

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES.

THESE

DE DOCTORAT

Présentée par BELHADJ Mohamed El Amine

spécialité : *PHYSIQUE.*

Option : *PHYSIQUE DES MATÉRIAUX.*

Intitulé

*Effet du dopage du Lanthane sur les propriétés
structurales, élastiques, thermodynamiques et
électroniques du composé YBi.*

Soutenue le.....10/12/2018.....

Devant le jury composé de :

Président : M^r ABIDRI Boualem Pr UDL de Sidi Bel-Abbès.

Examineurs : M^r. RACHED Habib MC(A). U. de Chlef.

M^r. HIADSI SAID Pr. Université Mohamed BOUDIAF
Oran (USTO).

Encadreur : M^r RACHED Djamel Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès.

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents

A toute ma famille

Et à tous mes amis.

Remerciements

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Professeur Rached Djamel qui m'as accueillie et encadrer au sein de son laboratoire.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr Abidri Boualem, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Mr Hiadsi Said Professeur à l'Université de l'USTO, et Mr Rached Habib Maitre de conférence classe A à l'Université de chlef d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Rached Djamel, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et également pour le profond intérêt qu'il a exprimé à l'égard de ces recherches.

Table des matières

Introduction générale..... 1

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction..... 3

I-2 Équation de Schrödinger..... 3

I.3 Approximation de Born- Oppenheimer..... 4

I.4 Approximation de Hartree – Foc..... 5

I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 7

I.5.1 L’approche de Thomas-Fermi 8

I.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn 8

I.5.3 Les équations de Kohn- Sham 9

I.5.4 La fonctionnelle d’échange-corrélation 12

I.5.4. a L’approximation de la densité locale (LDA)..... 12

I.5.4. b L’approximation du gradient généralisé (GGA)..... 13

I.5.4. c La EVGGA..... 13

I.6 Résolution des équations de Kohn-Sham 14

I.7 Technique de résolution..... 15

I.7.1 Théorème de Bloch..... 15

I.7.2 La zone de Brillouin..... 17

Chapitre II

Méthodes de calcul ab initio

II.1 Introduction..... 19

II.2 La base LAPW avec les orbitales locales(LAPW+LO)..... 24

II.3 La méthode APW+LO.....	25
II.4 La base mixte LAPW/APW+lo.....	26
II.5 Wien2k.....	27

Chapitre III

Théorie des alliages

III.1 Introduction	29
III.2 Définition des alliages III-V	29
III.3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des alliages IIIV	30
III.3.1 Les composés binaires.....	30
III.3.2 Les composés ternaires et quaternaires.....	30
III.4 Structure cristalline	31
III.5 Dépendance de la concentration	32
III.5.1 Approximation du cristal virtuel VCA	32
III.5.2 Le potentiel du désordre effectif	33
III.5.3 L'approximation du cristal virtuel améliorée(VCAA)	36

Chapitre V

Résultats et discussions

Première partie : Etude des composés binaires

V.1 Introduction	38
V.2 Equations d'état	38
V.3 Détails techniques.....	39
V.3.1 Test de stabilité.....	39
V.3.2 Considérations techniques.....	40
V.4 Propriétés structurales.....	42

V.5 Propriétés élastiques.....	45
V.6 Propriétés électroniques.....	49
V.6.1 Structure de bandes électroniques.....	49
V.6.2 Densité de charge électroniques.....	50
V.6.2.1 La densité de charge électronique de Valence et la liaison.....	52
V.7 Propriétés thermiques.....	52
V.7.1 Modèle quasi-harmonique de Debye.....	54

Deuxième partie : Etude de l'alliage ternaire.

V.8 Etude de l'Alliages $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$,.....	58
V.8.1 Choix de la super cellule.....	58
V.8.2 Propriétés structurales	59
V.8.2.a La variation de paramètre de maille et d'compressibilité en fonction de la concentration de Lanthane pour l'alliage ternaire $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{B}$	60
V.8.3 Propriétés élastiques.....	62
V.8.3.a La variation des propriétés élastiques en fonction de la concentration $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$	64
V.8.4 Propriétés électroniques.....	65
V.8.4.1 La densité de charge électronique de Valence et la liaison.....	69
V.8.5 Propriétés Thermiques.....	69
V.8.6 Diagrammes de phase.....	71
Conclusion générale.....	75

Liste des Tableaux

TAB III.1 Extrait de la classification périodique des éléments.....	29
TAB V.1: Rayon muffin-tin R_{mt} , paramètres de convergence correspondant à chaque composés étudiés.....	40
TAB V. 2 : Propriétés d'équilibres : constante du réseau, a ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité, B' . Nos résultats calculé par la FP-LAPW : GGA+SOC dans les phases B1(NaCl),B2(CsCl) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.....	44
TAB V.3 Modules d'élasticité C_{11}, C_{12}, C_{44} pour LaBi et YBi.....	47
TAB V.4 Module de Young E et de cisaillement G , le quotient de poisson ν et l'anisotropie A pour LaBi et YBi.....	47
TAB V. 5 : Propriétés d'équilibre : constante du réseau, a ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité, B' ; énergie de formation.....	60
TAB V.6 Modules d'élasticité C_{ij} , module de Young E , de cisaillement G , le quotient de poisson ν et l'anisotropie A , pour $La_xY_{1-x}Bi$	63

Table des figures

V.1 Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (cutoff energy) pour le composé YBi.....	41
V.2 Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le composé YBi.....	41
V.3 Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume des composés LaBi et pour les phases B1 et B2.....	43
V.4 Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume des composés YBi pour les phases B1 et B2.....	43
V.5 Structure de bande du composé LaBi en utilisant l'approche MBj.....	49
V.6 Densité d'état partielle et total du composé LaBi	50
V.7 Densité d'état partielle et total du composé YBi	51
V.8 Les diagrammes de densité de charge des électrons de valence dans le plan (100).....	52
V.9 Variation de la capacité calorifique à volume constant des composés LaBi, YBi, avec la température ainsi que la pression.....	56
V.10 Variation de volume de des composés LaBi, YBi, avec la température ainsi que la pression.....	57
V.11 Variation du module d'incompressibilité des composés LaBi, YBi, avec la température ainsi que la pression.....	57
V.12 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la phase B1 de l'alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ en fonction de teneur de lanthane.....	59
V.13 La constante de réseau de $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ en fonction de la concentration pour la phase NaCl (■), (—) ajustement quadratique. (—) la loi de Vegard.....	61

V.14 Variation de paramètre de d'incompressibilité en fonction de la teneur de lanthane pour la phase NaCl (■), (—) ajustement quadratique. (—) VCA.....	61
V.15 Variation des constantes de C11, C12 et C44 en fonction de la teneur de lanthane pour la phase NaCl	64
V.16 : Structure de bande du composé La _{0.25} Y _{0.75} Bi, La _{0.5} Y _{0.5} Bi, en utilisant les l'approches MBj.....	65
V.17 : Structure de bande du composé La _{0.75} Y _{0.25} Bi en utilisant l'approches MBj.....	66
V.18 : Densité d'état partielle et total des alliages La _{0.25} Y _{0.75} Bi, La _{0.5} Y _{0.5} Bi.....	67
V.19 : Densité d'état partielle et total de l'alliages La _{0.75} Y _{0.25} Bi.....	68
V.20: Les diagrammes de densité de charge des électrons de valence dans le plan (100)....	68
FIG V.21 (a, b): Variation de la capacité calorifique ainsi que le volume de l'alliage La _x Y _{1-x} Bi, avec la température pour des concentrations de 0.25- 0.5-0.75 de Lanthane.....	69
FIG V.22 (a, b): Variation de la température de debye ainsi que le coefficient de dilatation de l'alliage La _x Y _{1-x} Bi, avec la température pour des concentrations de 0.25- 0.5-0.75 de Lanthane.....	70
V.23 Evolution des paramètres d'interaction Ω en fonction de la concentration des alliages La _x Y _{1-x} Bi,.....	73
V.24 Diagramme de phase (déterminé en utilisant le modèle de solution régulière) des alliages La _x Y _{1-x} Bi. La ligne binodale est définie par (—); la courbe spinodale est définie par (—)	74

Abstract

The main investigation goal of this work is to give report on the effect of Lanthanide doping in YBi. The present results were done by means of DFT calculations. The analysis of structural calculations reveals that, the lattice parameters of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ varies linearly with the investigated concentration x , which indicates that the Vegard's law is valid for this calculation however, for the effect on bulk modulus the results show the existing of a large deviation from a linear concentration dependence (LCD). The elastic constants C_{ij} and their related macroscopic moduli was predicted. The influence of La-doped on thermodynamic stability was explored on the basis of regular solution model. Furthermore, the temperature effect on: heat capacity at constant volume (CV), thermal expansion (α) and Debye temperature (θ_D) have been investigated by the quasi-harmonic Debye model. To calculate the electronic structure of the investigated compounds we have used the Tran and Blaha-modified BeckeeJohnson (TBemBJ) method. The electronic structures reveal that the compounds with the concentration 0, 0.25 and 0.5 have semi metallic characters. Furthermore, the results reveal a gapless semiconducting behavior for $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ alloy.

Keywords: DFT calculations; Rare-earth doped alloys; Electronic structure Semiconductor.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de Lanthanide sur le composé YBi . Les résultats établis ont été réalisés au moyen de calculs DFT. L'analyse des calculs structurels révèle que, le paramètre de maille de $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ varie linéairement avec la concentration étudiée x , ce qui indique que la loi de Vegard est valable pour ce calcul cependant, pour l'effet sur le module de compressibilité, les résultats montrent l'existence d'un grand écart par rapport à la dépendance de concentration linéaire (LCD). Les constantes élastiques C_{ij} et leurs modules macroscopiques ont été prédits. L'influence de dopant La sur la stabilité thermodynamique a été explorée en utilisant le modèle de solution régulière. En outre, l'effet de la température sur: capacité calorifique à volume constant (CV), dilatation thermique (α) et température de Debye (θ_D) ont été étudiés par le modèle quasi-harmonique de Debye. Pour calculer la structure électronique des composés étudiés, nous avons utilisé la méthode de Tran et Blaha modifiée par Becke Johnson (TB-mBJ). Les structures électroniques révèlent que les composés avec les concentrations 0.25 et 0.5 ont des caractères semi-métalliques.

Ainsi que, les résultats révèlent le comportement semi-conducteur sans gap pour alliage La_{0.75}Y_{0.25}Bi.

MOTS-CLÉS: Calculs DFT; Les alliages dopés à base de terre rare; structure électronique; Semi-conducteur.

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تأثير عنصر اللنتيد على عنصر (YBi). النتائج المحصل عليها تمت باستخدام نظرية الدالية الكثافة (DFT). تحليل الحسابات البنوية يبين أن، معامل الشبكية للخليط المعدني (La_xY_{1-x}Bi) يتغير خطيا مع تركيز إيتريوم، و الذي يدل بأن نظرية فيفار محققة بالنسبة للحسابات، بالنسبة إلى تأثير معامل الإنضغاطية، الحسابات تبين فارق كبير بالنسبة إلى التركيز الخطي (LCD). ثوابت المرونة (C_{ij}) و المعاملات المكروسكوبية قد تم التنبؤ بها. تأثير اللنتيد على الاستقرار الترموديناميكي قد تم باستخدام نموذج المحلول المنتظم. بالإضافة إلى دراسة تأثير الحرارة على: السعة الحرارية ذات حجم ثابت (C_v)، التمدد الحراري و حرارة ديباي و الذي تم باستعمال نموذج ديباي. لحساب البنية الإلكترونية للعناصر المدروسة، لقد إستعملنا تقريب (TB-mBj). البنات الإلكترونية تظهر بأن العناصر التي لديها تراكيز 0.25 و 0.5 لديها سلوك شبه معدني. بالإضافة إلى ذلك، الحسابات تبين السلوك شبه موصل بدون فجوة بالنسبة إلى خليط المعادن 0.75.

كلمات مفتاحية: حساب DFT، الخلائط المعدنية المكونة من الأرض النادرة، البنية الإلكترونية، شبه موصل.

Introduction générale

Lors des dernières décennies, l'accroissement de la puissance informatique disponible ainsi que le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. Même si l'étude pratique des systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées calculs *ab-initio*. Depuis 1990, ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des différents types de matériaux telles que les III-V et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés.

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables ».

On sait tous que ces dernières années les composés III-V classiques tels que : Ga, Si, As, N ..., interviennent dans de nombreux contextes technologiques : Aéronautique, Electronique,.... , mais vu que ces domaines nécessitent de jour en jour de nouveaux matériaux pour remplacer celles qui se sont épuisées au fil du temps à cause de l'utilisation abusive, cela nous a poussé à aller chercher de nouveaux matériaux, avec l'espérance bien sûr de trouver de nouvelles propriétés. Les matériaux utilisés dans ce travail se sont comme suite : La, Y, Bi , la question qui frappe l'esprit est la suivante : Comment peut-on faire un alliage $AxBy-xC$ de qualité en rassemblant les matériaux parents $LaBy-YBi$ pour aboutir à des nouvelles propriétés Physico-chimiques des composés III-V ainsi que vérifier l'effet de concentration et la température sur l'alliage. A cet effet, nous avons utilisé des méthodes théoriques plus sollicitées dite *méthodes ab-initio* [5] qui permettent de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental.

Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [6] est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7], qui vise à rendre

compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par *Hohenberg, Kohn et Sham* dans les années 60 et 70.

De manière générale, l'utilisation de la DFT pour ce travail s'effectue d'abord au travers l'optimisation d'énergie totale par rapport au volume, réalisé dans le but de connaître la stabilité d'une phase, de confronter les résultats du calcul à l'expérience. L'intérêt principal de l'étude réside ensuite dans l'analyse des densités d'états, des dispersions de bandes, des populations électroniques, afin de permettre une interprétation physique des propriétés, interprétation qui consiste un premier pas vers une amélioration de ces propriétés. En fin nous utilisons le modèle de la solution régulière on a pu calculé les températures critiques de nos matériaux.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend plusieurs parties :

- Dans le premier chapitre nous présentons la DFT, les équations de Kohn-Sham et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA.
- Dans le second chapitre, nous rappelons les fondements théoriques liées au principe de la méthode FP-LAPW basée sur la DFT ainsi le code utilisé dans notre calcul WIEN2K en rappelant certaines notions qui lui sont associées.
- Dans le troisième chapitre, nous rappelons certaines notions liées à la théorie des alliages ainsi que les différents types d'alliages
- Dans le quatrième chapitre, plus précisément la première partie de ce chapitre, nous effectuons une étude des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée première), élastiques, électroniques et thermiques des composés LaBi, YBi. Dans la deuxième partie en étudié les même propriétés cités auparavant, mais cette fois ci pour l'alliages $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, pour des concentrations de 0.25, 0.5, 0.75. Nous énoncerons en derniers une étape incontournable de l'évaluation de notre étude est la caractérisation des propriétés thermiques de nos matériaux.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats expérimentaux et analysés, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

Chapitre

**Théorie De La Fonctionnelle
De Densité DFT**

I

I.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de simuler les propriétés électroniques de systèmes allant de la molécule au cristal sans paramètre ajustable.

