

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département des sciences de la matière

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des matériaux

Par

BENSAADI HAYTHEM

Intitulé

**Contribution à l'étude des propriétés physiques des chalcogénures
d'yttrium YX (X=S, Se et Te)**

Soutenu le : 10/06/2025

Devant le Jury composé de :

<i>Nom et prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
Mr. KAHOUL Abd Elhalim	Professeur	Président	U. de Bordj Bou Arréridj
Mr. BENAMRANI Ammar	MCA	Rapporteur	U. de Bordj Bou Arréridj
Mr. SAHNOUNE Yacine	MCA	Examineur	U. De Bordj Bou Arréridj

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Allah, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné le courage et la patience d'accomplir ce mémoire de Master.

Je remercie mon directeur de mémoire Dr. BENAMRANI Ammar, Maître de Conférences à l'université Mohamed El Bachir el Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj pour son support, son aide et ses conseils durant la préparation de mon mémoire de Master.

J'adresse mes sincères remerciements à Pr. KAHOUL Abd El Halim, Professeur à l'université de Bordj Bou Arréridj pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury. Je remercie également Dr SAHNOUNE Yacine, Maître de Conférences à l'université de Bordj Bou Arréridj d'avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse ma gratitude à ma famille, et particulièrement à mon père, ainsi qu'à mes collègues et amis pour leur soutien, leur présence et leur encouragement. Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de physique, qui n'ont pas ménagé leurs efforts pour me guider tout au long de ce parcours.

Nomenclature

Liste des abréviations

FP-LAPW: Full potential linearized augmented-plane-wave

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

KS : Equation de Kohn et Sham (*Kohn-Sham equation*)

Scf : Self-consistent

Nscf : Non self-consistent

DOS : Densité d'états (*Density of states*)

PDOS : Densité d'états projetée (*Projected Density of states*)

GGA : Approximation du gradient généralisé

LDA : Approximation de la densité locale

LSDA : Approximation de la densité locale avec spin (Local Spin Density Approximation)

E_F : Énergie du niveau de Fermi

CIGS : Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium

Ecutwfc : Le cut-off d'énergie sur les fonctions d'onde

Etot : Energie totale

QHA : Approximation quasi-harmonique (*Quasi harmonic approximation*)

ppb : partie par milliard (en anglais *part per billion*)

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1.1 :	Le soufre (S)	5
Figure 1.2 :	Le Sélénium (Se)	6
Figure 1.3 :	Tellure pur (Te) (en lingot)	8
Figure 1.4 :	Métal d'yttrium (Y)	9
Figure 1.5 :	<i>Structure cristalline du composé YX (X=S, Se et Te) dans la phase NaCl (B1)</i>	11
Figure 1.6 :	<i>Structure cristalline du composé YX (X=S, Se et Te) dans la phase CsCl (B2)</i>	12
Figure 2.1 :	<i>Modèle d'électrons corrélés (réel) versus électrons indépendants à densité identique</i>	27
Figure 2.2 :	<i>Schéma illustrant les étapes de la résolution de l'équation de Kohn et Sham</i>	30
Figure 3.1 :	<i>Interface graphique du programme pwgui</i>	38
Figure 3.2 :	<i>Fichier d'entrée d'un calcul self consistent</i>	39
Figure 3.3 :	<i>Variation de l'énergie totale des composés YS, YSe et YTe (phase NaCl) en fonction de l'énergie de coupure en utilisant l'approximation GGA(PbeSol)</i>	43
Figure 3.4 :	<i>Variation de l'énergie totale des composés YS, YSe et YTe (phase NaCl) en fonction du nombre de points k</i>	44

Figure 3.5 :	<i>Variation de l'énergie totale des composés YS, YSe et YTe en fonction du volume dans la phase NaCl (B1) en utilisant l'approximation GGA(PbeSol)</i>	45
Figure 3.6 :	<i>Variation de l'enthalpie du composé YS en fonction de la pression en utilisant l'approche GGA-PbeSol</i>	49
Figure 3.7 :	<i>Variation de l'enthalpie du composé YSe en fonction de la pression en utilisant l'approche GGA-PbeSol</i>	50
Figure 3.8 :	<i>Variation de l'enthalpie du composé YS en fonction de la pression en utilisant l'approche GGA-PbeSol</i>	50
Figure 3.9 :	<i>Structure de bande électronique des composés YS, YSe et YTe dans la phase B1</i>	53
Figure 3.10 :	<i>Densités d'état partielle et totale du composé YS dans la phase B1</i>	54
Figure 3.11 :	<i>Densités d'état partielle et totale du composé YSe dans la phase B1</i>	55
Figure 3.12 :	<i>Densités d'état partielle et totale du composé YTe dans la phase B1</i>	56
Figure 3.13 :	<i>Variations de l'énergie vibrationnelle et de l'énergie libre en fonction de la température des composé YS, YSe et YTe et comparé avec celles du composé YRh</i>	62
Figure 3.14 :	<i>Variation de l'entropie en fonction de la température des composé YS, YSe, YTe dans la phase NaCl (B1) et comparé avec celui du composé YRh</i>	63
Figure 3.15 :	<i>Variation de la capacité calorifique en fonction de la température des composés YS, YSe, YTe dans la phase NaCl (B1) et comparé avec celui du composé YRh</i>	64

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1.1	<i>Propriétés physico-chimiques du soufre S</i>	4
Tableau 1.2	<i>Propriétés physico-chimiques du Sélénium Se</i>	6
Tableau 1.3	<i>Propriétés physico-chimiques de Tellure Te</i>	7
Tableau 1.4	<i>Propriétés physico-chimiques d'yttrium Y</i>	9
Tableau 3.1	<i>Paramètres structuraux (paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' des composés YS, YSe et YTe dans les phases B1 et B2, calculés dans le cadre des approximations LDA et GGA et comparés avec les autres données expérimentales et théoriques</i>	47
Tableau 3.2	<i>Pressions de transition P_t (en GPa) des composés YS, YSe et YTe calculées et comparées avec les autres données expérimentales et théoriques</i>	51
Tableau 3.3	<i>Constantes élastiques C_{11} , C_{12}, C_{44}, module de compressibilité B_0, module de Young E , module de cisaillement G, coefficient de Poisson ν et rapport de Pugh ($\frac{B_0}{G}$) des composés YS, YSe et YTe dans la phase B1 calculés dans le cadre des approximations LDA et GGA-PBEsol et comparés avec les autres données expérimentales et théoriques</i>	60

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur les Chalcogénures d'Yttrium	
1. Introduction	3
2. Propriétés physico-chimiques des Chalcogénures d'Yttrium	3
2.1 Les Chalcogénures	3
2.2 Les Chalcogènes	3
2.2.1 Le Soufre (S)	4
2.2.2 Le Sélénium (Se)	5
2.2.3 Le Tellure (Te)	7
2.3 L'Yttrium (Y)	8
2.4 Structures cristallines des Chalcogénures d'Yttrium	10
2.4.1 La structure NaCl (Rocksalt or B1)	10
2.4.2 La structure CsCl (Chlorure de Césium ou B2)	11
3. Applications des Chalcogénures d'yttrium (YS, YSe et YTe)	12
4. Conclusion	13
Chapitre 2 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
1. Introduction	14
2. L'équation de Schrödinger d'un système à N corps	14
3. Approximation de Born-Oppenheimer	16
4. Approximation de Hartree	18
5. Approximation de Hartree-Fock	20

6.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
6.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	24
6.1.1	Premier théorème	24
6.1.2	Deuxième théorème	25
6.2	Les équations de Kohn et Sham	26
6.2.1	Résolution des équations de Kohn et Sham	29
6.2.2	Le cycle auto-cohérent	30
6.3	Potentiel d'échange et de corrélation	31
6.3.1	Approximation de la densité locale (LDA)	32
6.3.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	33
6.4	Avantages de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
6.5	Limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
7.	Conclusion	35

Chapitre 3 : Résultats et discussions

1.	Introduction	36
2.	Description des codes utilisés	37
2.1	Quantum Espresso	37
2.2	Thermo_PW	41
3.	Détails de calcul	42
3.1	Tests de convergence	42
3.1.1	Energie de coupure Ecutwfc	42
3.1.2	K_Points	44
4.	Propriétés structurales des composés YX (X=S, Se et Te)	45

4.1	Paramètre de maille et équation d'état (EOS)	45
4.2	Effet de la pression et transition de phase	48
5.	Propriétés électroniques des composés YX (X=S, Se et Te)	52
5.1	Structure de bandes	52
5.2	Densité d'état totale (DOS) et densité d'état partielle (PDOS)	54
6.	Propriétés élastiques et critères de stabilité ($T = 0K, P = 0 GPa$)	57
7.	Propriétés thermodynamiques des composés YX (X=S, Se et Te)	62
7.1	L'énergie vibrationnelle de Debye et l'énergie libre	62
7.2	L'entropie S et la capacité calorifique à volume constant C_v	63
8.	Conclusion	65
	Conclusion générale	66
	Références	

Introduction générale

Introduction générale

Les chalcogénures d'yttrium YX (X= S, Se et Te) sont des composés binaires constitués d'un atome d'yttrium (Y), un métal de transition, et d'un atome chalcogène X (X=S, Se ou Te).

Les chalcogénures d'yttrium ont suscité un intérêt particulier en raison de leurs propriétés physiques remarquables, notamment leur supraconductivité à une température de transition d'environ de 2 °K [1] ce qui pourrait être exploité pour des applications en cryoélectronique ou en imagerie médicale (IRM) [2].

Vu l'importance de ces matériaux, plusieurs travaux ont été fait, tant sur le plan expérimental que théorique. Par exemple, Vaitheeswaran et al. [3] ont exploré les propriétés des chalcogénures d'yttrium à travers des approches expérimentales et théoriques. De leur côté, Seddik et al. [4-5] se sont penchés sur l'influence de la température et de la pression sur les propriétés thermodynamiques et la stabilité mécanique de ces composés, en recourant à la méthode Full-potential (FP-LAPW) intégrée dans le code Wien2k [6]. Bhardwaj et al. [7] ont analysé les propriétés structurales, mécaniques et la stabilité des chalcogénures d'yttrium sous haute pression, en s'appuyant sur un modèle théorique de potentiel tandis que Satyam et al. [8] ont étudié les propriétés élastique, dynamique et thermodynamique des composés YS, YSe et YTe à l'aide du code ABINIT [9].

Introduction générale

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques des chalcogénures d'yttrium (YS, YSe et YTe), notamment les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques en utilisant les codes Quantum Espresso et Thermo_PW. Pour mener à bien ce travail, ce mémoire est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons exposé les propriétés physico-chimiques des éléments constitutifs des chalcogénures d'yttrium, leurs phases cristallines et leurs applications technologiques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons cité les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, telles que les approximations de Born-Oppenheimer, de Hartree, et de Hartree-Fock. Par ailleurs, nous avons présenté la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue le fondement de la plupart des codes de calcul ab-initio.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté et analysé en détails nos résultats de calcul. Ces résultats ont été comparés aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Enfin, notre travail est clôturé par une conclusion générale

Chapitre 1

Généralités sur les chalcogénures d'yttrium

1. Introduction

Les éléments de terres rares, et particulièrement l'yttrium, sont des matériaux importants dans l'industrie des équipements électroniques. Ils sont également utilisés dans les secteurs de la défense, de l'énergie et des communications. Les chalcogénures trouvent leurs applications dans plusieurs domaines tels que l'énergie solaire [10], la Thermoélectricité [11] et le magnétisme (mémoires à changement de phase pour stocker les données) [12].

Dans ce chapitre, on présente quelques propriétés physico-chimiques des composants des chalcogénures d'yttrium YX (X=S, Se et Te). On détaille également les phases cristallines de ces composés ainsi que leurs applications technologiques.

2. Propriétés physico-chimiques des chalcogénures d'Yttrium :

2.1 Les chalcogénures :

Ce sont des composés chimiques qui contiennent un ou plusieurs éléments chalcogènes tels que le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te). Ils trouvent leurs applications dans divers domaines en raison de leurs propriétés électroniques, optiques et catalytiques.

Dans ce qui suit, on présente quelques propriétés physico-chimiques des éléments chalcogènes (S, Se, Te) ainsi que celle de l'yttrium Y.

2.2 Les chalcogènes :

Ce sont les éléments chimiques appartenant au groupe 16 (groupe VIA dans le tableau périodique) la famille des chalcogènes contient le Soufre (S), le Sélénium (Se), le Tellure (Te), l'Oxygène (O) et le Polonium (Po) et le Livermorium (Lv).

2.2.1 Le Soufre (S) :

Le soufre est un élément chimique non-métallique de numéro atomique $Z = 16$ et de symbole S.

Le soufre est un solide cristallin jaune vif à température ambiante. Bien que parfois trouvé sous forme pure, le soufre sur terre se présente généralement sous forme de minéraux sulfurés et sulfatés [13]. Le soufre possède plus de 30 allotropes de formes cristallines différentes, plus que tout autre élément.

Le tableau 1.1 résume quelques propriétés physico-chimiques du soufre S.

Symbole chimique	S
Numéro atomique	16
Groupe	16 (Chalcogènes)
Configuration électronique	[Ne] $3s^2 3p^4$
Masse atomique ($g \cdot mol^{-1}$)	32.065
Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	2.07
Etat physique (20 °C)	Solide
Point de fusion (°C)	115.21
Point d'ébullition (°C)	444.61
Couleur	Jaune pâle
Caractère métallique	Non-métal

Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques du Soufre [14]

La figure 1.1 présente le soufre dans son état solide.



