.930	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.934	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967																	
89 <b>Ac</b> Actinium 227.028	90 <b>Th</b> Thorium 232.038	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.036	92 <b>U</b> Uranium 238.029	93 <b>Np</b> Neptunium 237.048	94 <b>Pu</b> Plutonium 244.064	95 <b>Am</b> Americium 243.061	96 <b>Cm</b> Curium 247.070	97 <b>Bk</b> Berkelium 247.070	98 <b>Cf</b> Californium 251.080	99 <b>Es</b> Einsteinium [254]	100 <b>Fm</b> Fermium 257.095	101 <b>Md</b> Mendelevium 258.1	102 <b>No</b> Nobelium 259.101	103 <b>Lr</b> Lawrencium [262]																	

**Source:** <https://sciencenotes.org/>

*Les éléments encadrés en rouge, représentent les positions des éléments constituant le composé étudié ScSb dans le tableau périodique.*

## **Résumé :**

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'antimoine à base de Scandium ScSb dans les deux phases NaCl(B1) et CsCl (B2). Nos calculs ont été faits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT implémentée dans le code Quantum-Espresso qui est un code basé sur les ondes planes et les pseudopotentiels. Pour le terme d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations LDA et GGA. En outre, le calcul des constantes élastiques de notre matériau a été fait à l'aide du code Thermo\_PW.

Relativement aux propriétés structurales et électroniques de l'antimoine à base de Scandium, les résultats que nous avons obtenus à l'aide des deux approximations LDA et GGA sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux ou théoriques trouvés dans la littérature. Un accord a été remarqué en comparant nos résultats des constantes élastiques avec ceux disponible dans la littérature avec un petit écart.

Vu l'absence des données expérimentales sur les constantes élastiques du ScSb, nos résultats peuvent servir comme références pour d'autres travaux dans le futur.

**Mots-Clés :** Antimoine de Scandium, DFT, Quantum Espresso, Thermo\_PW

## **Abstract :**

In this work, we have studied the structural, electronic and elastic properties of Scandium antimonide ScSb in the two phases NaCl (B1) and CsCl (B2). Our calculations have been made in the framework of the density functional theory (DFT) implemented with Quantum Espresso code which is based on plane waves and pseudopotentials and largely used by physicists and chemists to study many properties of materials. Furthermore, elastic constants have been calculated using Thermo\_PW code.

Relatively to structural and electronic properties of Scandium antimonide, our obtained results using the LDA and GGA approximations are in good agreement with other experimental and theoretical results in the literature. An agreement has been noticed when comparing our results of elastic constants to those available in the literature with a small deviation.

Regarding the absence of the experimental data on the elastic constants of ScSb, our results could serve as reference for other works in the future.

**Keywords:** Scandium antimonide, DFT, Quantum Espresso, Thermo\_PW

## **ملخص :**

في هذه المذكرة ، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية ، الالكترونية والمرونية لأنتيمونايد السكندنيوم في كلا الطورين NaCl(B1) وCsCl(B2).

أجريت حساباتنا في اطار نظرية دالة الكثافة الوظيفية DFT المدمجة مع برنامج Q-Espresso الذي هو مبني على الأمواج المستوية و الكمونات الكاذبة . بالنسبة لعبارة الارتباط التبادلي ، قمنا باستخدام التقريبين LDA و GGA. بالتوازي، تم حساب الثوابت المرونية باستخدام برنامج Thermo\_PW . بالنسبة للخصائص البنيوية والالكترونية لأنتيمونايد السكندنيوم ، النتائج المحصل عليها باستخدام التقريبين LDA و GGA في توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية في المتاحة. لوحظ أيضا توافق بين نتائج الثوابت المرونية لأنتيمونايد السكندنيوم مقارنة بتلك المتاحة في المراجع مع فارق بسيط .

بالنظر الى غياب معطيات تجريبية حول الثوابت المرونية لأنتيمونايد السكندنيوم ، يمكن اعتماد النتائج المحصل عليها كمرجع لأعمال أخرى مستقبلية.

**كلمات مفتاحية :** أنتيمونايد السكندنيوم ، نظرية الكثافة الوظيفية ، Quantum Espresso ، Thermo\_PW.