Nous présentons dans cette partie toute la théorie DFT, et nous discutons surtout les points essentiels et relatifs à notre travail. Dans ce chapitre, nous introduisons l'équation de base décrivant les propriétés électronique en matière condensée, l'équation de Schrodinger. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont présentés ainsi, ils constituent les fondements de la DFT, et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Nous discutons les limites d'une telle approche, en particulier la fonctionnelle d'échange-corrélation.

I.2 Équation de Schrödinger

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger (I-1) décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Où E : est l'énergie totale du système.

Ψ :sa fonction d'onde.

H :son Hamiltonien.

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système .Il est nécessaire de faire un certain nombre de simplification.

où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{\epsilon_0 R_{ld}} \quad (\text{I-2})$$

Où : m : est La masse de l'électron.

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

M_k : est la masse du noyau.

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

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

D'une façon condensée. H s'écrit.

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (\text{I-3})$$

Où T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

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

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

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

Mais avec les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (I-1) en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien se ramène à la résolution d'un problème à N Corps. Résolution impossible c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock [2] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Ce pendant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*). que nous exposons ci-dessous.

I.3 L'approximation de Born- Oppenheimer

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les

rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons, et ainsi présumer que la mobilité électronique ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais seulement de leurs positions.

Selon Born – Oppenheimer [3], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau rigide périodique. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies et l'équation (I.3) devient :

$$H^e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I-4})$$

Alors

$$H^e = \frac{-1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq v}^n \frac{1}{r_{iv}} \quad (\text{I-5})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (I.1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

La séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être impérativement traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

I.4 L'approximation de Hartree – Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I-6})$$

Avec

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(\vec{r}) + \mu_i(\vec{r}) \quad (\text{I-7})$$

Tel que

$$u_i(\vec{r}) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{I-8})$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k.

$$\mu_i(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-9})$$

C'est le champ effectif de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{I-10})$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i * \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-11})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I-12})$$

$$= E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{I-13})$$

L'équation (I-11) est bien une solution de l'équation (I-10) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «Hartree-Fock » [4,5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I-14})$$

Ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I-15})$$

I.5 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [6] et de Fermi [7]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [8].

I.5.1 L'approche de Thomas-Fermi

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

L'énergie totale du système se constitue par:

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

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

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}}/10m \quad \text{(I-16)}$$

I.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [8] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_e(\vec{r})$ donnée.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'ondes.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ_0 , comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-17})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{I-18})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{I-19})$$

$G[\rho]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I-20})$$

Hohenberg et *Kohn* ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode vibrationnelle.

I.5.3 Les équations de Kohn- Sham

Kohn et Sham [9] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-21})$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$

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

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] |\varphi(\vec{r})_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi(\vec{r})_i\rangle \quad (\text{I-22})$$

$\varphi(\vec{r})_i$: la fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: représente le terme de *HARTREE* donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (\text{I-23})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange corrélation E_{xc} par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-24})$$

Donc les équations de *KOHN-SHAM* peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi(\vec{r})_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi(\vec{r})_i\rangle \quad (\text{I-25})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I-26})$$

Les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi(\vec{r})_i|^2 \quad (\text{I-27})$$

Les équations (I.22) correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (I.21) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte,

i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

I.5.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

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

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (\text{I-28})$$

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

a L'approximation de la densité locale (LDA)

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

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] d^3r \quad (\text{I-29})$$

$$= \int n(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)] \} d^3r \quad (\text{I-30})$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [10] et ensuite paramétré en différentes formes [11].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

b L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGAs), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GEA7) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [13] :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int (r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla_n| \dots] d^3r \quad (\text{I-31})$$

$$= \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) F_{xc}[n, |\nabla_n| \dots] d^3r \quad (\text{I-32})$$

Où ε_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [14], Perdew et Wang (PW91) [16] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

c La EV-GGA

La lacune majeure dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko on montré [17], que La GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation,

on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite (EVGGA) [17] s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamental en fonction des paramètres structurales.

I.6 Résolution des équations de Kohn-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 :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi(\vec{r})_i \quad (\text{I-33})$$

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.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1 On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - S) C_{i=0} \quad (\text{I-34})$$

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.17).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I-35})$$

i : représente la i éme itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

I.7 Techniques de résolution

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

I.7.1 Théorème de Bloch

Les états propres de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, telle que les équations de Kohn et Sham, satisfont les équations aux valeurs propres :

$$H_{eff}(r) * \Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i * \Psi_i(r) \quad (\text{I-36})$$

Dans un système périodique (cristal), le potentiel effectif a la périodicité du cristal et peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier :

$$V_{eff}(r) = \sum_m V_{eff}(G_m) \exp(iG_m \cdot r) \quad (\text{I-37})$$

où G_m sont les vecteurs du réseau réciproque, ainsi

$$V_{eff}(r) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int V_{eff}(r) \exp(-iGr) dr \quad (\text{I-38})$$

et Ω_{cell} est le volume de la maille primitive.

Compte tenu de la symétrie de translation, il convient que les états soient orthogonaux et régis par les conditions aux limites du cristal (volume infini). Dans ce cas les fonctions propres de

KS sont régies par le théorème de Bloch: elles auront deux nombres quantiques; le vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin (BZ8) et l'indice de bande i (plus le spin dans le cas des matériaux magnétiques), et ainsi peuvent être exprimées par un produit d'une onde plane $\exp(ik.r)$ et d'une fonction périodique :

$$\Psi_{i,k}(r) = \exp(ik.r)u_{i,k}(r) \quad (\text{I-39})$$

$$u_{i,k}(r + R) = u_{i,k}(r) \quad (\text{I-40})$$

$$R = \sum n_i \cdot a_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i \quad (\text{I-41})$$

R sont des vecteurs de l'espace direct, définis par a_i avec $i \in \{1,2,3\}$ et N_i le nombre de cellules primitives dans chaque direction ($N_i \rightarrow \infty$ dans le cas du cristal idéal).

La résolution de l'équation revient à développer la fonction périodique $u_{i,k}(r)$ dans une base de fonctions dépendantes des points k :

$$u_{i,k}(r) = \sum_j C_{i,k}^j \phi_j^k(r) \quad (\text{I-42})$$

La fonction d'onde ϕ_j^k est développée dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que j devrait être en principe infini. Cependant, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ainsi la description de ϕ_j^k ne sera qu'approximative. Une fois cette base sélectionnée, il suffit de résoudre le système :

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(k) C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (\text{I-43})$$

$$H_{m,m'}(k) = \left\langle \phi_{m,k}^j \left| H_{eff} \right| \phi_{k,m'}^j \right\rangle \quad (\text{I-44})$$

Pour chaque point k correspond un ensemble d'états propres, ayant l'étiquette $i = 1, 2, \dots$, obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien (1.30).

I.7.2 La zone de Brillouin

Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde k dans une maille primitive de l'espace réciproque périodique. Ainsi la question qui se pose : existe-t-il un choix plus approprié de cette maille ? La première zone de Brillouin (FBZ9), par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs G . À l'intérieur de cette zone les bandes sont continues tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur k où se produisent les diffractions de Bragg. Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impératif d'intégrer sur les points k dans la zone de Brillouin. Pour une fonction $f_i(k)$, où i définit l'indice de bande, la valeur moyenne est :

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \longrightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int f_i(k) dk \quad (\text{I-45})$$

soit Ω_{cell} le volume de la maille primitive dans l'espace réel $\frac{(2\pi)^d}{\Omega_{cell}}$ et le volume de la zone de Brillouin. Dans le cas des semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points k . Ainsi, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. De nombreuses procédures d'élection existent pour ces points. On citera en particulier celles de Baldereschi [18], Chadi et Kohen [219] et Monkhorst et Pack [20] comme les plus fréquemment utilisées.

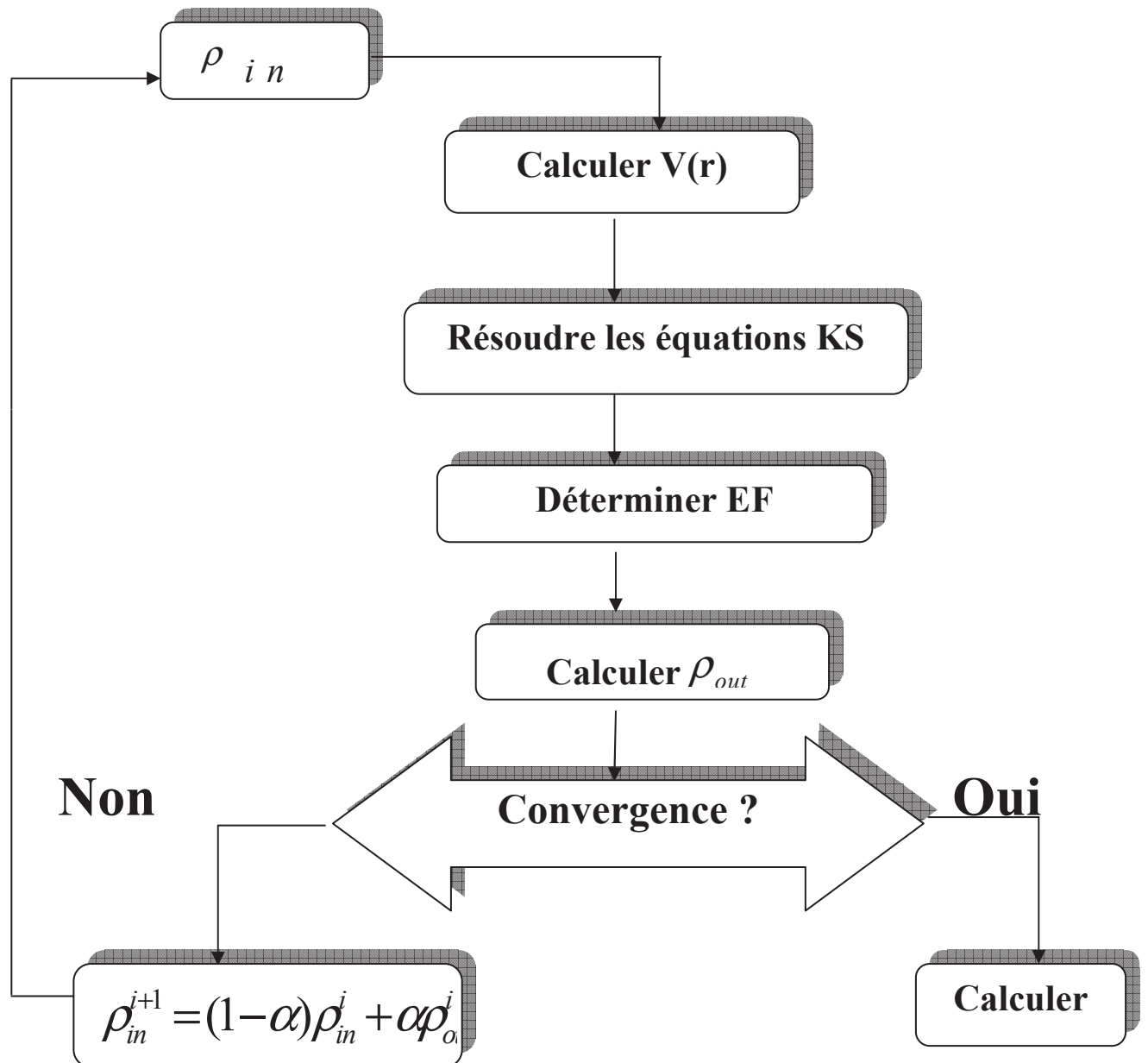


FIG I.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre

II

Méthodes De Calculs ab-Initio

II.1 introduction

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo potentiel, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [21], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (cf. Fig II.1) dans lesquels différentes bases sont utilisées : des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

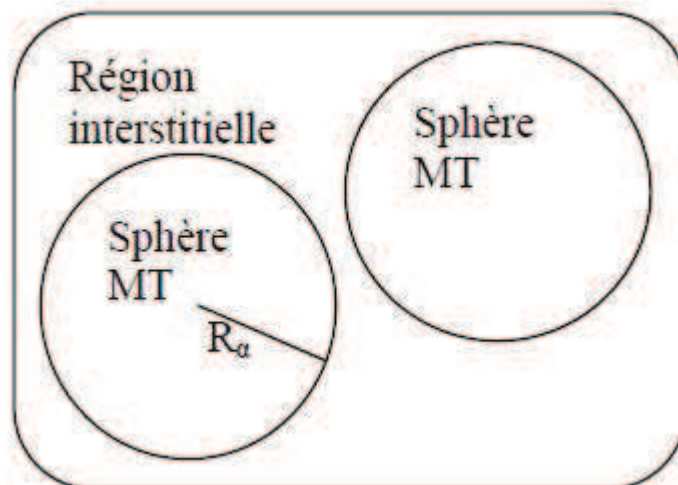


FIG II.1 Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » MT et une région interstitielle.