Figure 1.1 *Le soufre* [15]

2.2.2 Le Sélénium (Se) :

Elément de numéro atomique $Z = 34$. Il se trouve sous la forme de métal argenté pour l'un des allotropes ou sous la forme d'une poudre rouge amorphe moins stable. Il brûle à l'air, n'est pas affecté par l'eau et se dissout dans l'acide nitrique concentré et en milieu alcalin. Il est utilisé dans les cellules photoélectriques, les photocopieuses, les panneaux solaires et dans les semi-conducteurs [16].

Le tableau 1.2 résume quelques propriétés physico-chimiques du Sélénium (Se).

Symbole chimique	Se
Numéro atomique	34
Groupe	16 (Chalcogènes)
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$
Masse atomique ($g \cdot mol^{-1}$)	78.971
Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	4.809
Etat physique (20 °C)	Solide
Point de fusion (°C)	220.8
Point d'ébullition (°C)	685
Couleur	Gris métallique
Caractère métallique	Semi-métal

Tableau 1.2 Propriétés physico-chimiques du Sélénium [14,17,18]

La figure 1.1 présente le sélénium dans son état solide.



Fig 1.2 Le Sélénium [19]

2.2.3 Le Tellure (Te) :

Le Tellure est un élément chimique de numéro atomique $Z = 52$. Il a été découvert par Franz Joseph Müller von Reichenstein à Sibiu (Roumanie) en 1783. Un élément extrêmement rare (1-5 ppb de la croûte terrestre). Il est utilisé dans les alliages pour renforcer les propriétés des catalyseurs et des composants électroniques. Il joue également un rôle essentiel en tant que semi-conducteur dans les cellules solaires [20].

Le tableau 1.3 résume quelques propriétés physico-chimiques du Tellure (Te).

Symbole chimique	Te
Numéro atomique	52
Groupe	16 (Chalcogènes)
Configuration électronique	[Kr] $4d^{10}5s^25p^4$
Masse atomique ($g \cdot mol^{-1}$)	127.60
Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	6.232
Etat physique (20 °C)	Solide
Point de fusion (°C)	449.51
Point d'ébullition (°C)	988
Couleur	Gris argenté
Caractère métallique	Semi-métal

Tableau 1.3 Propriétés physico-chimiques de Tellure [17]



Figure 1.3 Tellure pur (Te) (en lingot) [21]

2.3 L'Yttrium (Y):

L'yttrium de symbole Y et de numéro atomique 39, est un élément chimique appartenant au bloc d et à la cinquième colonne du tableau périodique. Découvert en 1794 par Johan Gadolin, Il fait partie des terres rares, aux côtés du scandium et des lanthanides. Ce métal blanc argenté réagit lentement avec l'eau et se dissout facilement dans les acides dilués. Il forme des oxydes et des hydroxydes stables et peut réagir avec les halogènes pour former des halogénures d'yttrium.

L'yttrium est rarement présent à l'état pur et n'a pas d'application en tant que métal. L'yttrium-aluminium-grenat (YAG) est un matériau utilisé dans les lasers, notamment en médecine, dans les domaines de la Dermatologie et l'Ophtalmologie, en raison de la haute précision qu'offrent les lasers YAG [22].



Figure 1.4 Métal d'yttrium [22]

Le tableau 1.4 présente un résumé de certaines propriétés physico-chimiques de l'Yttrium (Y).

Symbole chimique	Y
Numéro atomique	39
Groupe	3 (métaux de transition)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹ 5s ²
Masse atomique ($g \cdot mol^{-1}$)	88.906
Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	4.47
Etat physique (20 °C)	Solide
Point de fusion (°C)	1522
Point d'ébullition (°C)	3345
Couleur	Blanc argenté

Tableau 1.4 Propriétés physico-chimiques d'yttrium [17,23]

2.4 Structures cristallines des chalcogénures d'yttrium :

Les chalcogénures d'Yttrium se cristallisent dans deux phases possibles selon les conditions de pression et de température. La phase NaCl (B) est la phase la plus stable et avec l'augmentation de la pression ($\text{Pression} \geq \text{Pression de transition}$) les composés YS, YSe et YTe se trouvent dans une autre phase CsCl (B2).

2.4.1 La structure NaCl (rocksalt ou B1):

La structure de type NaCl est constituée de deux sous réseaux CFC décalés par la moitié du paramètre de maille $a/2$. Les atomes d'Yttrium sont disposés sur l'un des réseaux cubiques à faces centrées et les atomes de chalcogène X ($X = S, Se$ ou Te) sont situés sur l'autre sous réseaux.

Les positions atomiques dans la maille élémentaire sont $(0, 0, 0)$ pour l'atome d'Yttrium et $(0.5, 0.5, 0.5)$ pour l'atome chalcogène. La maille conventionnelle contient huit atomes et chaque atome est entouré par 4 atomes équidistants. Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin [24] de la structure NaCl est $Fm\bar{3}m$ (numéro 225).

La figure .1, montre la structure rocksalt (NaCl) des composés YX où Y est l'atome d'Yttrium et X représente l'atome chalcogène S, Se ou Te.

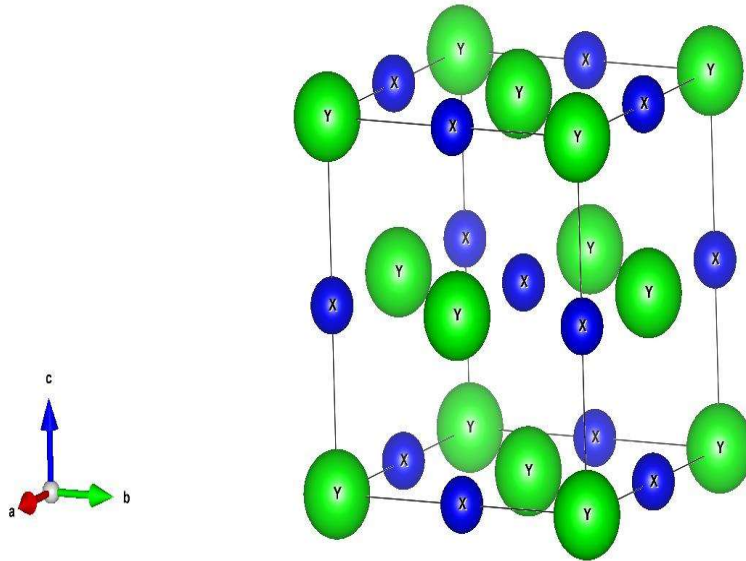


Figure 1.5 Structure cristalline du composé YX ($X=S, Se$ et Te) dans la structure $NaCl$ (B1)
(X remplace l'atome chalcogène S, Se ou Te)

La structure $NaCl$ représentée par la figure .1 a été générée à l'aide du programme VESTA [25].

2.4.2 La structure $CsCl$ (Chlorure de Césium ou B2) :

La structure de type $CsCl$ est une structure cubique simple dans laquelle on peut assimiler deux sous-réseaux cubiques simples interpénétrés. Un atome de chalcogène se situe au centre de chaque cube tandis que les atomes d'yttrium occupent les sommets. La figure 2 présente la maille élémentaire de la structure $CsCl$ qui contient deux atomes de types différents.

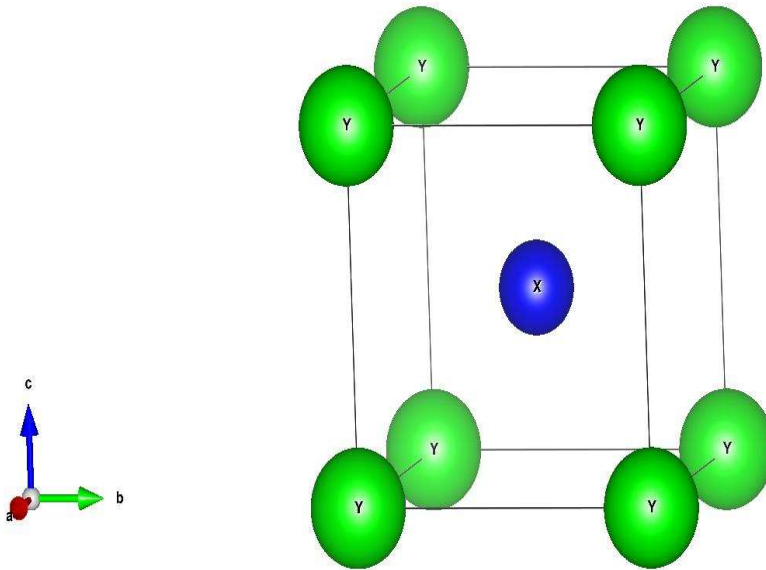


Figure 1.6 Structure cristalline du composé YX ($X=S, Se$ et Te) dans la phase CsCl (B2)

X remplace l'atome chalcogène S, Se ou Te

Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin [24] de cette structure est $Pm\bar{3}m$ (numéro 221).

3. Applications des Chalcogénures d'yttrium (YS, YSe et YTe) :

D'après notre recherche dans la littérature, peu d'informations sont disponibles sur les applications des chalcogénures d'yttrium. L'importance de ces matériaux réside dans leurs propriétés particulières telles que la supraconductivité à basses températures (moins de 2 K) [1], leur point de fusion élevé et leur dureté et leur stabilité mécanique. Ces caractéristiques en font des candidats prometteurs pour des applications variées, notamment dans les revêtements mécaniques, imagerie médicale et cryoélectronique [2].

4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté d'une manière générale les chalcogénures d'yttrium, en abordant les propriétés physico-chimiques de leurs éléments constitutifs, leurs phases cristallines possibles et leurs applications technologiques.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

1. Introduction :

Les codes de calcul ab initio ont été mis en service ces dernière décennies et devenus plus sophistiqués pour décrire plus précisément les différentes interactions dans la matière. Ces codes utilisent des méthodes du premiers principes, faisant intervenir des constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (théorie fonctionnelle de la densité) implantée dans ces codes est parmi les meilleures méthodes de calcul quantique de la structure de la matière. L'objectif principale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité de charge électronique [30].

2. L'équation de Schrödinger d'un système à N corps :

Tout système à N corps et particulièrement un système cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (les électrons) et lourds (les noyaux). L'état stationnaire des particules constituant le cristal (électrons et noyaux) est décrit par l'équation de Schrödinger [31].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où \hat{H} est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergies (les énergies cinétiques et potentielles). E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_\alpha}) \quad (2.2)$$

$r_i(i=1,2,\dots,N_e)$ représentent les coordonnées des électrons et $R_i(i=1,2,\dots,N_\alpha)$ sont les coordonnées des noyaux. N_e , N_α sont les nombres d'électrons et des noyaux du cristal respectivement.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment [27]:

a) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (2.3)$$

Avec :

m est la masse de l'électron

N_e est le nombre d'électrons

\hbar est la constante réduite de Planck.

b) L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) \quad (2.4)$$

Où :

M est la masse du noyau.

N_α est le nombre d'atomes du cristal.

c) L'énergie d'interaction coulombienne électronique (électron-électron) :

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{U}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

d) L'énergie d'interaction nucléaire (noyau-noyau) :

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.6)$$

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux d'indices α et β respectivement.

e) L'énergie d'interaction noyaux électrons :

$$\hat{U}_{eZ} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{U}_{i\alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.7)$$

L'équation de Schrödinger du système a pour expression :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2.8)$$

Cette équation implique $3(Z+1) N_\alpha$ variables, ce qui rend sa résolution pratiquement inenvisageable.

Par conséquent, des approximations sont indispensables pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger.

3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [28] repose sur le découplage du mouvement des noyaux et des électrons, justifiée par la différence significative des masses entre les deux : les noyaux étant bien plus lourds que les électrons. Ces derniers sont alors considérés comme évoluant dans l'état fondamental associé à la configuration nucléaire du système cristallin.

.La dynamique des noyaux n'est pas affecté par la position instantanée de chaque électron, mais plutôt l'effet moyen résultant du mouvement collectif des électrons.

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. Dans l'hypothèse où $T_z=0$ et $U_z=0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons. Cela permet de définir un nouveau Hamiltonien électronique, exprimé par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (2.9)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.10)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (2.11)$$

Dans cette équation comme dans l'approximation de Ψ_e , le R_α^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 Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, en raison de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est généralement couplée à l'approximation de Hartree [29].

4. L'approximation de Hartree :

Les simplifications résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (2.11). Cette dernière équation ne peut pas être résolue, à moins d'être réduite à une équation concernant une seule particule. Il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons tout en substituant un système d'électrons indépendant à un système d'électrons en interaction. Il est évident que cette énergie notée Ω_i est l'énergie potentielle de l'électron dans ce champs . Elle ne dépend que des coordonnées r_i de l'électron i , c'est-à-dire que l'on peut écrire $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (2.12)$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement.

En admettant que la valeur du champ Ω_i soit déjà déterminée, nous pouvons alors exprimer le Hamiltonien électronique sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \left[\sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} (\sum_{\alpha} U_{i\alpha}) \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \end{aligned} \quad (2.13)$$

Où : \hat{H}_i est l'Hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (2.14)$$

Puisque l'Hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit

de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est par conséquent égale

à la somme des énergies de tous les électrons [29].

$$\begin{cases} \Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \\ E_e = \sum_i E_i \end{cases} \quad (2.15)$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui d'un seul électron.