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

Définition

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Ω Représente le volume de la maille primitive $\vec{r} = r - r_\alpha$ soit r_α la position atomique dans la maille primitive, R_{MT}^α est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, Y_{lm} représentent des harmoniques sphériques, \vec{k} un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite et \vec{K} un vecteur du réseau réciproque. u_l^α sont des solutions numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que $u_l^\alpha(r, E)$ doivent satisfaire pour r infinie, limite le nombre des énergies E pour lesquelles une solution u_l^α existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque E . Les u_l^α n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k}\hat{+}\vec{K}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II-2})$$

Où est la fonction de Bessel à l'ordre l et $\vec{k}\hat{+}\vec{K}$ représente la dépendance angulaire du vecteur $\vec{k} + \vec{K}$. En identifiant cette équation en l et m à (II.1) et ce en \vec{R}_α qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k}\hat{+}\vec{K}) \quad (\text{II-3})$$

Les paramètres $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sont ainsi définis de façon unique même si E reste indéterminé. L'équation (II.2) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité de $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$. En pratique nous introduisons une coupure à un certain l appelé l_{max} . Se pose alors le problème de trouver la bonne coupure (donc le bon l_{max}). Pour un l_{max} donné, l'harmonique sphérique correspondante $Y_{l_{max},m}$ a au plus $2l_{max}$ noeuds par sphère α^{18} . Pour convertir en noeuds par unité de longueur nous introduisons le rapport $\frac{2l_{max}}{2\pi R_\alpha} = l_{max}/(\pi R_\alpha)$. pour qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de noeuds Par unité de longueur. Une onde plane dont la période la plus courte est $2\pi/K_{max}$ a $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$ noeuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes K_{max} et pour les fonctions angulaires (l_{max}) sont de « qualité » comparable si le nombre de noeuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante :

$$R_\alpha K_{max} = l_{max} \quad (\text{II-4})$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de l_{max} pour un K_{max} donné. Une valeur finie de l_{max} implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de l_{max} devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre E . A priori pour une description correcte des états propres $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ nous devons prendre E égale aux valeurs propres $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à

introduire une valeur triviale pour $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement. L'équation séculaire est alors déterminée et le $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur de $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$. De même, la procédure (cf. Fig II.2) est entamée pour la deuxième valeur $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$ etc. Une fois les $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients

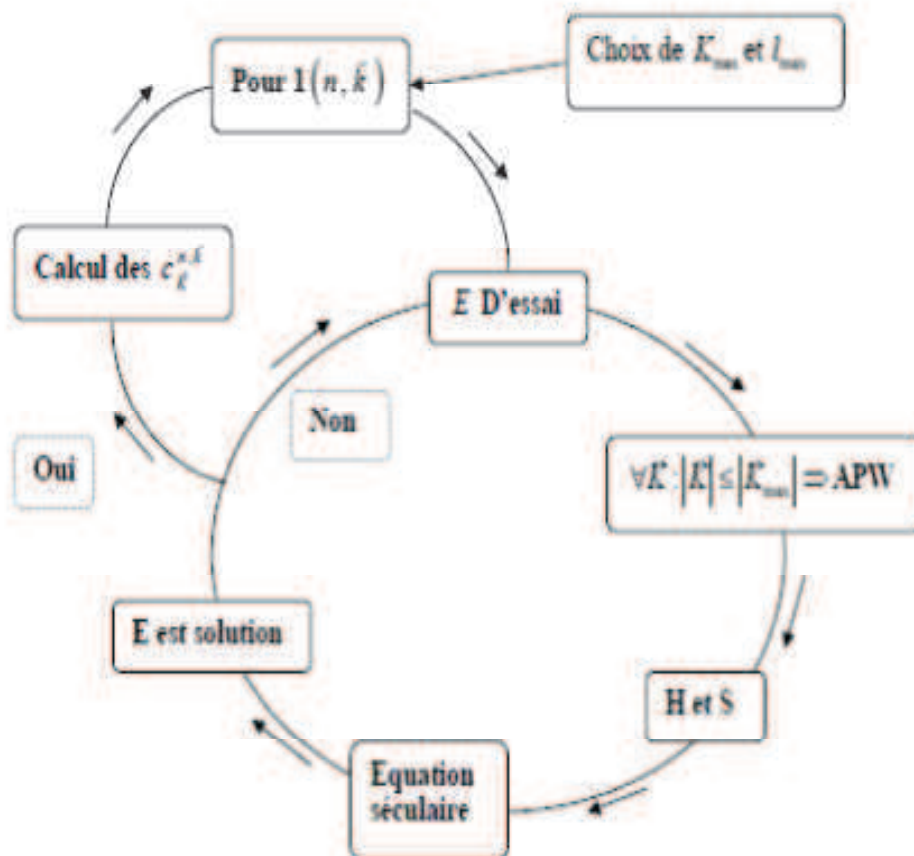


FIG II.2 Algorithme de la méthode APW.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_1^{\alpha}(\vec{r}, E)$ construit en $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un $u_1^{\alpha}(\vec{r}, \varepsilon_{\vec{k}}^n)$ à l'aide de quantités connues. C'est ce que fait la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Un u_1^{α} est

construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(\vec{r}, \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(\vec{r}, E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}, E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{u_l^\alpha(\vec{r}, E_0)} + o(E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (\text{II-5})$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (II.1) pour une E_0 fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \{A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}, E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}, E_0)\} Y_m^l(\hat{r}) & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où un nouveau coefficient $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}(E_0, \varepsilon_k^n)$ est introduit. Afin de déterminer $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (II.2) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues.

Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant p ($l=1$). Afin de minimiser $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un E_0 près du centre de la bande p , la différence E_0, ε_k^n est alors faible. Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment l (états s -, p -, d - et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de E_l^α tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \{A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}, E_l^\alpha)\} Y_m^l(\hat{r}) & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

Où les E_l^α sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit ($R_\alpha^{min} K_{max}$) entre le plus petit rayon *muffin tin* et le K_{max}

II.2 La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\alpha, L_0}^{l,m}(\vec{r}) \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha, L_0} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, L_0} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, L_0} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}) & r \in S_\alpha \\ 0 & r \notin S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome $a \in \phi$. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^\alpha, E_{2,l}^\alpha$ sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement u_l^α sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{k} et \vec{K} . Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha, L_0}, B_{lm}^{\alpha, L_0}, C_{lm}^{\alpha, L_0}$ sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p - et d - sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

II.3 La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées

$$\Psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) Y_{lm}(\hat{r}) & r < S_{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\Psi_{\alpha, l_0}^{l, m}(\vec{r}) \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha, l_0} u_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, l_0} u_l^{\alpha}(\vec{r}, E_{1.l}^{\alpha}) \right) Y_m^l(\hat{r}) & r \in S_{\alpha} \\ 0 & r \notin S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha, l_0}, B_{lm}^{\alpha, l_0}$ sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

II.4 La base mixte LAPW/APW+lo

La raison pour laquelle LAPW implique un K_{max} plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW. Les exemples les plus fréquents sont :

- Les états de valence d - et f -.
- Les états d'atomes ayant une sphère *muffin tin* relativement petite comparée à celles des autres atomes dans la cellule unité.

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome, $2l + 1$ orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même $R_{\alpha}^{min} K_{max}$, considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus petit $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes α et valeurs l , l'équation (II.6) est utilisée. Mais pour certains atomes α_0 ($r \in S_{\alpha_0}$) et certains l_0 , l'équation (II.9) est utilisée. Les $\Psi_{\alpha_0}^{l_0, m}(\vec{r})$ correspondantes suivant l'équation (II.10) sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [22].

Pour finir, revenons à la définition du potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons. Ce potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* tel que :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_m^l(\omega) & r \in S_{\alpha} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*. L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II.5 Wien2k

Dans ce travail, nous avons étudié la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [22]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure4.

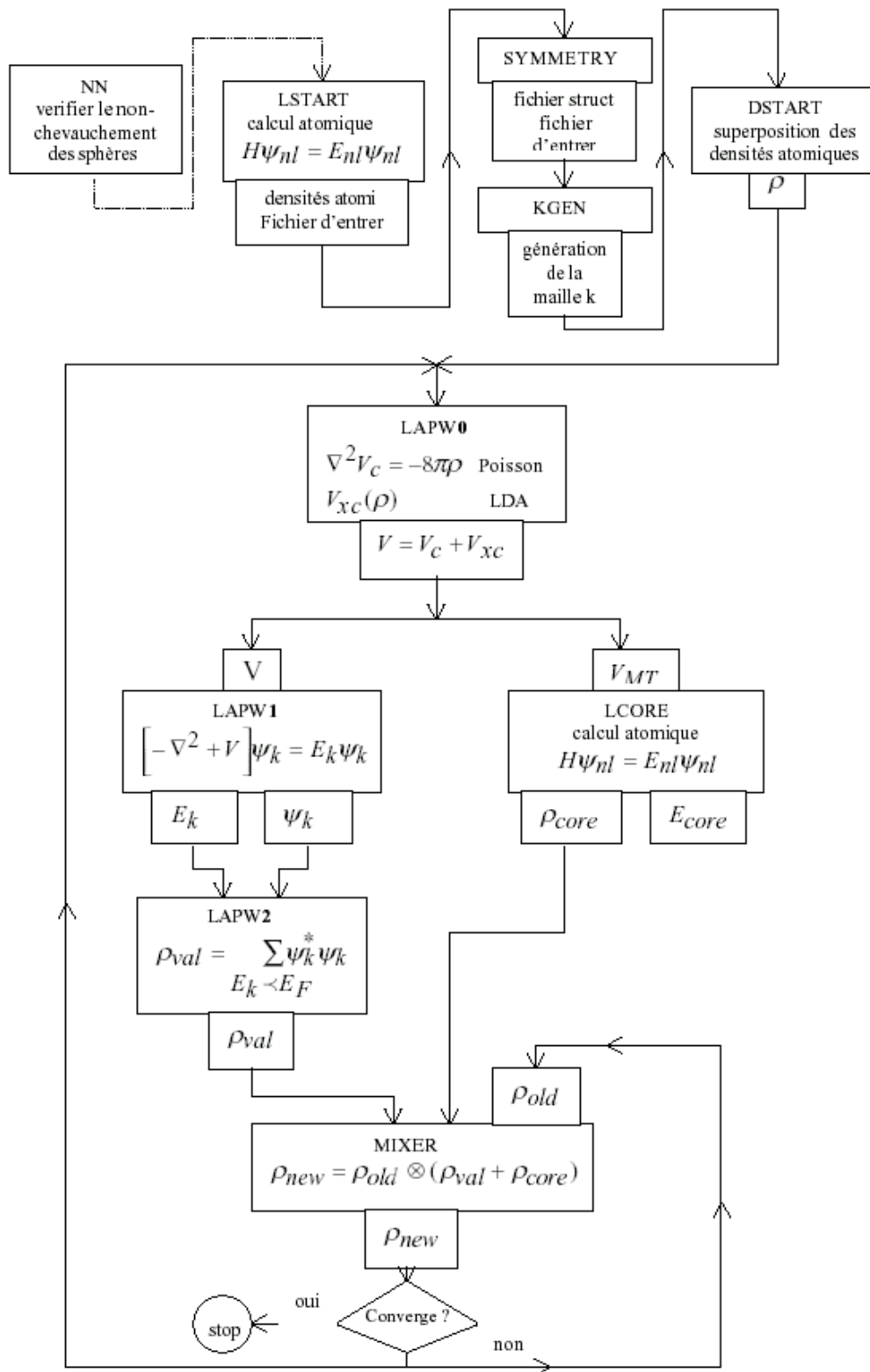


FIG II.3 : L'organigramme des programmes du code wien2k

Chapitre

Théorie Des Alliages

III

III.1 Introduction

La structure électronique des solides cristallins est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Que devient la structure de la bande si le cristal n'est plus périodique, soit qu'il contient des impuretés occupant au hasard les sites du réseau où qu'il soit un alliage dont on peut faire varier la concentration relative de ces constituants, il peut faire varier la concentration relative de ces constituants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou quatre éléments, la symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordiale[104].

Les alliages ternaires semi-conducteurs des composés III-V de la forme AB_xC_{1-x} ou (x) représente la concentration du composé AB et $(1-x)$ celle du composé AC, ont attiré une attention considérable pour différentes applications optoélectroniques grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques en fonction de la fraction molaire [106].

III.2 Définition des alliages III-V :

Les matériaux III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III colonne et d'un élément de la V colonne de la classification périodique de Mendeliev. Le (tableau III-1) regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

III	IV	V
La ⁵⁷ _{138.91}	C ⁶ _{12.01}	N ⁷ _{14.01}
Y ³⁹ _{88.906}	Si ¹⁴ _{28.09}	Bi ⁸³ _{208.98}
Ga ³¹ _{69.74}	Ge ³² _{72.59}	As ³³ _{74.92}
Sc ²¹ _{44.956}	Sn ⁵⁰ _{118.69}	Sb ⁵¹ _{121.75}

TAB III.1 Extrait de la classification périodique des éléments.

III-3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des alliages

III V :

III.3.1 Les composés binaires :

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Les composés contenant du bore, de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [23], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [24]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thalium ou le bismuth donnent des composés à base de Gallium (GaAs, GaSb) ou d'indium (InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes.

III.3.2 Les composés ternaires et quaternaires :

L'intérêt pratique des alliages III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

Ternaires : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit, $A_x A_{(1-x)} B$.
Exemple $La_x Y_{(1-x)} Bi$, lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court LaYBi.

Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit :

$A_x A_y A_{(1-x-y)} B$. Exemple $Ga_x In_y Al_{(1-x-y)} As$.

Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit

$A_x A_{(1-x)} B_y B_{(1-y)}$. Exemple $Ga_x In_{(1-x)} P_y As_{(1-y)}$.

La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) est approximativement suivie, et on

observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

III.4 Structure cristalline :

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure (III-1). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [125,26,27,28,29]. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

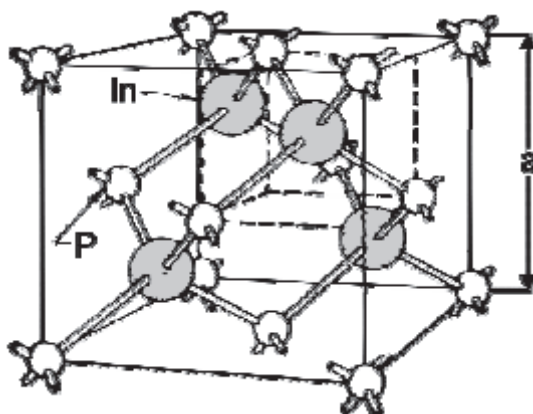


FIG III-1 Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende(GaAs,InP,etc).

De ce fait dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semi-conducteur polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge [30].

III.5 Dépendance de la concentration :

Un alliage ternaire semi-conducteur est supposé uniforme, cependant l'effet de fluctuations dû à la composition x est inévitable, plusieurs de ses paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation, les propriétés dynamiques du réseau, les constantes diélectriques et optiques varient selon la composition x et peuvent être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [31].

Le cristal ternaire AB_xC_{1-x} est composé de molécules AB avec une fraction molaire x et des molécules AC avec une fraction $(1-x)$, la valeur moyenne de sa propriété physique $F(x)$ étant :

$$\overline{F(x)}_{AB_xC_{1-x}} = x F_{AB} + (1 - x) F_{AC} \quad (\text{III-1})$$

Certaines propriétés suivent la loi de Vegard [32] comme le paramètre de réseau donné par :

$$a_{AB_xC_{1-x}}(x) = \overline{a(x)} = x a_{AB} + (1 - x) a_{AC} \quad (\text{III-2})$$

a_{AB} est le paramètre de réseau du composé AB et, a_{AC} le paramètre de réseau du composé AC et x la concentration molaire.

D'autres propriétés par contre, suivent une interpolation quadratique, comme l'énergie électronique.

Plusieurs approximations ont été envisagées pour l'étude des propriétés physiques de ces alliages.

III.5.1 Approximation du cristal virtuel VCA :

L'approximation du cristal virtuel VCA est l'approche la plus préférée grâce à sa simplicité, elle postule que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique virtuel avec un potentiel atomique moyen.

L'hamiltonien H considéré par la VCA est donné par :

$$H = -\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{AC}(r)\right] + x[V_{AB}(r) - V_{AC}(r)] \quad \text{(III-3)}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + xV_{AB}(r) + (1-x)V_{AC}(r) \quad \text{(III-4)}$$

Où V_{AB} et V_{AC} sont respectivement les potentiels périodiques de AB et AC.

La méthode pseudo-potential empirique (EPM) couplée à l'approximation du cristal virtuel (VCA) reste la plus simple et offre des résultats compatibles pour la structure de bande [33].

Le gap énergétique pour la plupart des alliages ternaires est approximativement donné sous la forme d'une fonction quadratique [34] :

$$T_{ABC}(x) = x T_{AB} + (1-x)T_{AC} + Cx(1-x) \quad \text{(III-5)}$$

Avec T_{AB} : est les gaps énergétiques des composés AB.

T_{AC} : est les gaps énergétiques des composés AC.

C est souvent nommé « paramètre de courbure » ou « Bowing » ou « paramètre non-linéaire » prouvé par l'expérience.

Cependant la VCA donne des paramètres de courbure (Bowing) du gap énergétique déviant d'une valeur importante de celle fournie par à l'expérience, pour remédier à cela, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre compositionnel dans le formalisme de la VCA en ajoutant un terme correctif à l'Hamiltonien appelé potentiel du désordre [34].

III.5.2 Le potentiel du désordre effectif :

Pour un alliage ternaire semi-conducteur AB_xC_{1-x} avec x la concentration stœchiométrique du composé AB et (1-x) celle du composé AC, pour une distribution des composés AB et AC

dans les sites des deux sous réseaux le potentiel du désordre $V_{dés}$ s'écrit d'après Baldereschi et Maschke [35] :

$$V_{dés} = (1 - x) \sum_{j_{AB}} \Delta(r - R_j) - x \sum_{j_{AC}} \Delta(r - R_j) \quad (\text{III-6})$$

Où :

$$\Delta(r) = V_{AB}(r) - V_{AC}(r) \quad (\text{III-7})$$

j_{AB} et j_{AC} Indiquent que la sommation est sur les sites des molécules AB et AC respectivement.

La VCA considère les approximations suivantes :

$$\sum_{j_{AB}} \Delta(r - R_j) = x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III-8})$$

$$\sum_{j_{AC}} \Delta(r - R_j) = (1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III-9})$$

Ces approximations donnent $V_{dés} = 0$, on aboutit donc à un désaccord entre les valeurs calculées et celles fournies par l'expérience, conséquence d'avoir négliger l'effet du désordre compositionnel, pour remédier à ce problème l'effet du désordre est introduit par le potentiel $V_{dés}$ c'est ce qu'on appelle la V.C.A améliorée qui considère les approximations suivantes :

$$\sum_{j_{AB}} \Delta(r - R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III-10})$$

$$\sum_{j_{AC}} \Delta(r - R_j) = \beta(1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(III-11)}$$

Où α et β sont des fonctions du désordre qui dépendent de la concentration x et de l'énergie potentielle. dans ce cas, le potentiel du désordre devient :

$$V_{dés} = (\alpha - \beta)x(1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(III-12)}$$

On considère que le terme $(\alpha - \beta)$ est un terme ajustable et par un calcul de probabilité, on à :

$$\alpha - \beta = \frac{1}{N(x(1-x))^{0.5}} \left[N^2 \frac{(1-x)}{x} + \sum_{n=0}^N C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} (n^2 - 2nN(1-x)) \right]^{0.5} \quad \text{(III-13)}$$

Où :

C_n^N : Représente la combinaison d'occupation des N sites par les composés AB ou AC.

Après simplification des calculs on aura :

$$\alpha - \beta = -(x(1-x)N)^{-0.5} \quad \text{(III-14)}$$

En substituant cette expression dans l'équation (III-12) on trouve :

$$V_{dés} = - \left(\frac{x(1-x)}{N} \right)^{0.5} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(III-15)}$$

Si on considère tout les sites du cristal étudié l'expression de $V_{dés}$ aura cette forme [136] :

$$V_{dés} = -P(x(1-x))^{0.5} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(III-16)}$$

Où :

$$P = \frac{(\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)^2)^{0.5}}{\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)} \quad \text{(III-17)}$$

P : un facteur d'ajustement donnant le meilleur bowing.

i : indique la ième plus proche voisin.

n : peut être étendu pour inclure tous les sites du cristal.

d_i : la distance entre ième plus proche voisin .

III.5.3 L'approximation du cristal virtuel améliorée(VCAA) :

Dans l'approximation du cristal virtuel VCAA, le potentiel du désordre compositionnel est ajouté au potentiel périodique du cristal, le pseudo potentiel du système devient [37,38] ;

$$V(r) = V_{VCA} + V_{dés} \quad \text{(III-18)}$$

$$V(r) = V_{VCA} - P(x(1-x))^{0.5} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(III-19)}$$

V_{VCA} : Le potentiel périodique du cristal virtuel.

$V_{dés}$: Le potentiel non périodique du au désordre compositionnel.

L'équation (III-19) peut être écrite sous une forme plus étendue [139] :

$$V(r) = xV_{AB}(r) + (1-x)V_{AC}(r) - P(x(1-x))^{0.5} (V_{AB}(r) - V_{AC}(r)) \quad \text{(III-20)}$$

Sous une forme plus condensée, en terme de séries de fourrier(r) devient :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_G V(G) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-21})$$

Avec $V(G)$ est le facteur de forme donnée par :

$$V(G) = xV_{AB}(G) + (1 - x)V_{AC}(G) - P(x(1 - x))^{0.5} (V_{AB}(G) - V_{AC}(G)) \quad (\text{III-22})$$

$V_{AB}(G)$, V_{AC} Sont les facteurs de formes des composés AB et AC respectivement.

Ces facteurs de forme ont été utilisés pour le calcul des gaps d'énergies de l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}$ en faisant varier la valeur du paramètre P jusqu'à l'obtention du bowing optique expérimental. Les facteurs d formes de cet alliage sont calculés selon l'expression (III-22) d'où :

$$V(G) = xV_{\text{GaAs}}(G) + (1 - x)V_{\text{GaSb}}(G) - P(x(1 - x))^{0.5} (V_{\text{GaAs}}(G) - V_{\text{GaSb}}(G))$$

Chapitre

V

Résultats et discussion

V.1 Introduction

Les propriétés physiques des composés à base de Bismuth (Bi-V), dans la phase Rocksalt (B1), ont été étudiées pour comprendre leurs efficacités dans les applications technologiques mécaniques électroniques et pour comparer leurs propriétés avec celles des autres composés de type III-V.

Nous nous commençant d'abord par la première partie de ce chapitre qui consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et enfin thermiques des composés binaires à base de bismuth LaBi et YBi. Après nous comparons nos résultats avec d'autres travaux théoriques et expérimentales.

L'objectif majeur de notre travail est la deuxième partie qui regroupe les différents résultats numériques sur les alliages ternaires $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, sous différentes concentrations (0.25 ; 0.5 ; 0.75). Ainsi que dans cette partie de ce chapitre, on s'intéresse à la prédiction des propriétés élastiques, structurales, tel que, le paramètre de maille et module de compressibilité et enfin les constantes élastiques en fonction de la concentration (x). Les calculs ont été faits pour des super-cellules cubique simple à 8 atomes pour la structure ordonnée avec $x=0.25$; $x=0.5$ et $x=0.75$ afin de les comparer à celles obtenues à l'aide de la VCA.

V.2 Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro. Elles sont très fréquemment déduites à partir des techniques *ab initio* et mesurées expérimentalement à l'aide des outils très performants tels que les presses à enclume de diamant. Nous utilisons le code Wien2K qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW.

Les calculs *ab initio* des équations d'états restent relativement faciles à exécuter pour des structures cristallographiques simples telles que nos phases cubiques car, du fait de leurs symétries, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin requiert peu de points. Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre (paramètre de maille), le module de compressibilité et l'énergie de cohésion.

V.3 Détails techniques

Nous avons calculé par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales des composés à base de Bismuth dans la structure cristalline Rocksalt. Il est important de rappeler que les codes utilisés dans ce mémoire sont basés sur une théorie *ab initio*. Il est donc naturel que leur utilisation nécessite des réglages et que leurs résultats ne soient pas considérés comme absolus. En pratique, il apparaît que quelques mises au point sont absolument essentielles, un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points suffisamment nombreux et bien placés ainsi que des paramètres de coupures appropriés.

V.3.1 Test de stabilité :

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de base $\Psi_{\mathbf{k}}$, de l'échantillonnage des points spéciaux $\vec{\mathbf{k}}$ dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [41]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur \mathbf{k}_{max} ($R_{mt} \times k_{max}$, noté Rk_{max}). Ce produit représente le plus grand vecteur des $\vec{\mathbf{k}}_n$ dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{k_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C K_n e^{K_n \cdot r} \quad (\text{V-1})$$

Avec $K_n = G_n + \mathbf{k}$

Où G_n sont des vecteurs du réseau réciproque et $\vec{\mathbf{k}}$ est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire. Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une

convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux \vec{k} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux \vec{k} discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points \vec{k} doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

V.3.2 Considérations techniques

Nous avons procédé à une multitude de tests de convergences sur une large gamme de systèmes afin de déterminer l'importance du paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux \vec{k} dans les méthodes FP-LAPW. Dans cette étude, les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Le **Tableau V.1** donne les différents R_{mt} utilisés dans nos calculs. Le choix de la grille des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin irréductible, et le $R_{mt} \times K_{max}$.

TAB V.1: Rayon muffin-tin R_{mt} , paramètres de convergence correspondant à chaque composés étudiés.

Composés	$R_{mt} \times K_{max}$			Grille de \vec{k}	
	La	Y	Bi		
LaBi	2.5	-	2.8	9	10*10*10
YBi	-	2.4	2.8	9	10*10*10

A titre d'exemple nous montrons sur la **Figure V.1** et **Figure V.2** la variation de l'énergie totale de YBi en fonction de l'énergie de séparation E_c , ainsi que l'énergie totale du même matériau en fonction de K-point. Il apparaît clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à environ 200 eV. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi constante.

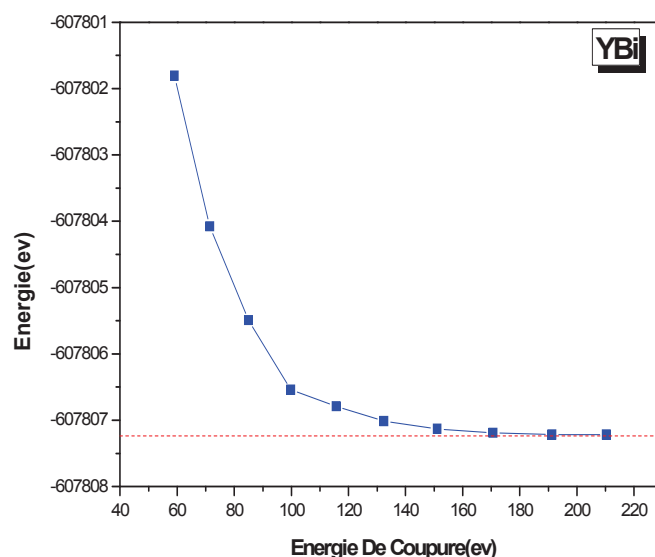


Figure V.1 : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (cut_{off} energy) pour le composé YBi.

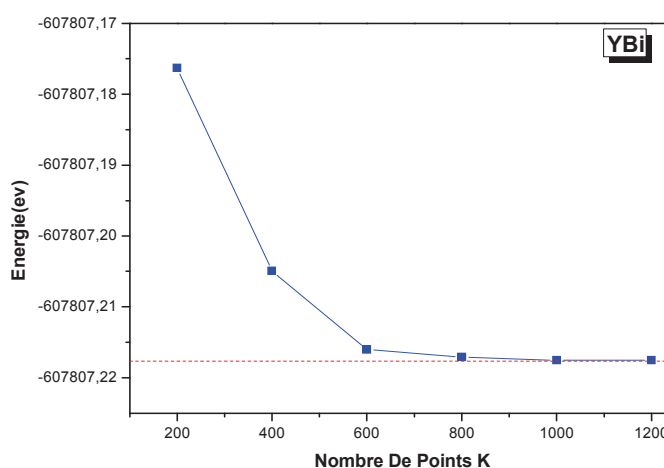


Figure V.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le composé YBi.

V.4 Propriétés structurales

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA, ce choix est motivé par un souci d'enrichissement de la base de données existante. Une méthode ab-initio basée sur l'approximation du potentiel total «tout électron», est actuellement une des meilleures pour traiter un système fortement corrélé. Nous utilisons le code WIEN2k [19] qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [43] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] + C \quad (\text{V-2})$$

Où V_0 est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{\text{tot}}(V)$ (équation V-2).