En écrivant l'équation de Schrödinger relative à la partie électronique de l'Hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes, l'équation (2.13), en tenant compte du fait que $\Omega_i(r_i)$ ne doit dépendre que des coordonnées de l'électron i , on obtient, après multiplication par Ψ_e^* et intégration par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega_i(r_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad (2.16)$$

Avec :

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad \text{et} \quad d\tau_e = d\tau_i d\tau_j \quad (2.17)$$

Nous trouvons que :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (2.18)$$

Le sens physique du terme $|\Psi_j(r_j)|^2$ est la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée r_j .

Le produit $|\Psi_j(r_j)|^2 e^2 d\tau_j$ est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point r_i , en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron j.

L'équation définissant les fonctions $\Psi_i(r_i)$ devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\int|\Psi_j(r_j)|^2\frac{e^2}{r_{ij}}d\tau_j\right]\Psi_i(r_i) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots)\Psi_i(r_i) = E_i\Psi_i(r_i) \quad (2.19)$$

Cette équation, dite équation de Hartree est une équation intégral-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par des approximations successives.

L'inconvénient principal de l'approximation de de Hartree est que cette dernière ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock [29,30].

5. L'approximation de Hartree-Fock :

Une combinaison convenable des fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater [31] :

$$\psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{N_e}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{N_e}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{N_e}) & \phi_2(x_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

Où : N_e : est le nombre d'électrons.

$\phi_i(x_i)$: est la fonction d'onde monoélectronique qui dépend des coordonnées spatiales et du

spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation, la i^{eme} colonne du déterminant représente le i^{eme} électron décrit par différentes spin-orbitales et la ligne d'ordre j représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer Ψ_e , nous trouvons l'expression de l'énergie:

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (2.21)$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant à l'équation de Hartree, et le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e = \frac{1}{2N_e!} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i) dx_i dx_j \quad (2.22)$$

Lorsque ($k=\ell$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque ($k \neq \ell$) nous obtenons l'énergie d'échange E_x .

$$E_H = \frac{1}{2N!} \sum_{kl} \int \frac{\phi_k^*(x_i) \phi_l^*(x_j) e^2 \phi_k(x_i) \phi_l(x_j)}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j$$

$$E_x = \frac{1}{2N_e!} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(x_i) \phi_l^*(x_j) e^2 \phi_k(x_j) \phi_l(x_i)}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j \quad (2.23)$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli [32]. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C'est pourquoi il faut résoudre le Hamiltonien monoélectronique de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante [33].

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
2. On résout d'une façon cohérente les équations mono-électroniques. Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{xc}(\mathbf{r})$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.

La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{xc}(\mathbf{r})$.

On répète la procédure jusqu'à obtenir un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui ne varient plus (valeurs stationnaires) .

3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes puis on ajuste la distribution spatiale des noyaux afin de minimiser cette énergie.

Cette méthode, bien que relativement lourde, n'en reste pas moins approximative. En effet, l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions bien plus étendu que celui décrit par un déterminant de Slater. Ainsi, avec cette fonction d'essai, on ne peut obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur un théorème fondamental selon lequel toutes les propriétés d'un système de particules en interaction sont entièrement déterminées par la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ de son état fondamental.

Il s'agit d'une théorie exacte : elle 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). En principe, cette approche donne accès aux 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.

6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire d'établir les fondements de la DFT. Ces fondements ont été formulés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [34] en 1964. Leur travail, sur lequel repose la théorie DFT, se résume en deux théorèmes fondamentaux.

6.1.1 Premier théorème :

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (2.24)$$

Où : T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons .

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$.

Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N_e du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Kohn montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c.-à-d. l'une semblant être l'image de l'autre.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

6.1.2 Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [34] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde (

$\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.25)$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N_e et un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.26)$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(r)]$ selon l'équation suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.27)$$

Dans laquelle $V_{ext}\rho(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F_{HX}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon, définie par :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (2.28)$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HX}[\rho(r)]$ permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnelle. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Khon ne donne aucune indication de la forme de $F_{HX}[\rho(r)]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Khon et Sham [35] présentent la seule solution de ce problème qui sont établies dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Khon.

6.2 Les équations de Khon et Sham :

Bien que les équations de Kohn et Sham fournissent le cadre théorique des calculs ab initio en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation V_{XC} demeure indéterminée.

L'approche de Kohn et Sham [35] permet de traiter le problème à N corps via des équations mono-électroniques similaires en structure à Hartree-Fock, mais incluant un potentiel d'échange-corrélation global. Kohn et Sham ont pensé qu'il était important d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme de l'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 que le système d'électrons en interaction.

Cette approche établit 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 d'électrons en interaction soumis au potentiel externe.

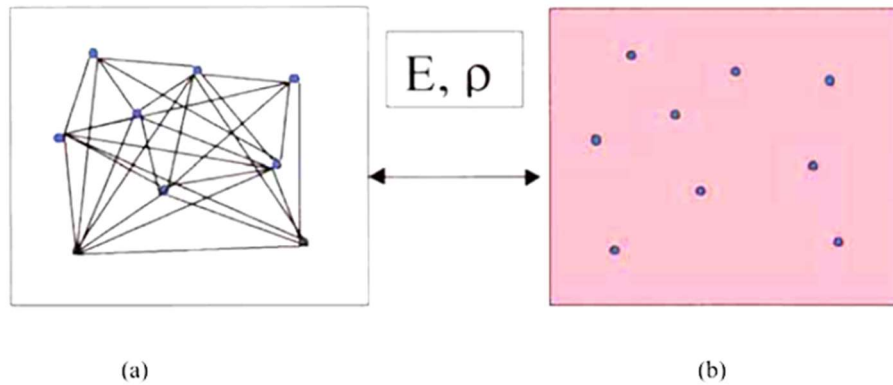


Figure 2.1: *Modèle d'électrons corrélés versus électrons indépendants à densité identique* [36]

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 :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.29)$$

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

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

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation, 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 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 $E_{xc}[\rho(r)]$.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.30)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (2.31)$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.32)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.33)$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible du terme échange-corrélation, ce qui reste à l'heure actuelle un véritable défi. 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 modélise la densité

comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c.-à-d. la densité évolue lentement dans l'espace. La LSDA étend l'approximation LDA en incluant les effets de la spin.

Les méthodes plus avancées comme la GGA vont plus loin en incluant non seulement la densité électronique, mais aussi ses variations spatiales (dérivées). Enfin, les approches Meta-GGA ou les fonctionnelles hybrides qui améliorent la GGA en intégrant l'énergie cinétique locale ou en combinant l'échange de Hartree-Fock avec des termes de la DFT.

6.2.1 Résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Où :

$\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} représentent les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

6.2.2 Le cycle auto-cohérent :

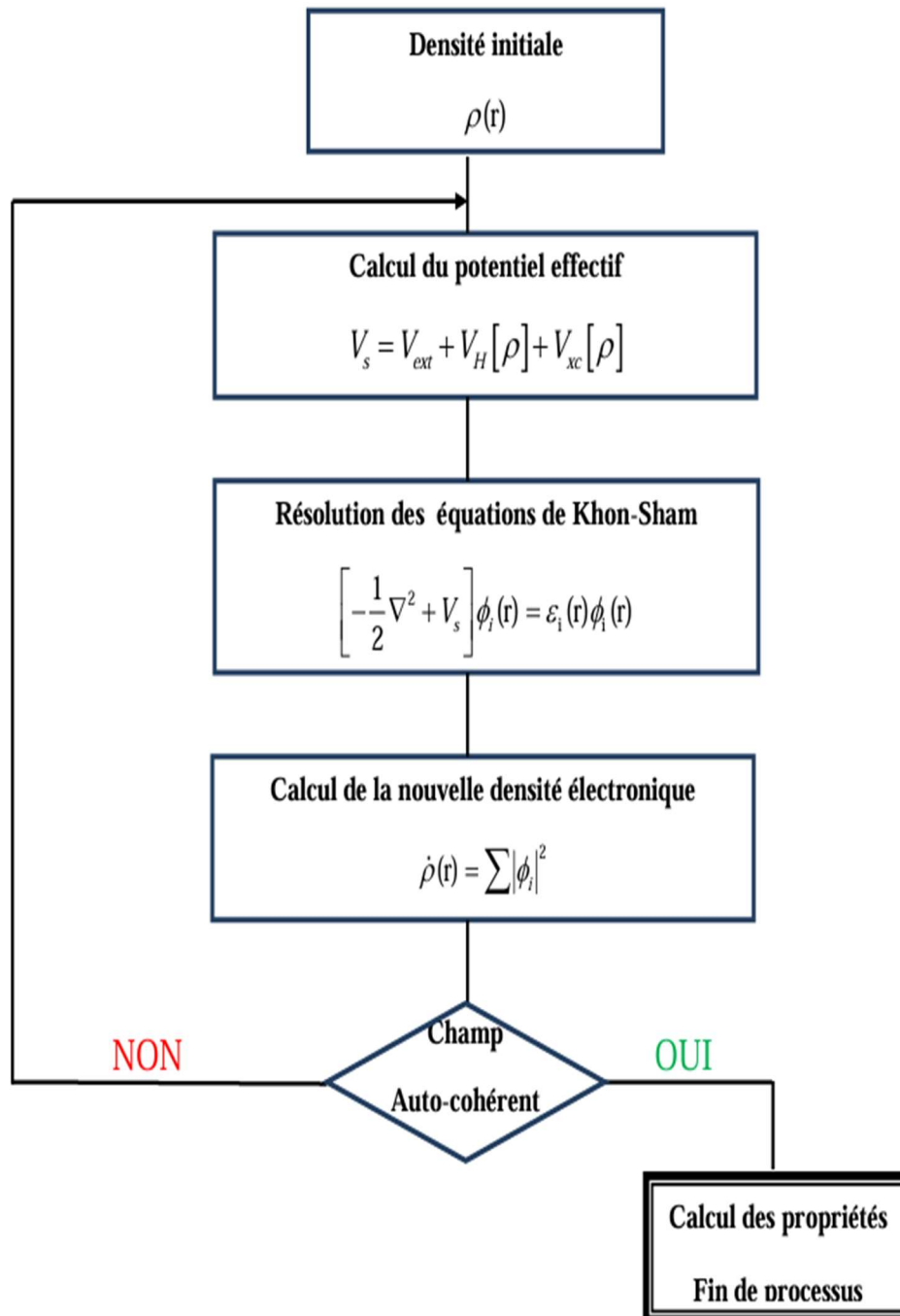


Figure 2.2: Schéma illustrant les étapes de la résolution de l'équation de Kohn et Sham [36]

La résolution des équations de Kohn et Sham repose sur un processus itératif auto-cohérent. , dont les principales étapes sont illustrées sur dans la figure 2.2

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer le potentiel effectif
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

6.3 Potentiel d'échange et de corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn Sham (KS) réside dans le terme d'échange corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile. Néanmoins, cette fonctionnelle peut faire l'objet d'approximations locales ou semi-locales de la densité. Dans ce cadre, l'énergie d'échange corrélation peut s'exprimer sous la forme suivante [9]:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho, r) d^3r \quad (2.35)$$

$E_{XC}(\rho, r)$ est l'énergie d'échange corrélation par électron au point r. Elle dépend de la densité $\rho(r)$ au voisinage du point r . Ces approximations ont attiré l'attention de la communauté scientifique et ont permis des avancées scientifiques. Dans ce qui suit, Nous allons présenter quelques définitions les plus couramment utilisées.

6.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de l'approximation LDA est de considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point [10].

L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctuant assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.36)$$

Où : $\varepsilon_{xc}^{ho}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante .

Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Il nous faut de présenter une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les électrons.

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ peut être considéré comme la somme des fonctionnelles d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (2.37)$$

Où :

$\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))$ et $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$ sont les fonctionnelles d'échange et de corrélation respectivement.

Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac peut être exprimé par l'équation:

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.38)$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut pas être exprimée d'une façon exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) a obtenu plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperly et Alder.

6.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel, la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$. C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA).

De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \varepsilon(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) \quad (2.39)$$

Les diverses variantes de l'approximation GGA diffèrent principalement par la forme choisie de la fonctionnelle $\varepsilon(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}))$. Parmi celles-ci, la forme la plus couramment utilisée pour la fonctionnelle d'échange-corrélation dans le cadre de l'approximation GGA est celle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) en 1996.

6.4 Avantages de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Parmi les avantages de la théorie de la DFT, on peut mentionner :

1. Bonne précision : Elle offre un bon compromis entre la précision et coût de calcul.
2. Efficacité : Elle permet de traiter des systèmes complexes et de grandes dimensions.
3. Grande flexibilité : Elle peut appliquée à une large gamme de systèmes .

6.5 Limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Parmi les limites de la théorie de la DFT, on peut citer :

1. La description du terme d'échange et de la corrélation n'est pas exacte.
2. Complexité du choix de la fonctionnelle : Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation influence fortement la fiabilité des résultats obtenus.

7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différentes approches proposées par les physiciens pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs corps. Notamment, les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock suivie par une présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Grâce à son efficacité démontrée dans la prédiction des propriétés des matériaux, cette méthode est aujourd'hui largement implémentée dans la plupart des codes de calcul ab initio.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Résultats et discussions

1. Introduction

Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé le code Quantum Espresso [37] pour calculer les propriétés structurales et électroniques des composés YS, YSe et YTe, tandis que pour les propriétés élastiques et thermodynamiques ont été calculées à l'aide du code Thermo_PW [38].

Après une brève présentation des codes utilisés, nous avons fait des tests de convergence sur l'énergie de coupure E_{cutwfc} et sur le nombre de points k qui interviennent dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Les paramètres structuraux des composés YX (X= S, Se et Te) tels que le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée ont été calculés moyennant l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Nous avons calculé également la pression de transition de phase des composés étudiés YX (X= S, Se et Te) en traçant les courbes de l'enthalpie en fonction de la pression.