Le module de compression B est déterminé par la courbure de cette courbe (équation V-3) et la dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation V-4 :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{V-3})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2}{\partial V^2} E(V) \quad (\text{V-4})$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{V-5})$$

Les **Figures V.3** et **V.4** représentent la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume dans la phase cubique à l'état B1 et B2 pour les composés binaire LaBi et YBi. Les résultats obtenus (l'énergie de cohésion E_{coh} , paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B') sont reportés dans le tableau (V.2).

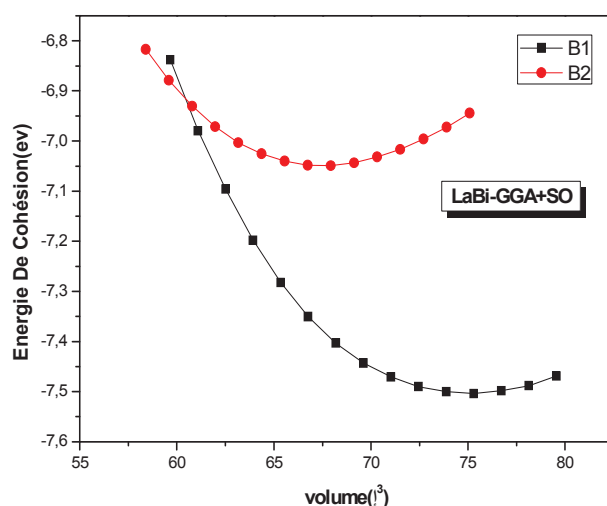


Figure V.3: Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume des composés LaBi pour les phases B1 et B2.

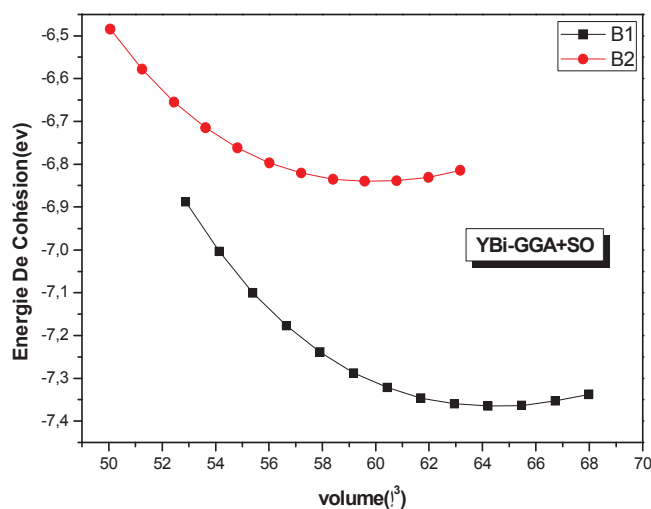


Figure V.4: Variation de l'énergie cohésion en fonction du volume des composés YBi pour les phases B1 et B2.

TAB V. 2 : Propriétés d'équilibres : constante du réseau, a_0 ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité, B' . Nos résultats calculé par la FP-LAPW : GGA+SOC dans les phases B1(NaCl),B2(CsCl) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Phase	Référence	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'
LaBi				
NaCl	Nos calculs	6.683	45.556	4.110
	Exp			
	Théorie	6.305 ^f 6.24 ^e	55.36 ^f 63.27 ^e	5 ^e
CsCl	Nos calculs	4.065	47.342	4.232
YBi				
NaCl	Nos calculs	6.353	50.475	4.640
	Exp	6.564 ^a	55.0 ^b	
	Théorie	6.567 ^d 6.679 ^c	48.119 ^c 51.2 ^d	4.273 ^c 4.258 ^d
CsCl	Nos calculs	3.905	50.683	4.548

D'après les paramètres du **Tableau V.2** et bien précisément les valeurs de paramètre de réseau, il est claire que la phase B1(NaCl) est la plus stable phase pour les deux matériaux LaBi et YBi vu que leurs énergies de cohésion dans cette phase est la plus petite contrairement à la phase B2(CsCl). Dans le **Tableau V.2** on constate en premier lieu que la valeur expérimentale de a_0 et plus ou moins grande par rapport au valeur théoriques. On retrouve également que nos résultats sur le paramètre de réseau à l'équilibre obtenus par la méthode FP-LAPW : GGA sont légèrement supérieurs de quelque % aux données théoriques reportées par les Ref^d. [150], Ref^c. [145], Ref^f. [143]. avec un pourcentage de 1.7%-4.3%-5.6% respectivement pour les composés LaBi et YBi. Nous considérons qu'un résultat théorique est en bon accord avec l'expérience si la différence entre les deux valeurs est de quelques % , ce qui est vrai pour notre composé LaBi, ou la valeur de paramètre de réseau à l'équilibre diffère de quelque pourcent par rapport à la valeur expérimental (1.7 %, Ref^a. [146]) et d'une dizaine de % pour le module de compressibilité. Les différents composés ont également un module de compressibilité B_0 descendant en fonction du numéro

atomique Z du cation. Notre calcul prévoit pour ce module des valeurs de 50.4757 GPa pour YBi et de 45.5569 GPa pour le LaBi sensiblement plus petite que les valeurs théoriques Ref^d. [142], Ref^f. [143], Ref^c. [146] ainsi qu'expérimentale Ref^b. [151] pour le composé LaBi. Le désaccord s'explique par la différence entre les approches utilisées. Par ailleurs, nous signalons que l'impact de cette valeur de B peut avoir une influence directe sur les constants élastiques.

V.5 Propriétés élastiques :

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques indépendants C_{11}, C_{12}, C_{44} à partir de l'énergie total dans l'esprit de la méthode développée par Mehl *et al* [44], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression. Les modules d'élasticité d'un cristal décrivent sa "raideur" lorsqu'il est soumis à une déformation externe. Le calcul de la différence des modules d'élasticités, $C_{11}-C_{12}$, utilise le tenseur:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{V-6})$$

Ou δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V \delta^2 + o[\delta^4] \quad (\text{V-7})$$

Où, V est le volume de la cellule unitaire et E(0) l'énergie du réseau sans contrainte.

Par ailleurs, le module de compressibilités est lié aux constantes Cij suivant l'équation:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} - 2C_{12}) \quad (\text{V-8})$$

Le calcul du module d'élasticité C_{44} utilise, quant à lui, le tenseur:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{V-9})$$

Qui, une fois diagonalisé, devient:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{V-10})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + o[\delta^4] \quad (\text{V-11})$$

Pour caractériser le comportement mécanique de nos matériaux on a utilisé les constantes élastiques pour estimer les paramètres macroscopiques tel que : module de cisaillement G_H , Young's modulus E , via the Voigt-Reuss-Hill approximation[40-41]:

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{V-12})$$

Module de cisaillement de Voigt's G_V , ainsi que module de Reuss's G_R sont :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{V-13})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{V-14})$$

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction, constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation du matériau isotrope :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{V-15})$$

Le coefficient de Poisson estimé pour nos composés dans l'éventail habituel des matériaux ioniques plutôt que dans celui des matériaux covalents [45]:

$$V = \frac{3B-E}{6B} \tag{V-16}$$

Les calculs de C_{44} et C_{11}, C_{12} sont effectués à partir de quatre points obtenus pour des valeurs δ de {0.0 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05}. Ensuite les valeurs de C_{44} et C_{11}, C_{12} sont calculées par régression linéaire. Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW ont été développés suivant la technique introduite dans le code Wien2K par Charpin [51]. Les valeurs obtenues pour LaBi et YBi ainsi que les résultats théoriques précédemment développés tel que : $C_{11}, C_{12}, C_{44}, G_H, A, E, Y$ et ν sont présentés dans les **Tableaux V.3 et V.4**, respectivement. Il est important de souligner qu'à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés.

TAB V.3 Modules d'élasticité C_{11}, C_{12}, C_{44} pour LaBi et YBi.

	Référence	LaBi	YBi
c_{11} (GPa)	Nos calculs	111.868	125.364
	Théorie	136.680 ^a 120.638 ^b	159.250 ^a
c_{12} (GPa)	Nos calculs	12.401	13.031
	Théorie	10.540 ^a , 11.859 ^b	15.270 ^a
c_{44} (GPa)	Nos calculs	47.696	54.849
	Théorie	58.570 ^a , 20.522 ^b	67.070 ^a

Ref^a. [155], Ref^b. [156]

TAB V.4 Module de Young E et de cisaillement G, le quotient de poisson ν et l'anisotropie A pour LaBi et YBi.

Composition X		E	G_H	V	A	B/G
YBi	Present	122.060	53.635	0.096	0.976	0.941
	Théorie	156.00 ^a	68.990 ^a	0.130 ^a	0.920 ^a	
LaBi	Present	107.779	48.738	0.105	0.959	0.934
		130.950 ^a	60.330 ^a	0.085 ^a	0.930 ^a	

Pour estimer la valeur anisotropique de LaBi et YBi, on a calculé le facteur anisotropique :

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11}-c_{12}} \quad (\text{V-17})$$

Les valeurs calculés sont illustrées dans le **Tableau V.4**. Pour un comportement isotropique $A = 1$, or une valeur plus au moins grande de A indique l'anisotropie. D'après le **Tableau V.4** on voit clairement que le coefficient A est différent de l'unité pour les deux composés, ce qui nous permet de dire que nos composés se sont des matériaux anisotropes. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) ce qui nous permet de classifier les composés comme des matériaux fragiles. Nos résultats montrent bien que le LaBi est légèrement plus dur que YBi avec un module de cisaillement et un module de Young plus grands.

La valeur de Poisson pour un matériau covalent est environ 0.1, en revanche pour un matériau ionique est en générale au voisinage de 0.25 [46], d'après le **Tableau V.4** on peut déduire que le coefficient de Poisson pour LaBi et YBi est proche de l'unité ce qui montre le comportement covalent de nos matériaux.

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} d'où pour le cristal cubique, elle est donnée par [39]:

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{V-18})$$

$$C_{11} > 0 \quad (\text{V-19})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{V-20})$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{V-21})$$

$$C_{11} > B > C_{12} \quad (\text{V-22})$$

Il est clair que la condition sur les critères de stabilités mécanique de cette structure cubique est satisfaite pour les quatre composés.

V.6 Propriétés électroniques

V.6.1 Structure de bandes électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de nos matériaux et cela en faisant appel à la théorie des bandes. Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La structure électronique des composés LaBi et YBi a été vérifiée en calculant la structure de bande le long des principaux points de symétrie dans la zone de Brillouin (BZ) en utilisant la méthode de Becke-Johnson modifiée par Blaha (TB-mBJ) pour l'énergie d'échange-corrélation. La structure de bande calculée pour les alliages étudiés est représentée sur la **Figure V.7**. Pour les composés binaires YBi et LaBi, les résultats de leur structure de bande révèlent le comportement semi-métallique pour YBi et le comportement semi-conducteur avec gap indirect ((Γ -X) pour LaBi. On peut noter que M. Shoaib et al. [25] ont également rapporté des résultats similaires pour les alliages binaires.

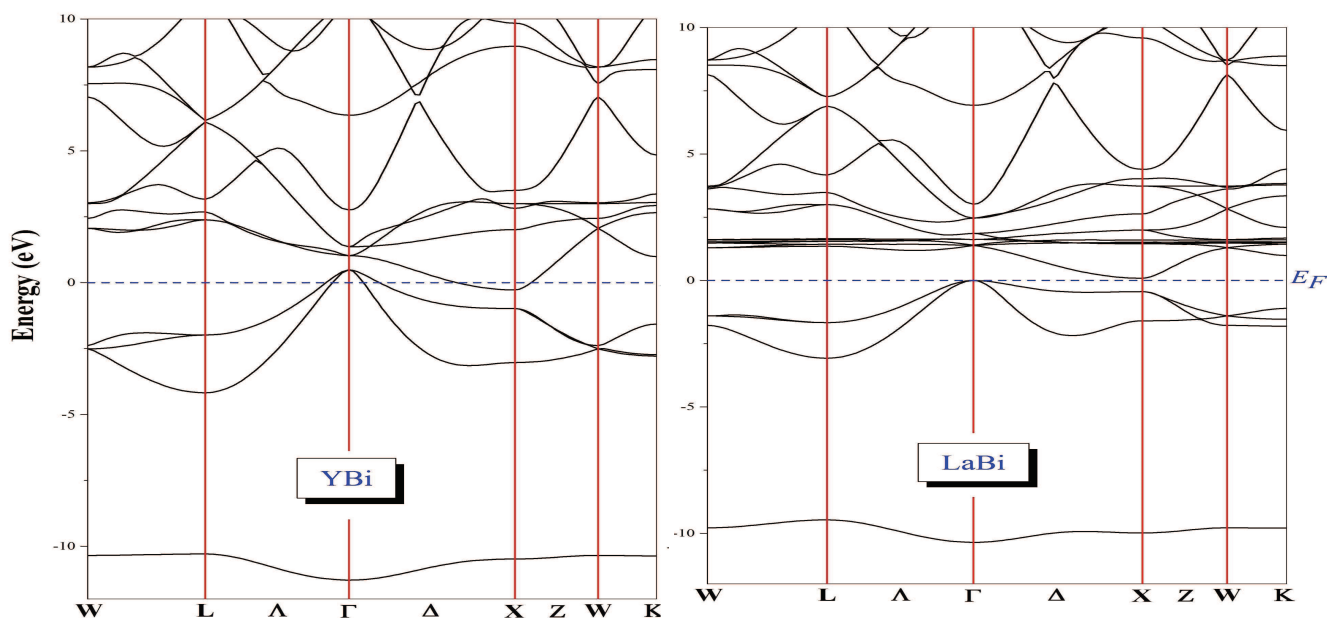


Figure V.5 : Structure de bande du composé LaBi en utilisant l'approches MBj.

V.6.2 Densité de charge et d'états électroniques

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s,p,d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Afin de mieux comprendre la nature des structures de bande calculées, nous avons également calculé le TDOS et le PDOS pour les alliages proposés dans un large intervalle d'énergie [-12 eV, 10 eV] symétrique autour du niveau de Fermi. Les différentes contributions à la densité d'états total TDOS ainsi que les partielles le PDOS des composés LaBi et YBi sont représentées sur la **Figure V.6** et la **Figure V.7** respectivement.

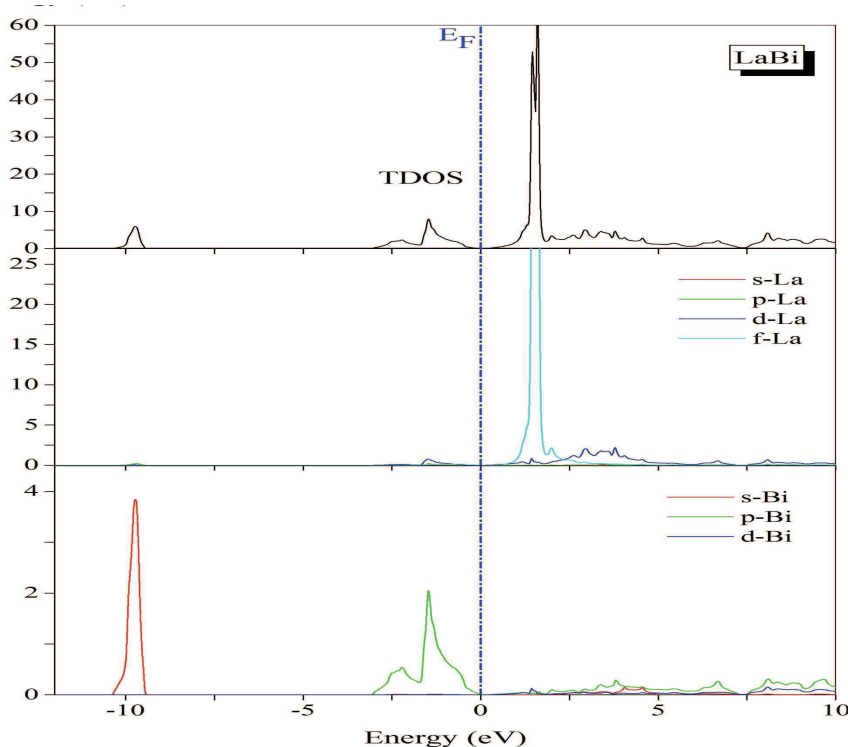


Figure V.6: Densité d'état partielle et totale du composé LaBi.

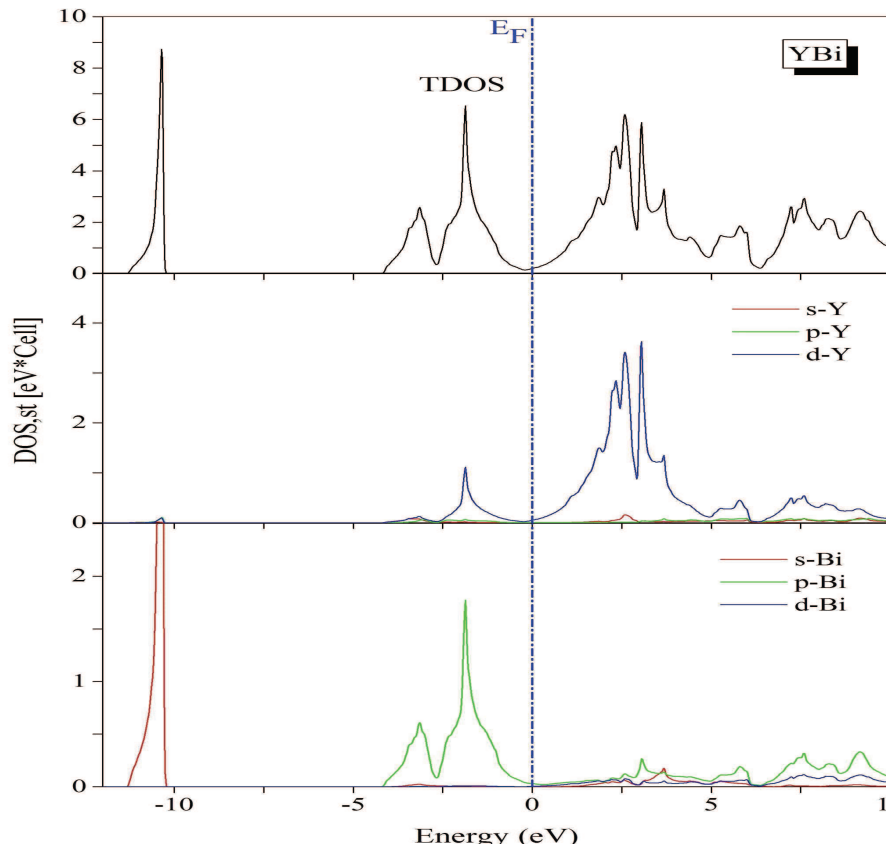


Figure V.7: Densité d'état partielle et totale du composé YBi.

La bande la plus basse de YBi occupe essentiellement un état Bi-s, les bandes de valence au dessus du niveau de fermi sont principalement dues à la forte hybridation entre Bi-pet Y-d. Les bandes de conduction proviennent principalement de Y-d. A partir du PDOS des deux alliages binaires, on constate que les états Bi-s contribuent majoritairement à une énergie inférieure de la bande de valence. La deuxième partie de la bande de valence au-dessus du niveau de fermi est due à une forte hybridation entre les états Bi-p et Y-d pour le composé YBi, tandis que pour le LaBi est dominé principalement par l'état Bi-p.

Les bandes de conduction au dessous du niveau de fermi proviennent principalement des états Y-d pour YBi et révèlent une forte hybridation entre les états La-f et La-d pour LaBi. La bande de conduction présente également pour les deux composés binaires une faible hybridation entre les états (s, p et d) -Bi.

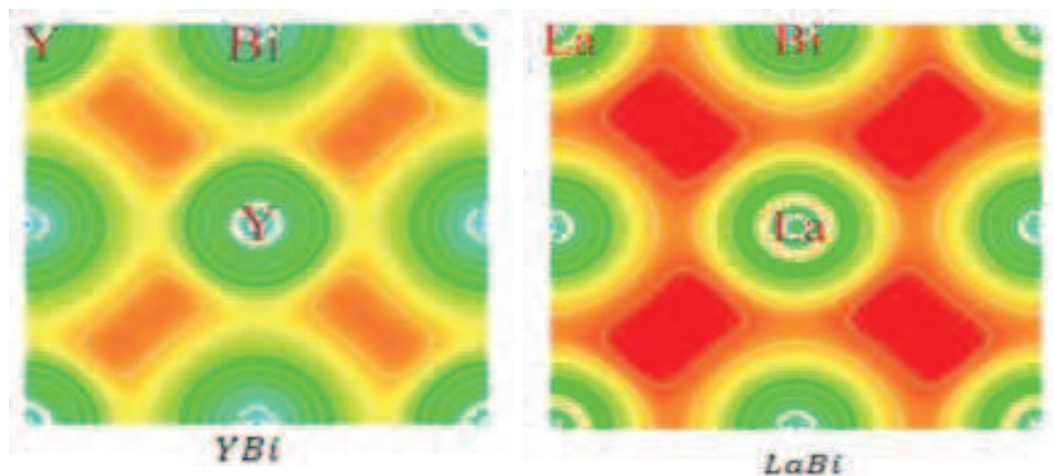


Figure V.8: Les diagrammes de densité de charge des électrons de valence dans le plan (100).

V.6.2.1 La densité de charge électronique de Valence et la liaison

La nature de la liaison chimique entre le cation et l'anion peut être expliquée par la densité de charge électronique des matériaux étudiés. La distribution de charge électronique de Valence des alliages LaBi et YBi le long d'un plan (100) est représentée sur la **Figure V.8**. A partir des courbes de niveau de la densité de charge électronique, il convient de noter que la liaison entre les atomes (Y, La) et Bi est principalement covalente. L'apparition de cette nature covalente est provoquée par la forte hybridation p-d.

V.7 Propriétés thermiques

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le

formant peut être vue comme un oscillateur harmonique. Ainsi, l'énergie du cristal, sous l'approximation harmonique sera sous la forme :

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} h \nu_j \left(V_j + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{V-23})$$

Ou E_0 dépend du volume et du nombre d'atome dans le cristal, j étant l'étiquette des différents modes normaux de vibration, et V_j est un nombre quantique vibrationnel associé au mode j ($j = 0, 1, 2 \dots$). On applique le groupe canonique, tout en sous estimant d'une façon appréciable la contribution des micros états du groupe correspondant à l'état fondamental.

Le terme vibrationnel qui peut être obtenue en utilisant le modèle de Debye pour la densité d'état des phonons à la forme suivante :

$$A_{vib}(\theta; T) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{V-24})$$

N : Le nombre d'atomes

$D\left(\frac{\theta}{T}\right)$: Représente l'intégrale de Debye pour le solide isotropique

Parmi les grandeurs thermodynamiques d'un cristal, on peut calculer la température de Debye comme suite :

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B} = \frac{hV_m}{k_b} \left(\frac{3n_a}{4\pi V_a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V-25})$$

V_a Étant le volume moléculaire, n_r le numéro d'atome par formule moléculaire et V_m la moyenne de la vitesse de propagation du son dans le cristal.

Et après un calcul détaillé (voir ref [52]) on peut avoir la capacité calorifique C_V à pression constante en fonction de θ_D selon la l'équation suivante:

$$c_v = 3n_r R \left(4D(\theta_D/T) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right) \quad (\text{V-26})$$

Cette expression est très intéressante car elle suggère qu'il y a une loi d'états correspondant à la capacité calorifique en fonction de T . En effet, on peut définir une température réduite, $T_r = T/\theta_D$, de sorte que, selon le modèle de Debye, toutes les substances ayant le même

nombre d'atomes par la même formule, auront la même capacité calorifique pour toute valeur de T .

V.7 .1 Modèle quasi-harmonique de Debye

Dans le modèle Debye, θ_D est constante, et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de cette même géométrie. Toutefois, ce modèle purement harmonique manque de l'un des plus importants caractères expérimentaux des cristaux, telle que la dilatation thermique. En effet, étant donné que la température influe seulement sur la fonction du terme vibrationnel, et ceci dépend à son tour des constantes de la force (ou les constantes élastiques), qui sont considérés comme constantes, il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système.

Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'introduire une interdépendance entre T et V dans ce modèle. Parmi les modèles suggérés, le modèle *quasi harmonique* s'impose. Ce dernier garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, telle que la pression. Celle-ci agit comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre.

Dans l'approximation du solide isotrope, le nombre de constantes élastiques se réduit à deux. A l'aide d'un calcul simple, il est possible d'obtenir une vitesse moyenne sous une forme simple :

$$\frac{3}{V^3} = \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \quad (\text{V-27})$$

V_t, V_l étant respectivement les vitesses de propagations du son du mode transversal et longitudinal, à partir de laquelle on peut obtenir la température de Debye correspondantes. Il suffit de connaître les constantes de Lamé λ et μ du solide dans n'importe quelle géométrie, pour pouvoir obtenir les propriétés thermiques.

Afin de réduire le nombre de constantes élastiques, on a eu recours à une approximation qui se base sur la valeur du coefficient de Poisson ν pour un cristal. En effet, dans un milieu

continu, le coefficient de Poisson se définit comme le rapport entre les déformations transversales et longitudinales lorsque le système est soumis à une tension axiale, et il est possible de montrer que ce rapport est égal $V = \lambda(2\lambda + 2\mu)$ pour un solide isotrope [53]. Ce coefficient est caractéristique de chaque substance, et est entre -1.0 et 0.5. En introduisant cette valeur de forme empirique, on pourra calculer :

$$V_t = \sqrt{\frac{B_{static}}{\rho} \frac{3}{2} \frac{1-2V}{1+V}} \quad (\text{V-28})$$

$$V_l = \sqrt{\frac{B_{static}}{\rho} 3 \frac{1-V}{1+V}} \quad (\text{V-29})$$

Ainsi la vitesse moyenne de propagation du son peut être exprimée comme :

$$V_m = \sqrt{\frac{B_{static}}{\rho}} f(V) \quad (\text{V-30})$$

$$f(V) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+V}{1-2V} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+V}{1-V} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V-31})$$

En supposant que des conditions isotropes existent, la température de Debye θ_D pourra être réécrite sous la forme [54] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left[\pi^2 V^{\frac{1}{2}} r \right]^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(V) \quad (\text{V-32})$$

Où M est la masse moléculaire du composé, r le nombre d'atomes par unité moléculaire, V est le coefficient de Poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques dans une section précédente. En principe, θ_D dépend du module adiabatique de compressibilité, $B_s(V, T)$, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B_s \cong B_{static} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{V-33})$$

Où E est l'énergie totale du cristal à la température égale à 0 K. En considérant des valeurs de l'énergie, pour une série de volumes molaires, obtenus par la méthode FP-LAPW pour les

conditions statiques ($T = 0$ K), le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre G^* donnée sous la forme :

$$G^*(T, P, V) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(T, \theta_D(V)) \quad (\text{V-34})$$

Une minimisation de G^* permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [55], le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique correspondant $G(P, T)$. Les relations thermodynamiques standards en température et en pression, sont utilisées pour déduire les propriétés macroscopiques.

Les propriétés thermiques de nos cristaux ont été déterminés en utilisant le modèle quasi-harmonique dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal : θ_D . Cette méthode, mise en oeuvre dans le code GIBBS, où son implémentation est décrite avec tous ses détails dans la réf. [56]. Elle requiert seulement un ensemble de points $\{V, E(V)\}$ autour de la géométrie d'équilibre. La courbure de la fonction $E(V)$ change avec le volume. Elle augmente considérablement à mesure que le volume du cristal baisse, et diminue lorsque le cristal se dilate. Cette asymétrie entre la courbure à gauche et à la droite du volume d'équilibre est à l'origine de la dépendance du volume en θ_D (voire équation V.23), et c'est la principale raison de la capacité du modèle quasi harmonique de Debye à prédire le comportement à basse température du cristal, y compris la dépendance de $V(T)$.