Pour explorer la nature du matériau, nous avons calculé les structures de bande électroniques ainsi que les densités d'états des composés YX (X= S, Se et Te) dans la phase NaCl (B1) en utilisant l'approximation GGA-PBEsol [39].

A l'équilibre hydrostatique ($P= 0$ GPa), nous avons calculé les constantes élastiques, et quelques paramètres tels que le module de compressibilité B_0 , le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , rapport de Pugh $\frac{B_0}{G}$ dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [40] implémentée dans le code Thermo_PW.

La dépendance en température de quelques grandeurs thermodynamiques, telles que l'énergie vibrationnelle de Debye U_{ph} , l'énergie vibrationnelle libre F_{vib} , l'entropie S et la capacité calorifique C_V a été calculée dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique (QHA) [41] implémentée dans le code Thermo_PW. Nous avons également comparé l'évolution de l'énergie vibrationnelle de Debye U_{ph} , l'énergie vibrationnelle libre F_{vib} , l'entropie S et de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à celle du composé binaire YRh.

2. Description des codes utilisés

2.1 Quantum Espresso

Quantum Espresso est un code de calcul libre (open source) basé sur la théorie de la DFT, les ondes planes et les pseudopotentiels. Il est largement utilisé dans les domaines de la science des matériaux et de la chimie quantique pour simuler les propriétés des matériaux, telles que les propriétés mécaniques, électroniques, dynamiques, optiques, etc.

Quantum Espresso prend en charge plusieurs types de pseudopotentiels tels que les pseudopotentiels ultra-doux (USPP), les pseudopotentiels à norme conservée (NC) et les pseudopotentiels à onde augmentée (PAW). Le code Quantum Espresso nécessite généralement un fichier d'entrée (**scf.in**) ainsi que les pseudopotentiels. À l'aide du module **pw.x**, il est possible d'effectuer un calcul self-consistent pour obtenir un fichier de sortie (*scf.out*) qui contient plusieurs paramètres, tels que les forces sur les atomes, l'énergie totale, etc.

Le fichier d'entrée utilisé pour effectuer un calcul self-consistent peut-être générer manuellement ou bien à travers une interface graphique du programme 'pwgui' [42], comme le montre la figure 3.1

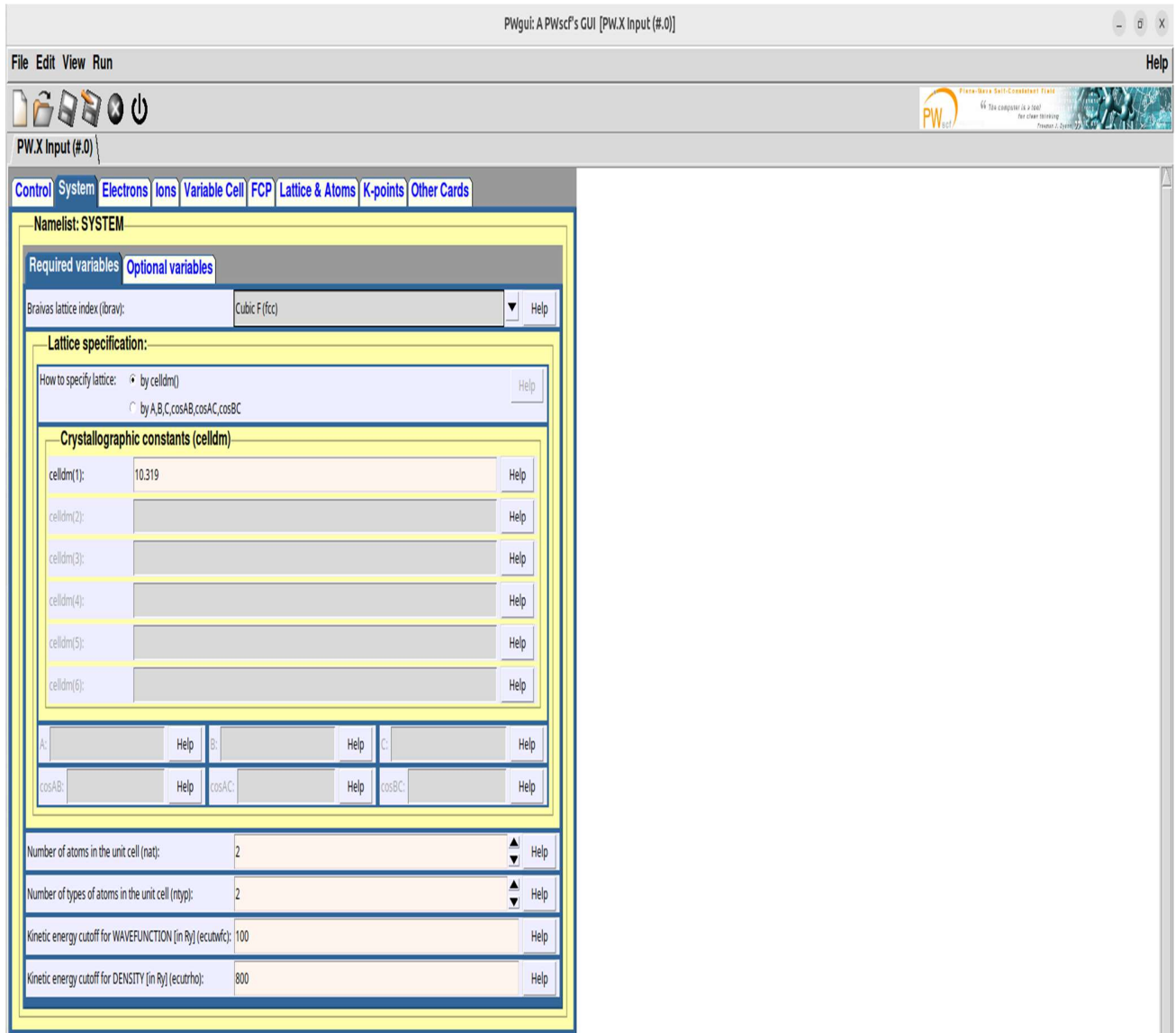


Figure 3.1 Interface graphique du programme *pwgui* [43]

La figure 3.2 présente un fichier d'entrée (*input file*) pour un calcul self consistent utilisé par le code Quantum ESPRESSO.

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  etot_conv_thr = 1.0000000000d-04
  forc_conv_thr = 1.0000000000d-05
  outdir = './out/'
  prefix = 'YS'
  pseudo_dir = '../..//pseudo/'
  tprnfor = .true.
  tstress = .true.
/

&SYSTEM
  ecutrho = 560
  ecutwfc = 70
  a = 5.461
 ibrav = 2
  nat = 2
  nosym = .false.
  ntyp = 2
  occupations='smearing',
  smearing='mp',
  degauss=0.02,
/

&ELECTRONS
  conv_thr = 1.00-10,
/

ATOMIC_SPECIES
Y 88.90585 Y.pbesol-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
S 32.065 S.pbesol-nl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Y 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
S 0.5000000000 0.5000000000 0.5000000000

K_POINTS {automatic}
8 8 8 0 0 0
```

Figure 3.2 Fichier d'entrée d'un calcul self consistent

Le fichier d'entrée (input) est formé de plusieurs blocs. Dans cet exemple, le fichier input est constitué de six blocs :

Bloc &Control :

Ce bloc contient les paramètres généraux de contrôle du calcul et le choix du type de calcul (scf, nscf, bands, ..etc)

Bloc &System :

Ce bloc définit les propriétés du système physique tels que le type de réseau (CFC, CS, Hexagonal, etc.) les paramètres de maille, le nombre d'atomes dans la maille, l'énergie de coupure, etc.

Bloc &Electrons :

Il contrôle les paramètres liés à la résolution des équations électroniques.

Bloc Atomic_species :

Ce bloc définit les pseudopotentiels pour chaque type d'atome.

Bloc Atomic_positions :

Ce bloc spécifie les positions des atomes dans la maille.

Bloc K_points :

Ce bloc définit la grille de points \mathbf{k} pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Dans le code Quantum-Espresso, un calcul auto-cohérent (self consistent) se fait d'une manière séquentielle ou parallèle en faisant appel à l'exécutable **pw.x** en tapant dans le terminal les commandes :

- **pw.x -inp scf.in> scf.out** (calcul séquentiel)
- **mpirun -np N pw.x -inp scf.in> scf.out** (calcul parallèle)

N dans la dernière ligne de commande représente le nombre de cœurs du processeur.

Du fichier de sortie, on peut extraire plusieurs paramètres tels que l'énergie totale, les forces atomiques, les positions atomiques (cas de relaxation), etc.

2.2 Thermo_PW

Thermo_PW [38] est un programme pilote écrit en Fortran destiné pour calculer les propriétés des matériaux cristallins en s'appuyant sur les routines du code Quantum Espresso. Il dispose des outils de pré-traitement (pre-processing) pour simplifier les informations fournies par l'utilisateur et des outils de post-traitement (post-processing) permettant de générer les courbes des grandeurs physiques calculées.

Le code Thermo_PW peut calculer pas mal de grandeurs physiques à titre d'exemples :

- Les constantes élastiques C_{ij} des systèmes cubiques à l'équilibre.
- Les constantes élastiques en fonction de la température.
- La structure de bande électronique à une structure géométrique donnée.
- L'énergie vibrationnelle, l'énergie libre, l'entropie, la capacité calorifique à volume constant.
- Les phonons : fréquences de vibration au minimum de l'énergie totale.
- La capacité calorifique en fonction de la température (seulement pour les métaux).

3. Détails de calcul

Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code Quantum Espresso [37] et Thermo_PW [38]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été estimé selon deux approximations : l'approximation du gradient généralisée révisée pour les solides GGA-PBEsol [39] et l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisé par Perdew et Zunger [43].

Avant de calculer les différentes grandeurs physiques liées aux différentes propriétés des composés binaires YS, YSe et YTe, nous avons effectué des tests de convergence sur les deux paramètres : énergie de coupure E_{cutwfc} et le nombre de points k (dans la première zone de Brillouin).

3.1 Tests de convergence

3.1.1 Energie de coupure E_{cutwfc} :

On donne à chaque fois une valeur à l'énergie de coupure puis on calcul l'énergie totale E_{tot} pour chaque composé (YS, YSe et YTe). La convergence sur le cutoff d'énergie est atteinte lorsque la variation de l'énergie totale est de l'ordre de 10^{-4} Rydberg.

La figure 3.3 présente la variation de l'énergie totale E_{tot} en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} des composés YS, YSe et YTe dans la phase NaCl (B1).

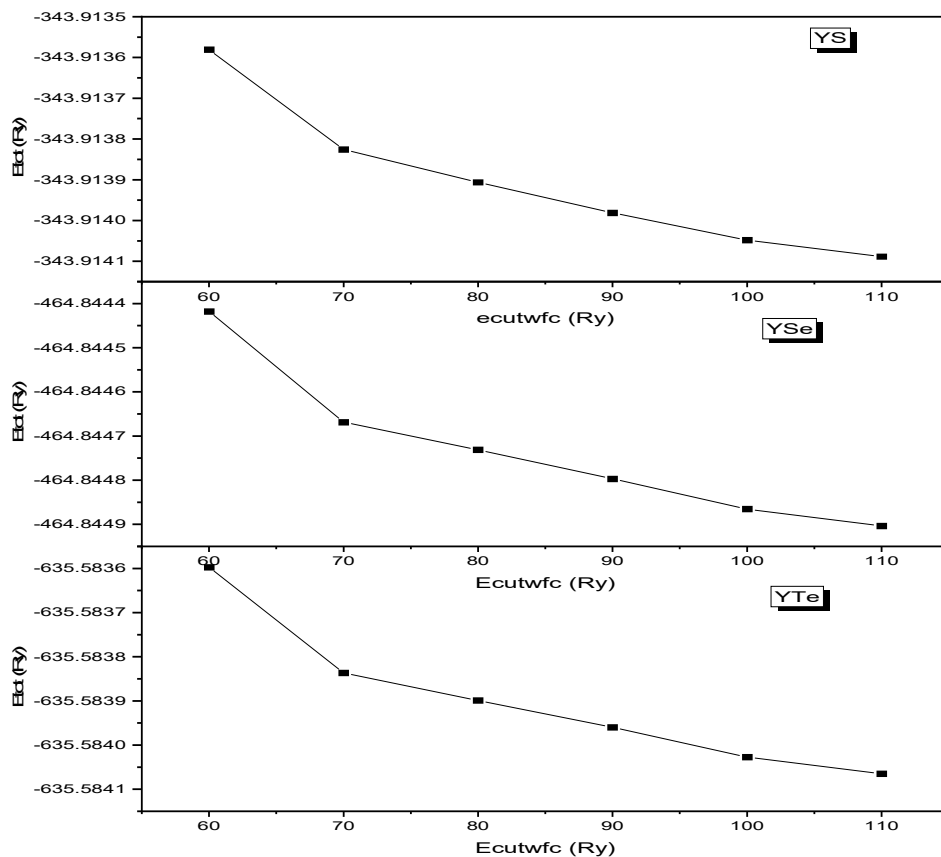


Figure 3.3 Variation de l'énergie totale des composés YS, YSe et YTe (phase NaCl) en fonction de l'énergie de coupure en utilisant l'approximation GGA

D'après les courbes de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (Ecutwfc), on constate que la meilleure valeur qui assure une convergence de l'énergie de l'ordre de 10^{-4} Ry correspond à 100 Rydberg pour les trois composés.

3.1.2 K_points :

Pour faire un test de convergence sur le nombre de points k, on fixe le cutoff d'énergie à 100 Ry puis on varie le nombre de points k utilisé dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

La figure 3.4 nous montre la variation de l'énergie totale de chaque composé YS, YSe et YTe en fonction du nombre de points k.

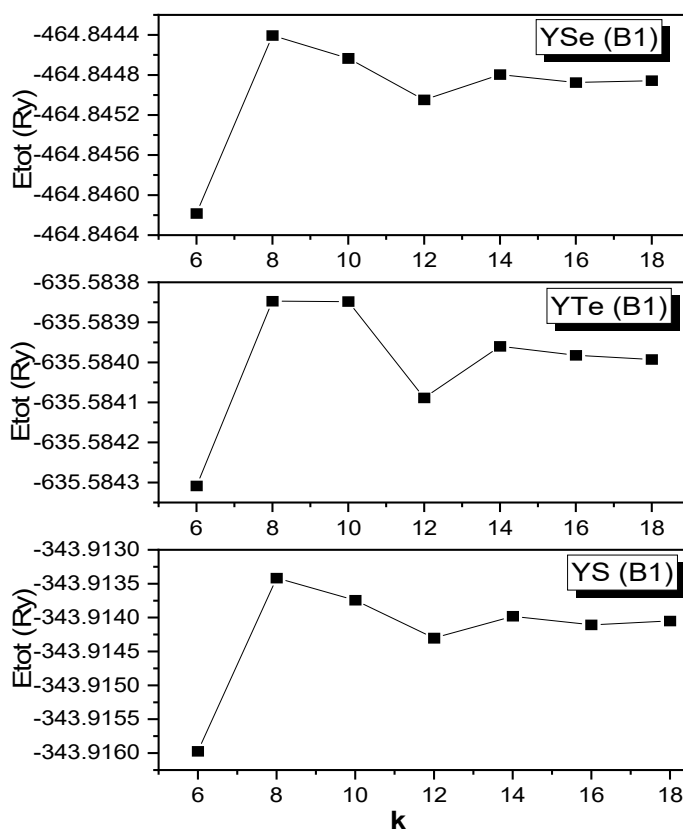


Figure 3.4 Variation de l'énergie totale des composés YS, YSe et YTe (phase NaCl) en fonction du nombre de points k

Un maillage de points k ($k_1 \times k_2 \times k_3$) où $k_1 = k_2 = k_3 = k$ assurant la convergence de l'énergie totale, correspond à une grille de $14 \times 14 \times 14$ pour les trois composés YS, YSe et YTe.

4. Propriétés structurales des composés YX (X=S, Se et Te)

4.1 Paramètre de maille et équation d'état (EOS)

Après avoir fixé les énergies de coupure E_{cutwfc} ainsi que le nombre de points k , nous avons procédé au calcul de l'énergie totale des composés YX (X= S, Se et Te) en fonction du volume dans les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2). La figure 3.4 montre de la variation de l'énergie totale des composés YX (X= S, Se et Te) en fonction du volume dans la phase NaCl (B1), en utilisant l'approximation GGA (fonctionnelle PBEsol).

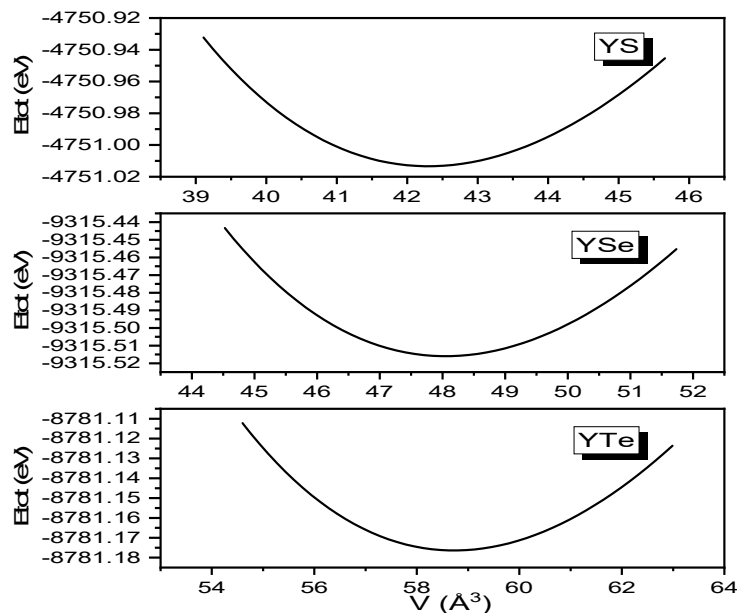


Figure 3.5 Variation de l'énergie totale des composés YS, YSe et YTe en fonction du volume dans la phase NaCl (B1) en utilisant l'approximation GGA

Pour avoir le volume à l'équilibre (ou paramètre de maille a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée pour chaque composé YS, YSe et YTe, on fait un traçage des courbes énergie-volume à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan du troisième ordre [44,45] selon l'équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ B'_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (3.1)$$

Où :

E_0 : est l'énergie de l'état fondamental du système au volume d'équilibre

B_0 : est le module de compressibilité

B'_0 : est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

Le tableau 3.1 résume les paramètres de maille a_0 (en Å), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 des composés YX (X= S, Se et Te) dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2), calculés dans le cadre des approximations GGA-PBEsol et LDA (PZ). Ces résultats sont comparés avec d'autres données expérimentales [1,3] et théoriques [5,46].

Composé			a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	
<u>YS (B1)</u>	Présent.	GGA-PBEsol	5.461	103.2	4.36	
		LDA	5.422	110.3	4.34	
	Exp.		5.492 ^a , 5.489 ^b	93 ^b	4.0 ^b	
		Autres.		5.536 ^c	92.41 ^c	5.08 ^c
				5.539 ^d	95.86 ^d	3.81 ^d
<u>YS (B2)</u>	Présent.	GGA-PBEsol	3.360	100.5	4.28	
		LDA	3.334	107.9	4.32	
	Exp.		-	-	-	
		Autres.		3.413 ^d	98.52 ^d	3.89 ^d
<u>YSe (B1)</u>	Présent.	GGA-PBEsol	5.772	78.5	4.46	
		LDA	5.646	93.5	4.42	
	Exp.		5.711 ^a , 5.701 ^b	82 ^b	4.0 ^b	
		Autres.		5.768 ^c ,	75.0 ^c	4.304 ^c
				5.783 ^d	76.98 ^d	4.04 ^d
<u>YSe (B2)</u>	Présent.	GGA-PBEsol	3.500	87.1	4.32	
		LDA	3.466	94.3	4.40	
	Exp.		-	-	-	
		Autres.		3.556 ^d	78.00 ^d	3.86 ^d
<u>YTe (B1)</u>	Présent.	GGA-PBEsol	6.170	62.0	4.37	
		LDA	6.031	73.6	4.36	
	Exp.		6.093 ^a , 6.103 ^b	67 ^b	4.0 ^b	
		Autres.		6.009 ^c	65.69 ^c	4.3 ^c
				6.18 ^d	61.26 ^d	3.94 ^d
<u>YTe (B2)</u>	Présent.	GGA-PBEsol	3.729	71.4	4.28	
		LDA	3.696	76.6	4.29	
	Exp.		-	-	-	
		Autres.		3.788 ^d	64.22 ^d	3.85 ^d

Tableau 3.1 Paramètres structuraux (paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) des composés YS, YSe et YTe dans les phases B1 et B2 calculés dans le cadre des approximations LDA et GGA-PBEsol et comparés avec les autres données expérimentales et théoriques

^a[1], ^b[3], ^c[46], ^d[5]

D'après le tableau 3.1, on constate que nos valeurs des constantes de maille des composés YS, YSe et YTe dans les deux phases B1 et B2 calculées pour les phases B1 et B2 dans le cadre des approximations GGA et LDA, sont en bon accord avec les données de la littérature, qu'elles soient obtenues expérimentalement [1,3,46] ou théoriquement [5, 46].

En comparant les modules de compressibilité B_0 de nos composés YX (X=S, Se et Te) dans les deux phases B1 et B2, on remarque que les valeurs de B_0 calculé avec la méthode GGA sont inférieures par rapport à ceux calculés avec la méthode LDA. Ceci est normale, car la méthode GGA surestime le paramètre de maille et comme le module de compressibilité est inversement proportionnel avec le paramètre de maille, le module de compressibilité calculé par la GGA-PBEsol sera sous-estimé contrairement à la méthode LDA qui surestime le module de compressibilité.

Dans la littérature, on a remarqué l'absence de données expérimentales sur le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' des composés YS, YSe et YTe dans la phase B2.

4.2 Effet de la pression et transition de phase

La pression est un facteur important dans l'étude des propriétés des matériaux car elle peut changer l'arrangement des atomes dans les matériaux et donc les phases cristallines des matériaux.

Dans les conditions normales de pression et de température, les chalcogénures d'Yttrium YX (X= S, Se et Te) se cristallisent dans la phase NaCl(B1) et sous pression, ils adoptent la phase CsCl (B2) [3,5]. Afin de calculer la pression de transition P_t pour chaque composé, nous avons calculé l'enthalpie H de chaque composé en fonction de la pression dans les deux phases, NaCl (B1) et CsCl (B2). A $T = 0K$, l'énergie libre de Gibbs est égale à l'enthalpie $G = H - TS = E + PV$ où H est l'enthalpie et S représente l'entropie