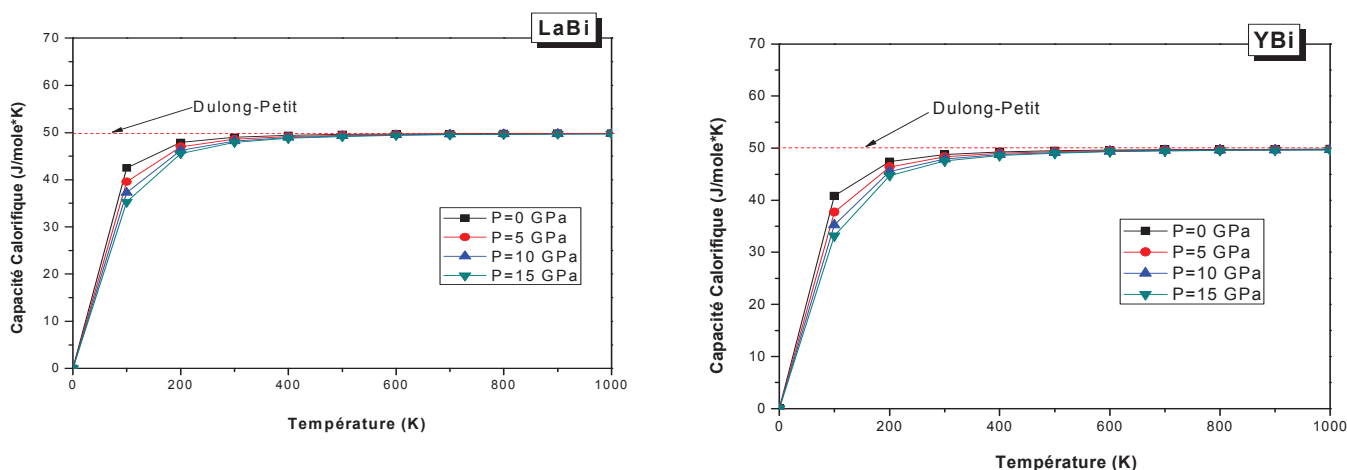


Figure V.9: Variation de la capacité calorifique à volume constant des composées LaBi, YBi, avec la température ainsi que la que la pression.

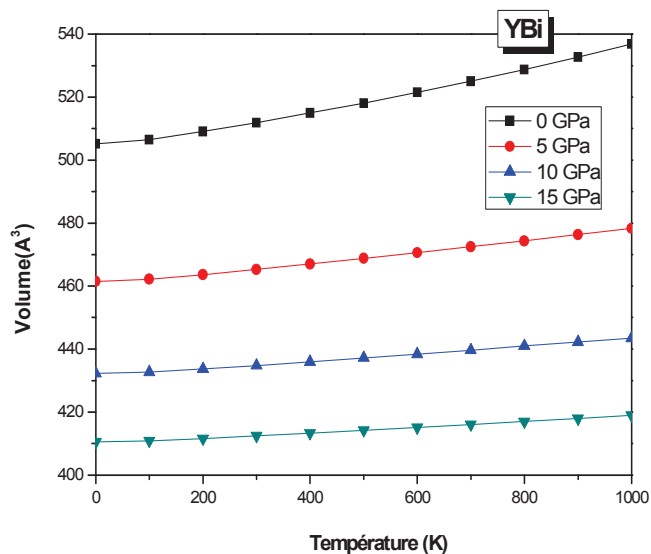
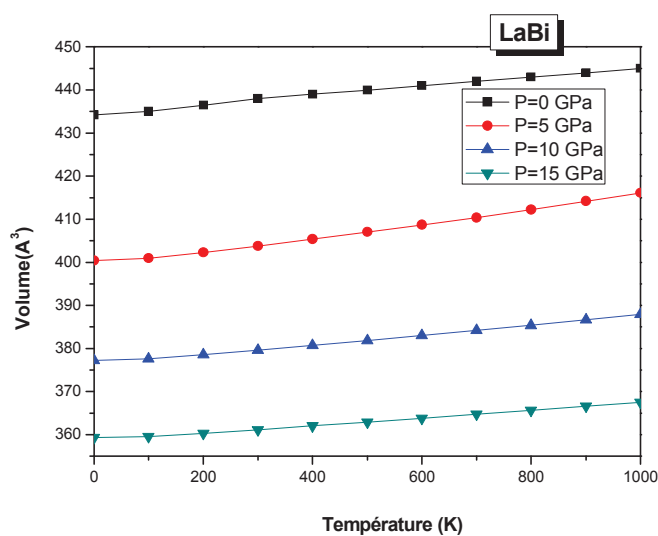


Figure V.10: Variation de volume de des composées LaBi, YBi , avec la température ainsi que la pression.

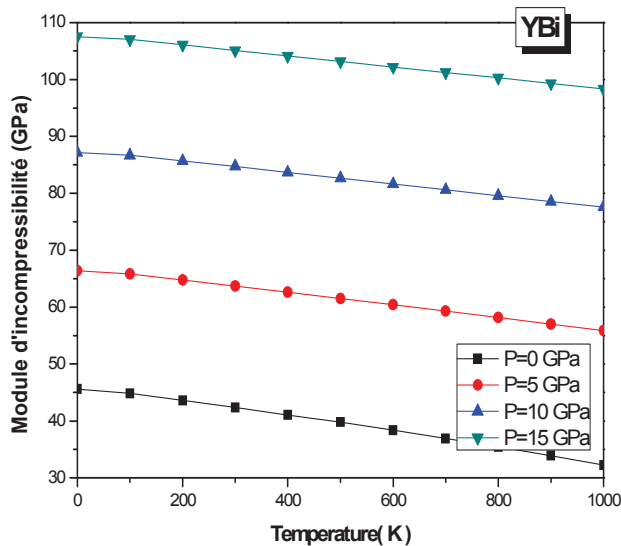
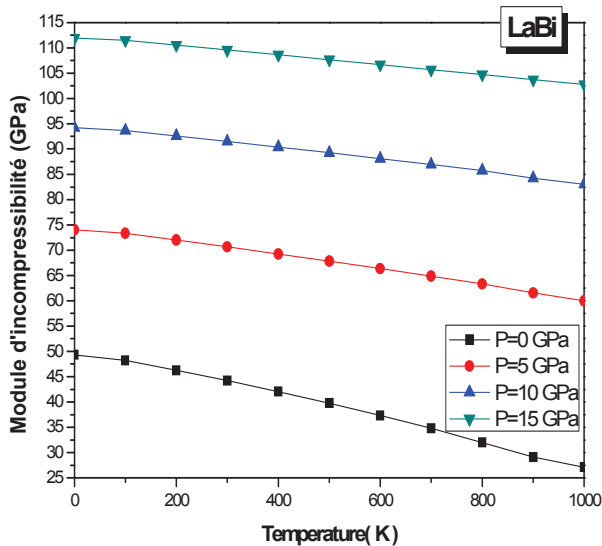


Figure V.11: Variation du module d'incompressibilité des composées LaBi, YBi , avec la température ainsi que la pression.

Les propriétés thermiques de nos composés LaBi et YBi sont déterminées pour la gamme de températures [0-1000 K] sous les concentrations [0.25-0.50-0.75]. L'effet de la pression est étudié dans la gamme de température [0- 15 GPa]. La relation entre la le volume et la température pour différentes pressions est illustrée dans la **Figure V.10**. D'après la **Figure V.10** on voit clairement que le volume vari lentement avec la température. **Figure V.11** montre la variation du module d'incompressibilité avec la température pour différente pression, la courbe indique que B décroît avec T pour une pression déterminer, et inversement la variation de B se croit avec P pour une température constante. On a aussi représenté la variation de la capacité calorifique à volume constant C_v (**Figure V.9**). Il ressort clairement que lorsque $T < 300 K$, la capacité calorifique C_v dépend de la température ainsi que la pression. Ça est dû à l'approximation anharmonique. Pour les hautes températures et pressions, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique est surpressé et C_v des trois deux cristaux LaBi et YBi est assez proche de la limite classique de Dulong-Petit [57].

V.8 Etude de l'Alliages Ternaires $La_xY_{1-x}Bi$

V.8.1 Choix de la super cellule

L'étude *ab initio* des systèmes mixtes est desservie par la nécessité d'adopter des super cellules très larges (supérieure à 100 atomes). La relaxation de grandes cellules par la dynamique moléculaires quantique s'avère hors de portée lorsqu'on ne dispose pas de moyens calculs très puissants compte tenu du temps calculs prohibitif nécessaire à sa réalisation. Une alternative à cette difficulté est le recours au concept du cristal virtuel (VCA) [56] qui simplifie considérablement le traitement mais aux dépens de la description microscopique du système. Dans cette approche toutes les configurations possibles sont moyennées, ce qui aboutit à représenter le système désordonné par une super cellule constituée d'atomes "virtuels". Chacun des atomes est décrit par un même potentiel effectif et les propriétés physiques des systèmes sont simplement déduites par extrapolation linéaire de celles des matériaux parents. Cette approche a vite révélé ses limites pour les systèmes composés de matériaux à large contraste. Pour décrire de façon plus réaliste l'alliages mixte $La_xY_{1-x}Bi$, nous représentons le système par une super cellule de 8 atomes dont la taille correspond à

celle de la maille conventionnelle de la structure Rocksalt. Bien que la description en super cellule représente un net progrès par rapport à l'approximation du cristal virtuel, nous devons être conscients des conditions inhérentes dans lesquelles s'effectue sa mise en œuvre. D'une part du point de vue fondamental, le calcul des propriétés implique pour une concentration fixée l'étude de toutes les configurations possibles de manière à prendre en considération le désordre.

V.8.2 Propriétés structurales

Les **Figures V.12** illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $La_xY_{1-x}Bi$, en fonction de leur concentration en Lanthane, yttrium, obtenue dans la phase structurale rocksalt respectivement dans l'approximation PBE-GGA. Ces valeurs ont été obtenues en considérant les différentes configurations utilisées pour chaque concentration. Nous reportons aux **Tableaux V.5** un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression, quantités extraites de l'équation d'état de système étudié.

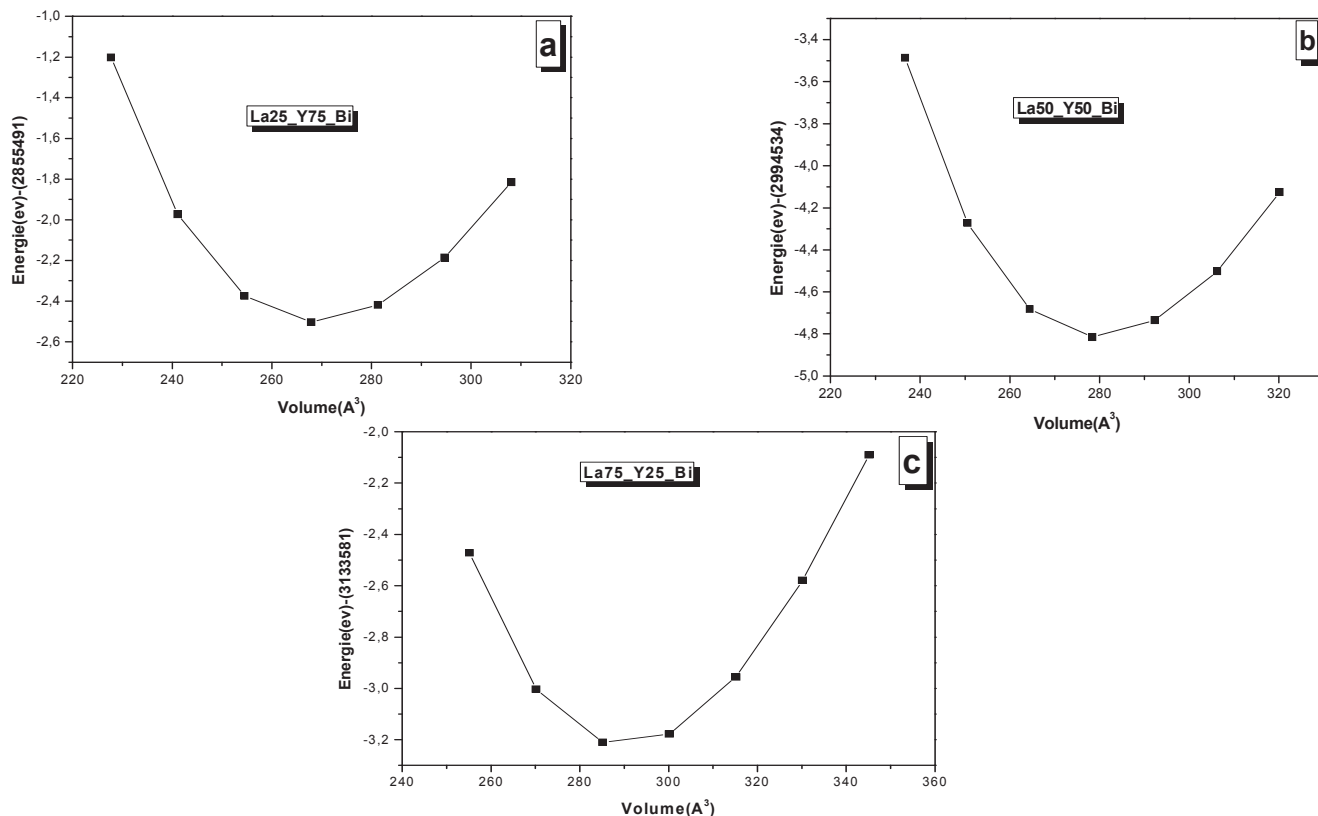


Figure V.12 (a,b,c) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la phase B1 de l'alliage $La_xY_{1-x}Bi$ en fonction de la concentration de Lanthane.

TAB V. 5 : Propriétés d'équilibre : constante du réseau, a_0 ; module de compressibilité B_0 ; et première dérivée du module compressibilité, B' ; énergie de formation.