La pression de transition correspond au point où les enthalpies du composé dans les deux phases sont égales.

Les figures 3.5, 3.6 et 3.7 montrent les variations des enthalpies des composés YS, YSe et YTe en fonction de la pression dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2), calculées dans le cadre de l'approximation GGA.

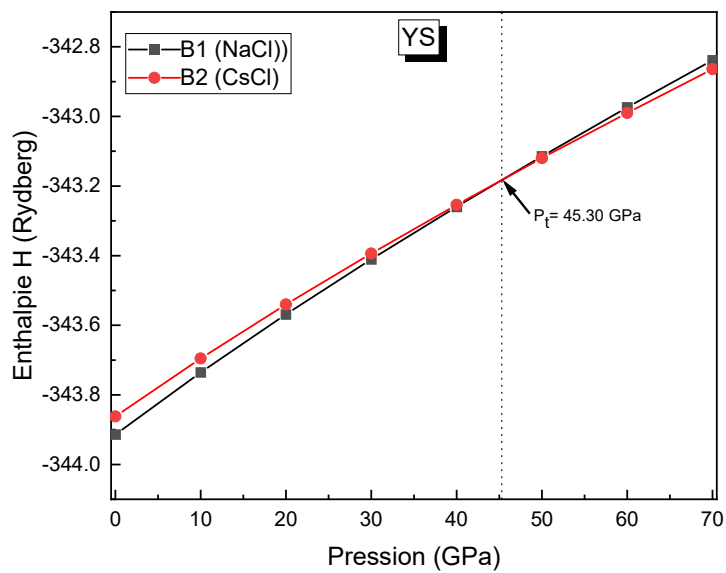


Figure 3.6 Variation de l'enthalpie du composé YS en fonction de la pression en utilisant l'approche GGA-PBEsol

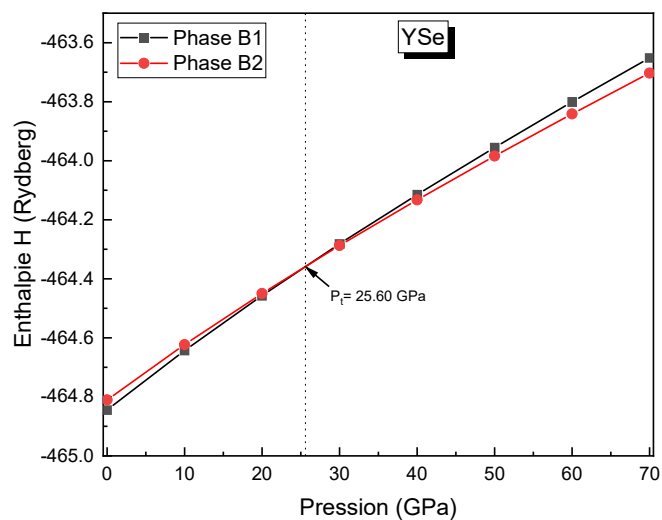


Figure 3.7 Variation de l'enthalpie du composé YSe en fonction de la pression en utilisant l'approche GGA-PBEsol

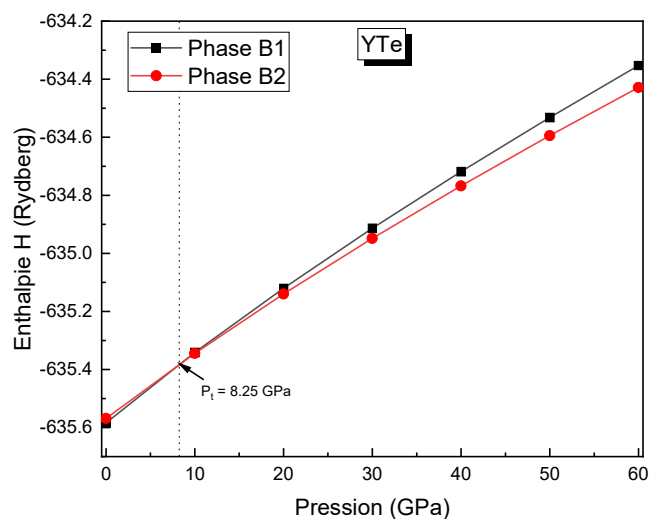


Figure 3.8 Variation de l'enthalpie du composé YTe en fonction de la pression en utilisant l'approche GGA (PBEsol)

A partir des figures 3.5, 3.6 et 3.7, les composés YS, YSe et YTe subissent une transition de phase ($B_1 \rightarrow B_2$) pour des pressions de 45.30 GPa, 25.6 GPa et 8.25 GPa respectivement.

Le tableau 2 résume nos valeurs de la pression de transition des composés YS, YSe et YTe calculés dans le cadre des approximations GGA et LDA et comparés avec les données de la littérature.

	Approximation	YS	YSe	YTe
Présent travail	GGA	45.30	25.6	8.25
	LDA	43.73	27.10	9.70
Exp.				
Autres		49.45 ^a	28.44 ^a	11.22 ^a
		53 ^b	36 ^b	14 ^b
		52 ^c	33 ^c	13.5 ^c

Tableau 3.2 Pressions de transition P_t (en GPa) des composés YS, YSe et YTe calculées et comparées avec les autres données expérimentales et théoriques

^a[5], ^b[3], ^c[7]

On constate du tableau 3.2, que les valeurs de la pression de transition calculées par la méthode GGA sont inférieures par rapport à celles calculées théoriquement par Seddik et al [5] avec un écart de 9 %. Les valeurs de la pression de transition calculées par la méthode LDA ou GGA sont également inférieures par rapport aux valeurs calculées théoriquement par G. Vaitheeswaran et al [3].

On remarque également que les valeurs de la pression de transition calculées par la LDA sont supérieures à celles calculées par la GGA (pour les composés YSe et YTe) cela s'explique par le fait que la LDA donne de faibles volumes d'équilibre.

On constate aussi que la pression de transition diminue lorsque l'on passe du composé YS (atome chalcogène : S), vers YSe (atome chalcogène : Se), puis à YTe (atome chalcogène : Te). Cette tendance est liée à la masse de l'atome chalcogène, où la pression de transition est plus faible pour le composé YTe. En effet, l'atome de Tellure possède une masse et une taille plus grandes que celles des atomes de soufre et de sélénium ($m(\text{Te}) > m(\text{Se}) > m(\text{S})$).

5. Propriétés électroniques des composés YX (X=S, Se et Te)

5.1 Structure de bandes

La structure de bande représente les niveaux d'énergie dans un solide selon les différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. De la structure de bande électronique on peut savoir si le matériau est un semi-conducteur, métal, semi métal ou isolant.

Nous avons calculé les structures de bandes électroniques des composés YS, YSe et YTe dans leur phase la plus stable (B1) aux volumes d'équilibre. Le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé dans le cadre de l'approximation GGA. L'énergie de coupure a été fixée à 100 Rydberg, et le maillage des points k dans la zone de Brillouin est de $14 \times 14 \times 14$, selon le schéma de Monkhorst-Pack [47].

La figure 3.8 présente les structures de bandes des composés YX (X= S, Se et Te) dans la phase NaCl (B1).

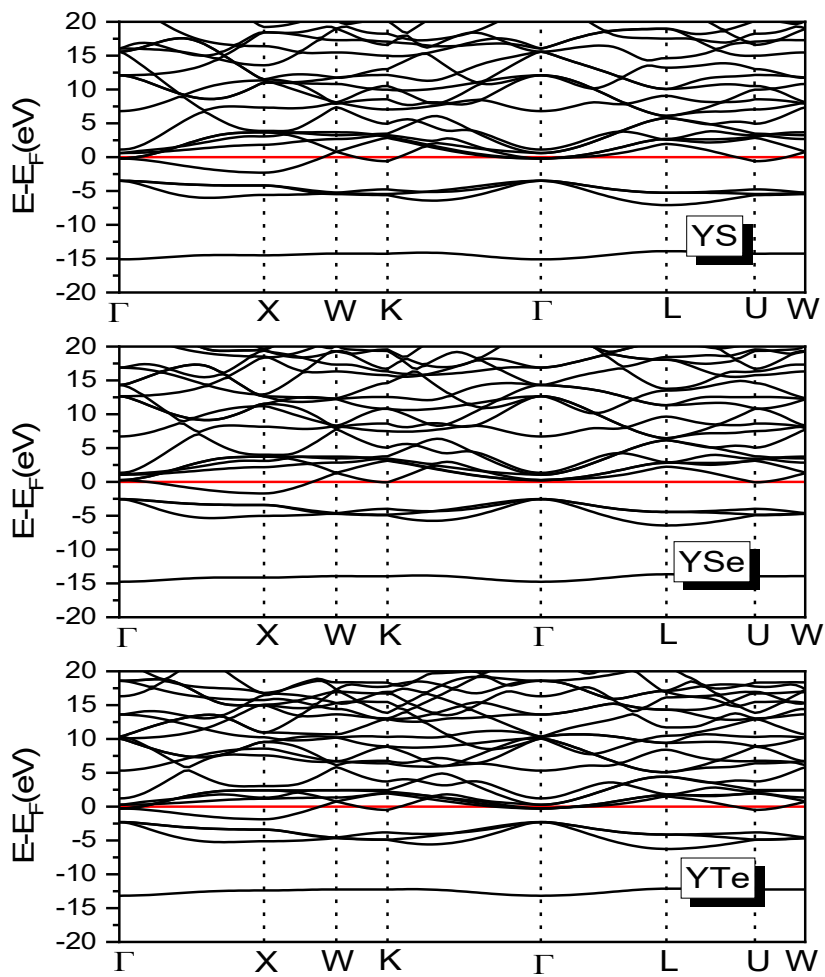


Figure 3.9 Structure de bande électronique des composés YS, YSe et YTe dans la phase B1

Les structures de bandes se ressemblent dans la forme générale, avec de petites différences dans les détails.

On remarque que la bande de valence (BV) chevauche avec la bande de conduction (BC) pour chaque matériau (pas de gap) ce qui révèle la nature métallique de ces trois matériaux.

5.2 Densité d'état totale (DOS) et densité d'état partielle (PDOS)

Pour avoir une idée sur l'origine des orbitales qui contribuent aux bandes d'énergie et pour mieux comprendre la structure électronique de nos composés, nous avons calculé la densité d'état totale (DOS) et les densités d'état projetées (PDOS) des composés YS, YSe et YTe dans la phase B1.

Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 présentent les densités d'états totales et partielles des composés YS, YSe et YTe dans la phase B1.

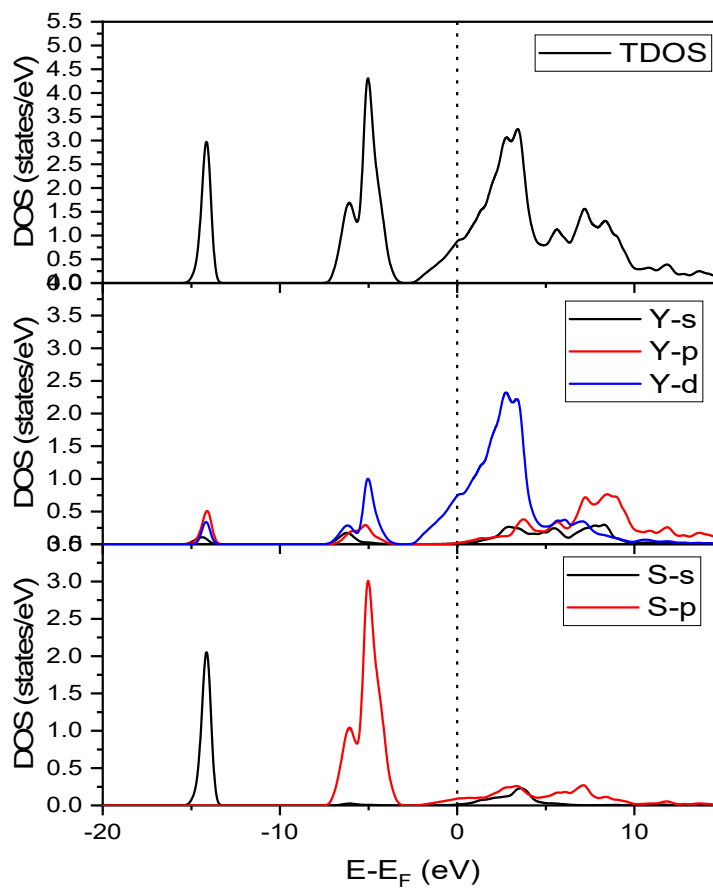


Figure 3.10 Densités d'état partielle et totale du composé YS dans la phase B1

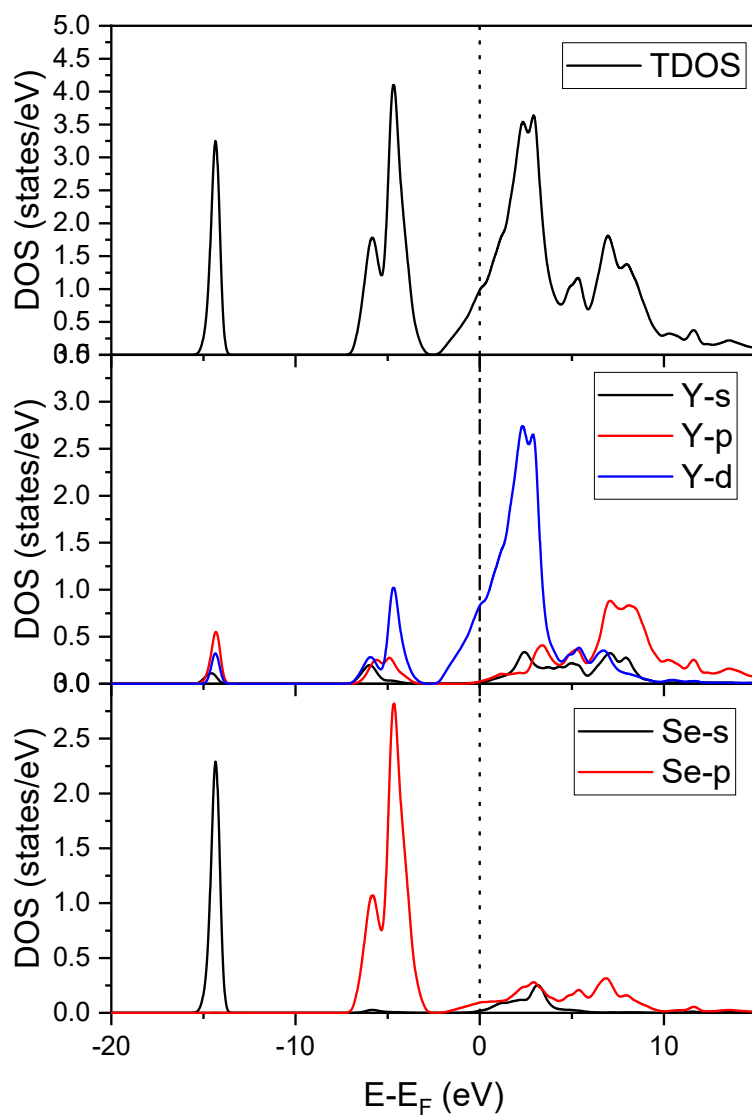


Figure 3.11 Densités d'état partielle et totale du composé YSe dans la phase B1

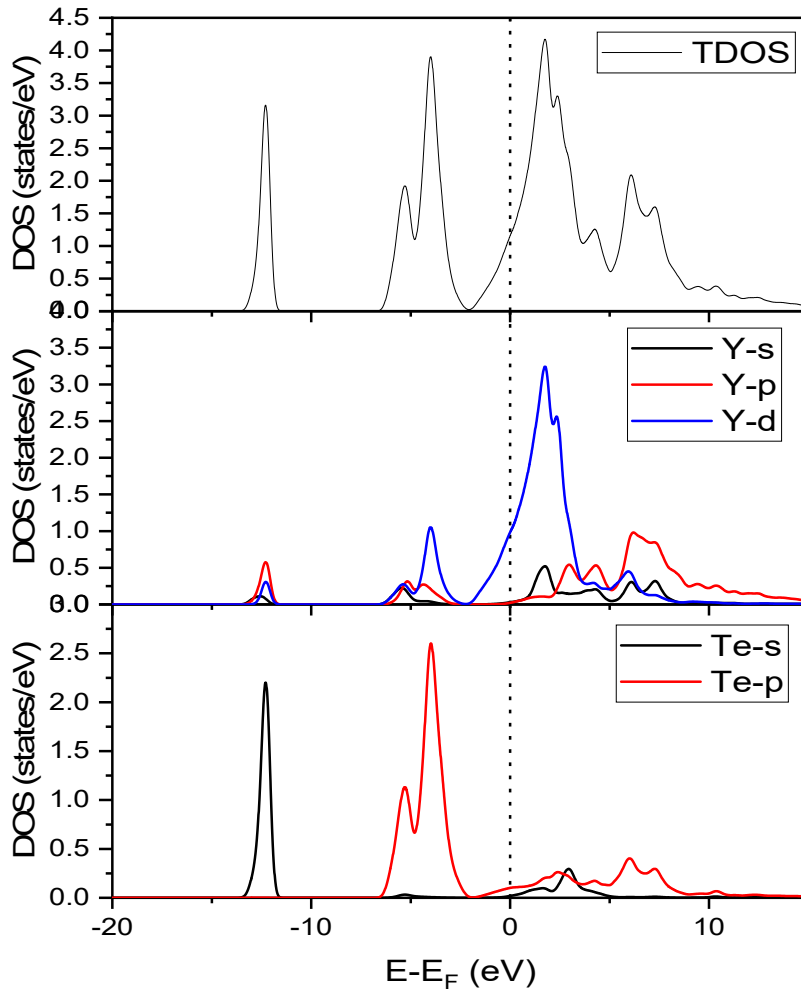


Figure 3.12 Densités d'état partielle et totale du composé YTe dans la phase B1

L'analyse des courbes de la densité d'états DOS et de la densité projetée (PDOS) des composés YS, YSe et YTe nous permet de faire les remarques suivantes :

Les courbes de la densité d'état (DOS) des composé YS, YSe et YTe présentent des similitudes dans la forme générale avec des différences au niveau des détails, telles que les positions des pics et leurs amplitudes.

Pour chaque figure, on peut diviser la gamme d'énergie en quatre régions :

Première région : [-20 eV, -10 eV]

Cette zone est dominée par la contribution des états s de l'atome chalcogène (S, Se et Te).

Deuxième région : [-10 eV, 0 eV]

La contribution dominante provient des états p de l'atome chalcogène (S, Se et Te) avec une contribution minoritaire des états d de l'atome d'yttrium.

Troisième région [0 eV, 5eV] :

Les états *d* de l'atome d'yttrium sont les plus dominants dans cette région.

Quatrième région [5V, 15 eV] :

Dans cette région, la densité d'état est particulièrement dominée par la contribution des états p de l'atome d'yttrium.

De plus, la densité d'états au niveau de Fermi n'est pas nulle, confirmant ainsi la nature métallique des composés YX (X= S, Se et Te), en accord avec les résultats obtenus par la structure de bande.

6. Propriétés élastiques et critères de stabilité ($T = 0K, P = 0 GPa$)

Les constantes élastiques d'un cristal fournissent 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, de flexion, etc.

Les constantes élastiques établissent une relation entre la contrainte appliquée et la déformation du cristal conformément à la loi de Hooke (en notation matricielle) [48] :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (3.2)$$

Avec :

σ_i : tenseur de la contrainte

ε_j : tenseur de la déformation

C_{ij} : tenseur de rigidité

Pour un cristal cubique, le nombre des constantes élastiques est réduit à trois constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} et le tenseur de rigidité s'écrit ainsi :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Pour les systèmes cubiques et dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [49], le module de compressibilité B_0 et le module de cisaillement G se calculent à partir des constantes élastiques selon les équations suivantes :

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3.4)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (3.5)$$

Où :

G_V : Module de cisaillement de Voigt défini par l'équation :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3.6)$$

G_R : Module de cisaillement de Reuss défini par :

$$G_R = 15 \left(\frac{12}{C_{11} - C_{12}} + 9/C_{44} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

En outre, pour les matériaux polycristallins, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν se calculent selon les équations :

$$E = \frac{9GB_0}{3B_0 + G} \quad (3.8)$$

$$\nu = \frac{3B_0 - 2G}{6B_0 + 2G} \quad (3.9)$$

Nos calculs ont été effectués à l'aide du code Thermo_PW avec une énergie de coupure E_{cutwfc} égale à 100 Rydberg et un maillage de points k égal à $14 \times 14 \times 14$ pour les trois composés YS, YSe et YTe. Les fonctionnelles employées pour l'énergie d'échange et de corrélation sont celles de Perdew-Burke-Erznhof révisée pour les solides PBE-Sol dans le cadre de la GGA et celles de Perdew-Zunger (PZ) pour la LDA.

Nous avons calculé les constantes élastiques ainsi que les autres paramètres élastiques tels que le module de compressibilité B_0 , module de Young E , module de cisaillement G , coefficient de Poisson et rapport de Pugh ($\frac{B_0}{G}$) des composés YS, YSe et YTe dans la phase la plus stable NaCl (B1) et à l'équilibre hydrostatique ($P = 0 \text{ GPa}$).

Le tableau 3.3, reporte les paramètres élastiques évoqués plus-haut des composés YS, YSe et YTe dans la phase NaCl (B1), comparés avec les données de la littérature.

Matériau		$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$	$B_0(GPa)$	$E(GPa)$	$G(GPa)$	$\nu(GPa)$	$\frac{B_0}{G}$
YS (B1)	GGA	259.15	25.56	22.56	103.43	120.81	46.78	0.291	2.211
	LDA	279.39	25.73	23.48	110.28	128.58	49.83	0.290	2.213
	Exp.	250 ^a	20 ^a	30 ^a	93 ^c	-	-	-	-
	Autres	232.79 ^b	27.39 ^b	98.66 ^b	95.86 ^b	223.02 ^b	100.26 ^b	0.112 ^b	-
		284.7 ^c	12.1 ^c	21.6 ^c	69.8 ^d	197.48 ^d	85.52 ^d	0.154 ^d	-
YSe (B1)	GGA	220.82	20.38	13.39	87.19	89.48	34.31	0.304	2.541
	LDA	238.70	21.61	14.65	93.97	97.22	37.31	0.303	2.518
	Exp.	-	-	-	82 ^c	-	-	-	-
	Autres	193.89 ^b	18.52 ^b	82.69 ^b	76.98 ^b	185.8 ^b	84.65 ^b	0.097 ^b	-
		239.1 ^c	9.6 ^c	11.2 ^c	62.67 ^d	78.28 ^d	169.93 ^d	74.65 ^d	0.138 ^d
YTe (B1)	GGA	178.12	14.32	7.62	68.92	64.40	24.65	0.306	2.796
	LDA	191.11	15.34	8.27	73.93	69.35	26.54	0.306	2.785
	Exp.	-	-	-	67 ^c	-	-	-	-
	Autres	157.02 ^b	13.37 ^b	69.68 ^b	61.26 ^b	152.91 ^b	70.53 ^b	0.084 ^b	-
		198.9 ^c	2.0 ^c	4.2 ^c	51.73 ^d	62.70 ^d	140.78 ^d	62.45 ^d	0.125 ^d

Tableau 3.3 Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , module de compressibilité B_0 , module de Young E , module de cisaillement G , coefficient de Poisson ν et rapport de Pugh ($\frac{B_0}{G}$) des composés YS, YSe et YTe dans la phase B1 calculés dans le cadre des approximations LDA et GGA(PBEsol) et comparés avec les autres données expérimentales et théoriques

^a[50], ^b[5], ^c[3], ^d[7]

D'après le tableau 3.3, on remarque un bon accord entre les constantes élastiques C_{11} et C_{12} des composés étudiés et celles disponibles dans la littérature [5,7,50]. Nos valeurs de la constante C_{44} sont en très bon accord avec celles calculées théoriquement par G. Vaitheeswaran et al. [3] comparativement avec celles calculées théoriquement par T. Seddik et al [5] et P. Bhardwaj et al [7].

Le module de Young E est parmi les paramètres physiques qui indiquent la dureté d'un matériau. Une valeur élevée du module de Young indique une rigidité élevée du matériau. D'après le tableau 3.3, on constate que le matériau YS est le plus dure comparativement avec les matériaux YSe et YTe comme son module de Young E est le plus grand.

Le coefficient de Poisson défini par l'équation (3.9), indique comment l'étirement ou la compression d'un matériau solide dans une direction entraîne la compression ou l'étirement dans l'autre direction.

Les valeurs du coefficient de Poisson calculées par la GGA et la LDA sont supérieures par rapport à celles calculées par T. Seddik et al [5] et P. Bhardwaj et al [7]. L'écart peut être expliqué par la différence entre les méthodes de calcul utilisées.

Les valeurs du rapport de Pugh ($\frac{B_0}{G}$) pour les composés YS, YSe et YTe dans la phase NaCl (B1) sont supérieures à **1,75**, ce qui indique que ces composés sont de nature ductile.

Pour un système cubique, les critères de Max Born [48,51] de la stabilité mécanique sont :

$$C_{11} > 0 \quad (3.10)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.11)$$

$$C_{44} > 0 \quad (3.12)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (3.13)$$

D'après les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} citées dans le tableau 3.3 et les équations de la stabilité mécanique (3.10-3.13), les composés YS, YSe et YTe sont mécaniquement stable.

7. Propriétés thermodynamiques des composés YX (X=S, Se et Te)

Plusieurs grandeurs thermodynamiques des composés YX (X= S, Se et Te) telles que l'énergie vibrationnelle de Debye, l'énergie libre, l'entropie S et la capacité calorifique C_V , ont été calculées à l'aide du code Thermo_PW, dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique (QHA) [41]. Ces calculs ont été effectués dans un intervalle de température variant de 0 K à 800 K. Le terme d'échange et de corrélation a été estimé en utilisant les fonctionnelles GGA-PBEsol.

7.1 L'énergie vibrationnelle de Debye et l'énergie libre

La figure 3.13 montre l'évolution de l'énergie vibrationnelle et de l'énergie vibrationnelle libre des composés YS, YSe et YTe dans leur phase la plus stable (NaCl).

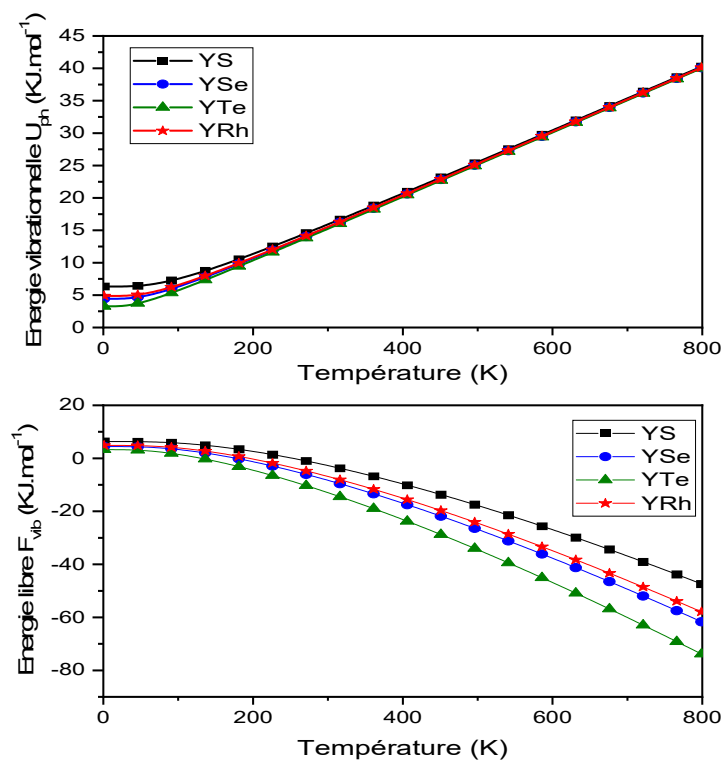


Figure 3.13 Variations de l'énergie vibrationnelle et de l'énergie libre en fonction de la température des composés YS, YSe et YTe et comparé avec celles du composé YRh [14]

D'après la figure 3.13, l'énergie vibrationnelle de Debye U_{ph} augmente avec la croissance de la température alors que l'énergie libre F_{vib} diminue avec l'augmentation de la température pour les trois composés YS, YSe et YTe.

Comme l'énergie vibrationnelle de Debye est l'énergie interne associée aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin, l'augmentation de la température fait augmenter l'énergie vibrationnelle de Debye, tandis que l'énergie libre de vibration F_{vib} définie par l'équation $F_{vib} = U_{ph} - TS$ décroît avec l'augmentation de la température car l'entropie augmente significativement avec la croissance de la température (Figure 3.13).

7.2 L'entropie S et la capacité calorifique à volume constant C_V :

L'entropie S est une grandeur physique qui mesure le degré de désordre d'un système physique.

La figure 3.14 montre la dépendance en température de l'entropie S et de la capacité calorifique C_V des composés YS, YSe et YTe dans la phase NaCl (B1) comparé avec celui du composé YRh [52].

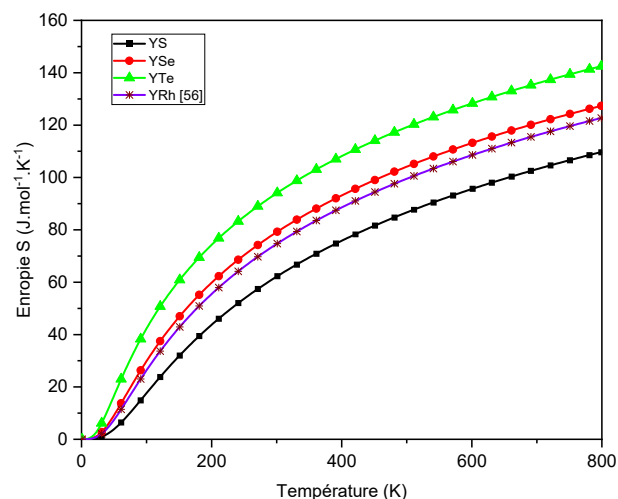


Figure 3.14 Variation de l'entropie en fonction de la température des composé YS, YSe, YTe dans la phase NaCl (B1) et comparé avec celui du composé YRh

Dès que la température augmente, l'entropie S augmente. Pour des températures faibles, l'entropie augmente rapidement. A une température de 800 K, l'entropie S atteint les valeurs $109.706 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $127.342 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $142.493 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour YS, YSe et YTe respectivement.

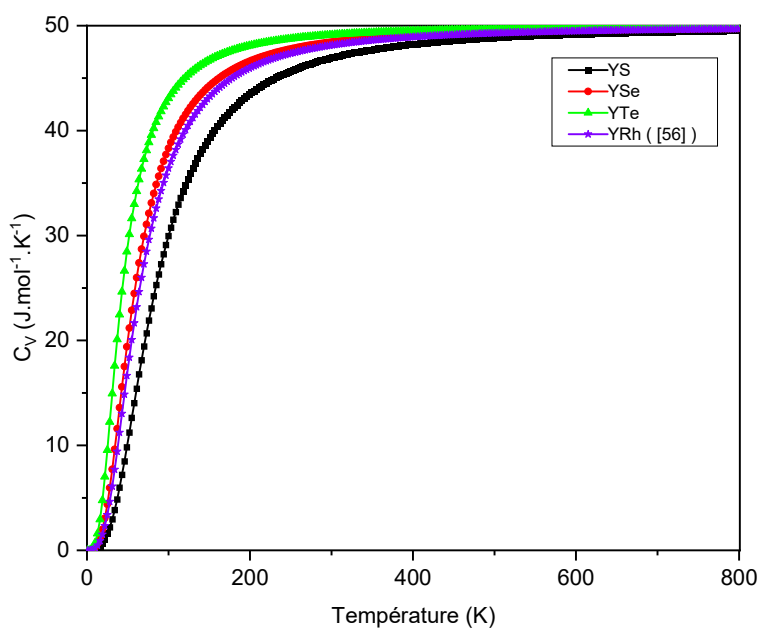


Figure 3.15 Variation de la capacité calorifique en fonction de la température des composés YS, YSe, YTe dans la phase NaCl (B1) et comparé avec celui du composé YRh

Comparé avec l'allure de la capacité calorifique à volume constant C_V du composé YRh [52], nous constatons une ressemblance dans la forme générale de la capacité calorifique des composés YS, YSe et YTe avec celle du composé YRh.

La capacité calorifique à volume constant C_V croît pour des températures inférieures à 400K et pour des températures élevées, la capacité calorifique se rapproche à une valeur limite ($\sim 49.51 J.mol^{-1}K^{-1}$, $\sim 49.74 J.mol^{-1}K^{-1}$ et $\sim 49.84 J.mol^{-1}K^{-1}$ pour les composés YS, YSe et YTe respectivement (loi de DuLong et Petit [53]).

8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les détails de calcul ainsi que les résultats obtenus. Dans nos calculs, nous avons étudié les propriétés structurale, électronique, élastique et thermodynamique des chalcogénures d'yttrium YS, YSe et YTe en utilisant les codes Quantum-Espresso et Thermo_PW. Les résultats obtenus sont interprétés et confrontés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des chalcogénures d'yttrium YS, YSe et YTe. Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en utilisant les codes Quantum Espresso et Thermo_PW.

D'après les résultats obtenus, on peut formuler les remarques suivantes :

Un bon accord est observé entre les valeurs calculées des constantes de réseau, du module de compressibilité des composés YS, YSe et YTe et celles disponibles dans la littérature.

Sous l'effet de la pression, les composés YS, YSe et YTe subissent un changement de phase de la phase de NaCl (B1) vers la phase de CsCl (B2). Les pressions de transition des composés susmentionnés sont en bon accord avec celles disponibles dans la littérature.

Les calculs de la structure électronique et de la densité d'état (DOS) des composés YS, YSe et YTe montrent que ces composés sont des métaux

Les paramètres élastiques tels que les constantes élastiques, module de compressibilité, module de cisaillement, calculés par la GGA et la LDA sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Dans la phase NaCl (B1), les composés YS, YSe et YTe sont mécaniquement stables et de nature ductile.

Conclusion générale

L'analyse des grandeurs thermodynamiques (énergie vibrationnelle, énergie libre, entropie et capacité calorifique à volume constant) en fonction de la température montre que lorsque la température croît, l'énergie vibrationnelle et l'entropie croissent alors que l'énergie libre décroît.

La capacité calorifique à volume constant croît pour des températures inférieures à 400K et pour des températures élevées, la capacité calorifique se rapproche d'une valeur limite (loi de DuLong et Petit).

Une variation analogue des propriétés thermodynamiques telles que l'entropie et la capacité calorifique en fonction de la température a été constaté pour le composé binaire YRh, bien que celui-ci possède une structure distincte de celle des composés YS, YSe et YTe.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] F. Hulliger, G. W. Hull Jr., Superconductivity in rocksalt-type compounds, *Solid State Communications*. Volume 8, Issue 17, (1970), pages 1379-1382.
- [2] T. Lecrevisse, Contribution à l'Etude des aimants supraconducteurs utilisant des matériaux supraconducteurs à haute température de transition, thèse de Doctorat, université de Grenoble, 2013.
- [3] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, N.E. Christensen, J. Olsen, J.E. Jorgensen, L. Gerward, *Physical Review B*, volume 83, Issue 18, (2011) 184108.
- [4] T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, N. Guechi, A. Sayede, D. Varshney, Y. Al-Douri, A. H. Reshak, S. Bin-Omran, External temperature and pressure effect on thermodynamic properties and mechanical stability of yttrium chalcogenides YX (X=S, Se and Te), *Physica B: Condensed Matter*, Volume 428, (2013), Pages 78-88
- [5] T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, A. H. Reshak, F. Semari, B. Amrani, Prediction study of the structural, elastic and high-pressure properties of Yttrium chalcogenide, *Computational Materials Science*, Volume 49, Issue 2, (2010), pages 372-377.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, an augmented plane wave plus Local orbitals program for calculating crystal properties, *Journal of Chemical Physics*, 152, (2020), 074101.
- [7] P. Bhardwaj, S. Singh, Structural, mechanical properties and stability of yttrium chalcogenides under high pressure. *European Physical Journal B*, 86, 144 (2013).
- [8] M. S. Satyam, Lattice dynamics and thermodynamical study of yttrium monochalcogenides, *Computational Materials Science* 92 (2014) 69-75.
- [9] X. Gonze et al., ABINIT: Overview and focus on selected capabilities, *The Journal of Chemical Physics*, 152(12):124102.

- [10] M.E. Calixto, P.J Sebastian, R.N. Bhattacharya , R. Noufi, Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition , Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 59, Issues 1–2, (1999), Pages 75-84
- [11] Q. T. Kimberly, M. K. Ciesielski, X. Qi, E. S. Toberer, and S. M. Kauzlarich, High Thermoelectric performance in 2D Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ Nanoplate Composites Enabled by Energy Carrier Filtering and Low Thermal Conductivity, ACS Applied Electronic Materials, Volume 6, Issue 5, (2024), pages 2816–2825.
- [12] M. Wuttig, N. Yamada, Phase-change materials for rewriteable data storage, Nature Materials, 6, 824-832.
- [13] https://www.atamanchemicals.com/sulphur_u26912/?lang=FR
- [14] W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics. 97th ed., CRC Press, 2016.
- [15] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Soufre>
- [16] https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/selenium_se.php4
- [17] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [18] <https://www.webelements.com/selenium/>
- [19] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/se.htm>
- [20] https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/tellure_te.php4
- [21] <https://www.utinam.cnrs.fr/tellure/>

- [22] <https://www.stanfordmaterials.com/blog/yttrium-properties-and-applications.html>
- [23] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 86TH Edition 2005-2006. CRC Press, Taylor & Francis, 2005, p. 4-95.
- [24] T. Hahn, International Tables for Crystallography, *Volume A : Space-Group Symmetry*, International Union of Crystallography, Wiley, Fifth edition, 2002.
- [25] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 1272-1276 (2011).
- [26] R. Belhaddad, Etude des propriétés mécaniques de l'alliage SiGeC, Mémoire de Master, université Mohamed El bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj (2021).
- [27] A. Khadar, Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, et élastiques du composé ScSb", Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj (2021).
- [28] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)*, t. 84, 1927, p. 457-484
- [29] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110 (1928)
- [30] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148 (1930).
- [31] J.C. Slater, Note on Hartree's Method, *Physical Review*, 35(2), 210–211 (1930)

- [32] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren [On the connection between the completion of electron groups in an atom and the complex structure of spectra], *Zeitschrift für Physik*, **31**(1), 765–783 (1925).
- [33] N. Lebgaa, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le β -SiC, Thèse de Doctorat, université de Sétif, 2011.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, **136** (3B), B864 (1964).
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, **140**(4A), A1133–A1138 (1965).
- [36] A. Bahnes, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, mémoire de Master, université d'Oran (USTO), 2014.
- [37] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [38] A. Dal Corso, Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **28** (2016) 075401.
- [39] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Physical Review Letters* **100**(13), 136406 (2008).

- [40] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society A*, **65** (1952), 349–354.
- [41] M. Palumbo, A. Dal Corso, Lattice dynamics and thermophysical properties of h.c.p. Re and Tc from the quasi-harmonic approximation, *physica status solidi (b)* **254**(9).
- [42] <http://www-k3.ijs.si/kokalj/pwgui/pwgui.html>
- [43] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **23**(10), 5048–5079 (1981).
- [44] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 809.
- [45] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, *30*, 244.
- [46] M. S. Satyam, S. D. Gupta, S. K. Gupta and P. K. Jha, Lattice dynamics and thermodynamical study of yttrium monochalcogenides, *Computational Materials Science* **92** (2014) 69-75.
- [47] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, **13** (1976) 5188.
- [48] J. F. Nye, *Physical properties of crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press (1985).
- [49] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society A*, **65** (1952), 349–354.
- [50] P. Dernier, W. Weber, and L. D. Longinotti, *Phys. Rev. B* **14**, 3635 (1976).

- [51] M. Born, On the stability of crystal lattices, I. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **36(2)**, 160-172. (1940)
- [52] A. Benamrani, S. Daoud, M. M. Abdus Salam, H. Rekab-Djabri, Structural, elastic and thermodynamic properties of YRh: DFT study, Materials Today Communications 28 (2021) 102529.
- [53] P. L. Dulong, A. T. Petit, Recherches sur quelques points de la théorie de la chaleur, Annales de Chimie et de Physique, **10**, 395–413.

ملخص:

تقدم هذه المذكرة دراسة نظرية للخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المرنة والديناميكية الحرارية لكالكوجينيدات اليتريوم YSe و YTe. أجريت الحسابات في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) باستخدام طريقة الموجة المستوية وأشباه الكمونات الكاذبة المدمجة في برنامج Quantum-Espresso. بالإضافة إلى ذلك تم حساب خواص المرنة والديناميكية الحرارية لهذه المركبات باستخدام برنامج Thermo_PW. لوصف حد التبادل والارتباط، استخدمنا تقريب التدرج المعمم المعدل للمواد الصلبة GGA-PbeSol وتقريب الكثافة المحلية LDA. لوحظ توافق جيد بين المقادير البنيوية المحسوبة كثابت الشبكة a_0 ومعامل الصلابة B_0 ومشتقته بالنسبة إلى الضغط B' مقارنة مع تلك الموجودة في المراجع.

يؤكد تحليل منحنيات عصابات الطاقة الطبيعية المعدنية لهذه المواد وتظهر دراسة الخواص المرنة أن هذه المواد مستقرة ميكانيكياً وهي مواد قابلة للسحب.

وقد لوحظت سلوكيات نوعية متشابهة للمقادير الديناميكية الحرارية كالطاقة الاهتزازية لـ Debye، الطاقة الحرة، الانتروبي والسعة الحرارية للمواد المدروسة مع تغير درجة الحرارة.

كلمات مفتاحية:

كالكوجينيدات اليتريوم، نظرية دالة الكثافة، Quantum Espresso، Thermo_PW، الثوابت المرنة

Résumé:

Ce mémoire présente une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des chalcogénures d'yttrium YSe, YTe et YSe. Les calculs ont été menés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes et des pseudopotentiels implémentée dans le logiciel Quantum-Espresso. Par ailleurs, les propriétés élastiques et thermodynamiques de ces composés ont été calculées à l'aide du code Thermo_PW. Pour décrire le terme d'échange et de corrélation, nous avons employé l'approximation du gradient généralisée améliorée pour les solides (GGA-PbeSol) ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA).

Un bon accord entre les paramètres structuraux calculés tels que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' et ceux rapportés dans la littérature. L'analyse des structures de bande des composés YSe, YTe et YTe confirme le caractère métallique de ces matériaux et l'étude des propriétés élastiques montre que ces matériaux sont stables mécaniquement et qu'ils sont des matériaux ductiles.

Des comportements qualitatifs similaires des grandeurs thermodynamiques tels que l'énergie vibrationnelle de Debye U_{ph} , l'énergie libre F_{vib} , l'entropie S et la capacité calorifique C_V des matériaux étudiés ont été observés avec le changement de la température.

Mots clés:

Chalcogénures d'yttrium, DFT, Quantum Espresso, Thermo_PW, constantes élastiques

Abstract :

This thesis presents a theoretical study of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the yttrium chalcogenides YSe, YTe and YSe. The calculations were carried out within the framework of density functional theory (DFT) using the plane wave and pseudopotential method implemented in Quantum-Espresso software. In addition, the elastic and thermodynamic properties of these compounds were calculated using Thermo_PW code. To describe the exchange and correlation term, we used the modified generalised gradient approximation for solids (GGA-PbeSol) and the local density approximation (LDA).

It has been observed a good agreement between the calculated structural parameters such as lattice parameter a_0 , bulk modulus B_0 and its pressure derivative and those reported in the literature. Analysis of the bandstructures of YSe, YTe and YTe compounds confirms the metallic nature of these materials and the study of elastic properties shows that these materials are mechanically stable and ductile.

Similar qualitative behaviours were observed for thermodynamic quantities such as Debye vibrational energy U_{ph} , free energy F_{vib} , entropy S , and heat capacity C_V of the materials under study with the change of temperature.

Key words:

Yttrium chalcogenides, DFT, Quantum Espresso, Thermo_PW, Elastic constants