	Référence	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	E_{coh} (ev)
La₂₅Y₇₅Bi					
	Nos calculs	6.444	48.954	4.337	-29.381
La₅₀Y₅₀Bi					
	Nos calculs	6.528	47.688	4.321	-29.488
La₇₅Y₂₅Bi					
	Nos calculs	6.610	46.231	3.963	-29.690

V.8.2.a La variation de paramètre de maille et d'incompressibilité en fonction de la concentration de Lanthane pour l'alliage ternaire La_xY_{1-x}Bi :

Pour calculer la constante de réseau a_0 à l'équilibre thermodynamique, nous avons utilisé la méthode d'optimisation structurale basée sur technique de minimisation de l'énergie totale du système en se basant sur la théorie FP-LAPW injecté dans le code Wien2k. Les valeurs $a_0(x)$, obtenues pour La_xY_{1-x}Bi, pour différentes concentration de Lanthane ainsi que les valeurs de $B_0(x)$, sont représentées sur les **Figures V.13-V.14** respectivement. Une relation analytique est donnée pour la dépendance du paramètre de maille en fonction de la concentration obtenu par un ajustement quadratique :

$$\begin{cases} a_0(X) = 6.3530 + 0.3746 X - 0.0438 X^2 & (\text{Å}) \\ B_0(X) = 50.5082 - 6.7416 X + 1.717 X^2 & (\text{GPa}) \end{cases} \quad \text{(V-35)}$$

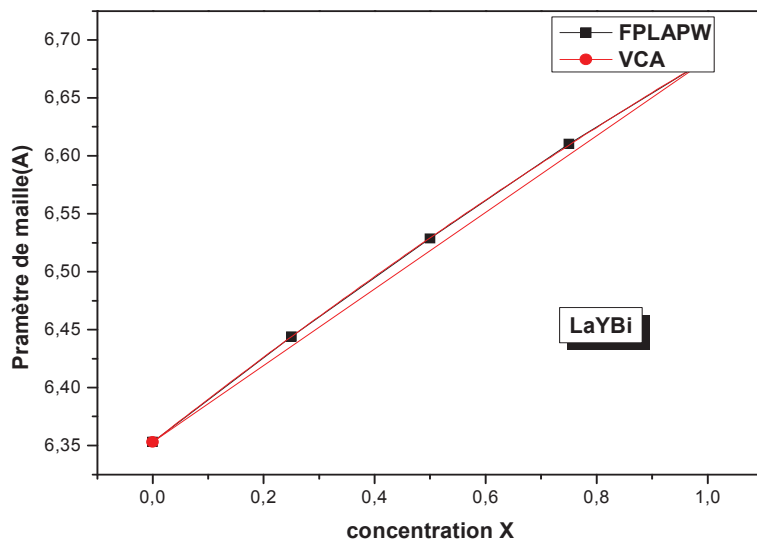


Figure V.13 : La constante de réseau de $La_xY_{1-x}Bi$ en fonction de la concentration de Lanthane pour la phase NaCl (—) ajustement quadratique. (—) la loi de Vegard.

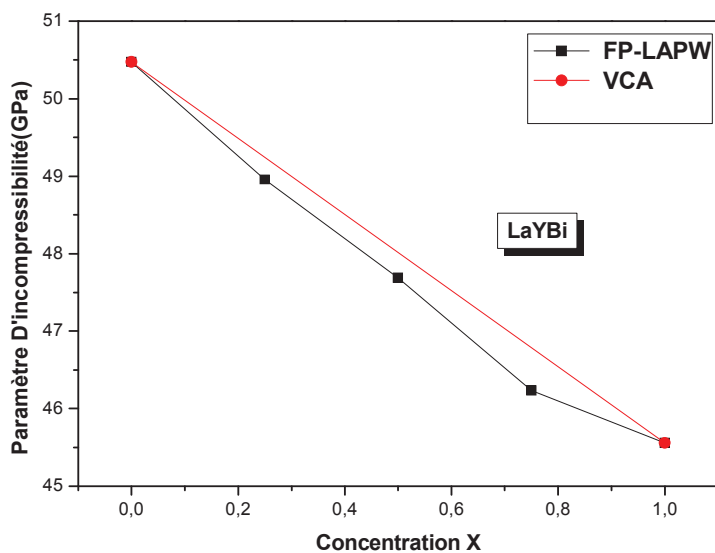


Figure V.14 : Variation de paramètre de d'incompressibilité en fonction de la teneur de Lanthane pour la phase NaCl (—) ajustement quadratique. (—) VCA.

La **Figure V.13** représentent la variation de paramètre de maille en fonction de la concentration de l'alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$. Un petit écart par rapport à la loi de Vegard est clairement visible, en particulier pour les grandes fractions molaires $X \sim 0.5$. On remarque aussi que pour une super-cellule de 8 atome le $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ à tendance à voire de grandes constantes de réseaux sous différentes concentrations. L'origine physique de la déviation par rapport à la loi de vegard devrait être principalement due au large mismatch de la constante de réseau des parents LaBi et YBi, cette différence garantie une bonne adhérence.

Pour la **Figures V.14** qui représentent la variation de paramètre d'incompressibilité en fonction de la concentration de Lanthane de notre alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, on constate que l'écart par rapport à la V.C.A est très important précisément pour les fractions $X \sim 0.25, 0.5, 0.75$. Cet écart ou bien la grande déviation montre que le paramètre d'incompressibilité $B_0(x)$ ne dépend pas de la V.C.A.

Pour la variation de $a_0(x), B_0(x)$ en fonction de la concentration de Lanthane de l'alliage : $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, nous ne sommes pas au courant de toutes les données expérimentales indiquent à quel point la constante de réseau suit la loi de Vegard.

V.8.3 Propriétés élastiques :

Nous avons souligné dans la première partie de ce chapitre l'intérêt accru porté aux calculs des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} des composés parents dans l'esprit de la méthode développée par Mehl *et al* à cause de leur confirmations et prédictions théoriques concernant les pressions de transition de phase. Le but de cette deuxième partie est de compléter les études antérieures en introduisant le calcul des constantes élastiques de notre alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ sous différents concentrations. Notre contribution consiste à analyser les variations induites par ces concentrations sur le comportement des constantes élastiques.

Les valeurs calculées des constantes de C_{11}, C_{12} et C_{44} obtenues pour 0.25, 0.5 et 0.75 de Lanthane sont reportées dans le **Tableau V.6**. Pour $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, il n'existe pas de valeurs expérimentales publiées.

TAB V.6 Modules d'élasticité C_{ij} , module de Young E , de cisaillement G , le quotient de poisson ν et l'anisotropie A , pour $La_xY_{1-x}Bi$.

	Référence	La₂₅Y₇₅Bi	La₅₀Y₅₀Bi	La₇₅Y₂₅Bi
c_{11} (GPa)		120.269	116.808	113.778
c_{12} (GPa)	Nos Calculs	13.297	13.128	12.457
c_{44} (GPa)		51.946	50.369	47.717
A		0.975	0.976	0.941
ν		0.103	0.105	0.107
E		116.362	112.952	108.825
G		52.707	51.098	49.123

Pour estimer la valeur anisotropique de $La_{25}Y_{75}Bi$, $La_{50}Y_{50}Bi$ et $La_{75}Y_{25}Bi$, on a calculé le facteur anisotropique $A = \frac{2c_{44}}{c_{11}-c_{12}}$, les valeurs calculées sont illustrées dans le **Tableau V.6**.

Pour un comportement isotropique $A = 1$, or une valeur plus au moins grande de A indique l'anisotropie. D'après le **Tableau V.6** on voit clairement que le coefficient A pour notre

alliage est différent de l'unité et cela est vérifié pour chaque concentrations ($0 < x < 1$), ce qui nous permet de dire que notre alliage est anisotropes. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour $La_xY_{1-x}Bi$ est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($fragile < 1.75 < ductile$) ce qui nous permet de classifier les composés comme des matériaux fragiles. Nos résultats montrent bien que le $La_{25}Y_{75}Bi$ et $La_{50}Y_{50}Bi$ sont légèrement plus dur que $La_{75}Y_{25}Bi$ avec un module de cisaillement et un module de Young plus grands.

La valeur de Poisson pour un matériau covalent est environ $\nu=0.1$, en revanche pour un matériau ionique est en générale au voisinage de 0.25 [46], d'après le tableau V.3 on peut déduire que le coefficient de Poisson pour $La_{25}Y_{75}Bi$, $La_{50}Y_{50}Bi$ et $La_{75}Y_{25}Bi$ est proche de l'unité ce qui montre le comportement covalent de nos matériaux.

Il est clair que la condition sur les critères de stabilités mécanique de notre alliage est vérifié pour chaque concentration ($0 < x < 1$).

V.8.3.a La variation des propriétés élastiques en fonction de la concentration de $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$

Les valeurs C_{11} , C_{12} et C_{44} obtenues pour $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, pour différentes concentration de Lanthane, sont représentées sur la **Figure V.23**. Une relation analytique est donnée pour la dépendance des constantes élastiques en fonction de la concentration obtenu par un ajustement quadratique :

$$\begin{cases} C_{11}(X) = 125.228 - 21.160 X + 7.777 X^2 \\ C_{12}(X) = 13.084 + 0.844 X - 1.587 X^2 \\ C_{44}(X) = 54.900 - 13.001 X + 5.587 X^2 \end{cases} \quad (\text{GPa}) \quad (\text{V-36})$$

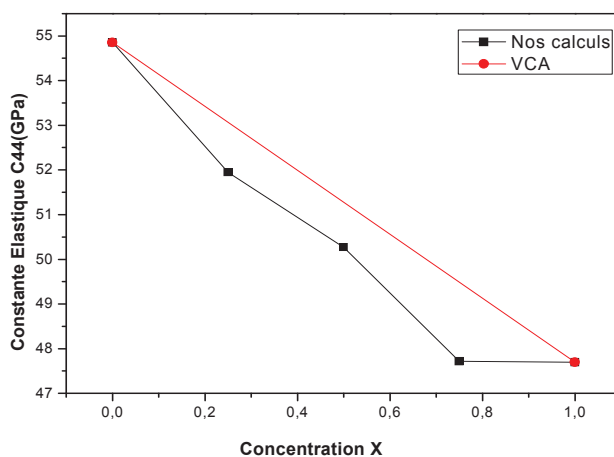
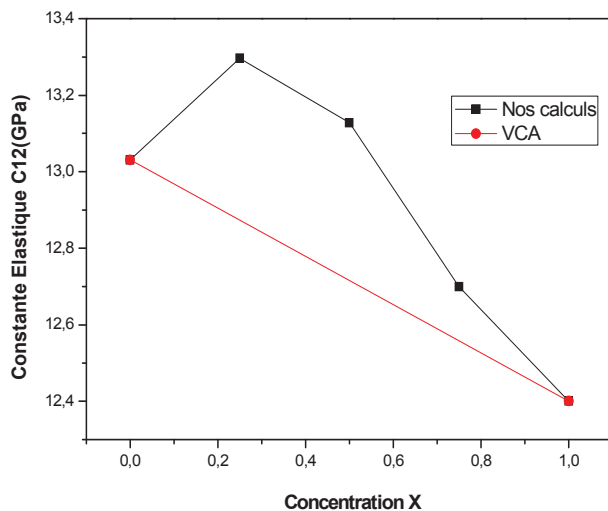
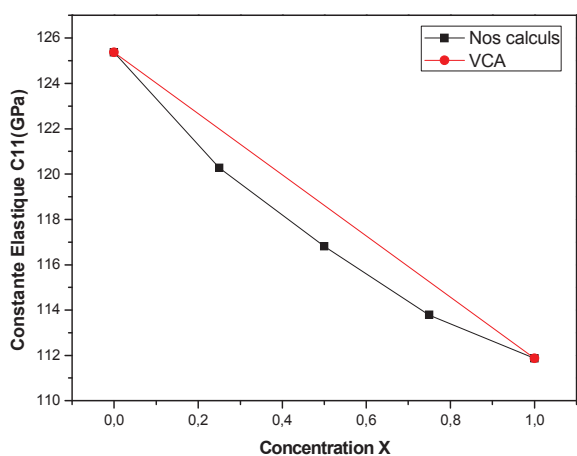


Figure V.15 : Variation des constantes de C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la concentration de Lanthane de l'alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$.

Figures V.15 représentent la variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la concentration La de notre alliage $La_xY_{1-x}Bi$. On voit clairement que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} décroît avec l'augmentation de la concentration de La ($0 < x < 1$), on constate ainsi un écart significative des constantes élastiques par rapport à la V.C.A avec un paramètre de désordre égale a 7.777 GPa , 1.587 GPa pour C_{11} , C_{12} respectivement, et 5.587 GPa pour C_{44} .

V.8.4 Propriétés électroniques

Nous avons étudié dans la première partie de ce chapitre l'intérêt accru porté aux calculs des propriétés électroniques ainsi que les deux densités de charge ainsi que électronique des composés parents $LaBi$ et YBi dans l'esprit de la méthode de Becke-Johnson modifiée par Blaha (TB-mBJ) pour l'énergie d'échange-corrélation. Dans la deuxième partie nous nous tournons vers l'étude des mêmes propriétés mais cette fois ci pour les alliages $La_{25}Y_{75}Bi$, $La_{50}Y_{50}Bi$, $La_{75}Y_{25}Bi$. Notre contribution consiste à analyser l'impacte de la concentration ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sur le comportement électronique des alliages.

Les **Figures V.16- V.17** représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin.

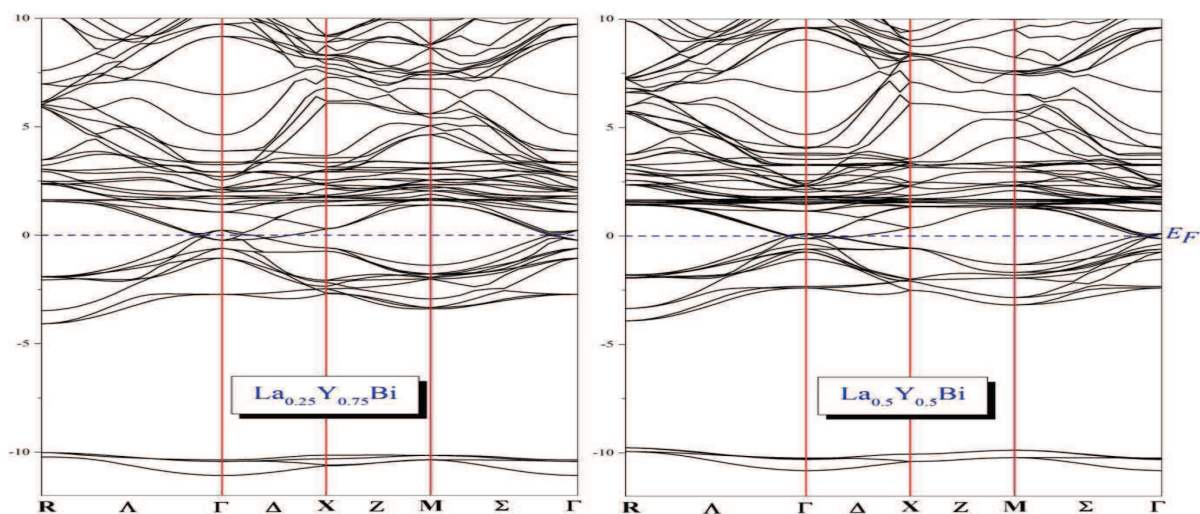


Figure V.16 : Structure de bande du composé $La_{25}Y_{75}Bi$, $La_{50}Y_{50}Bi$, en utilisant les l'approches MBJ.

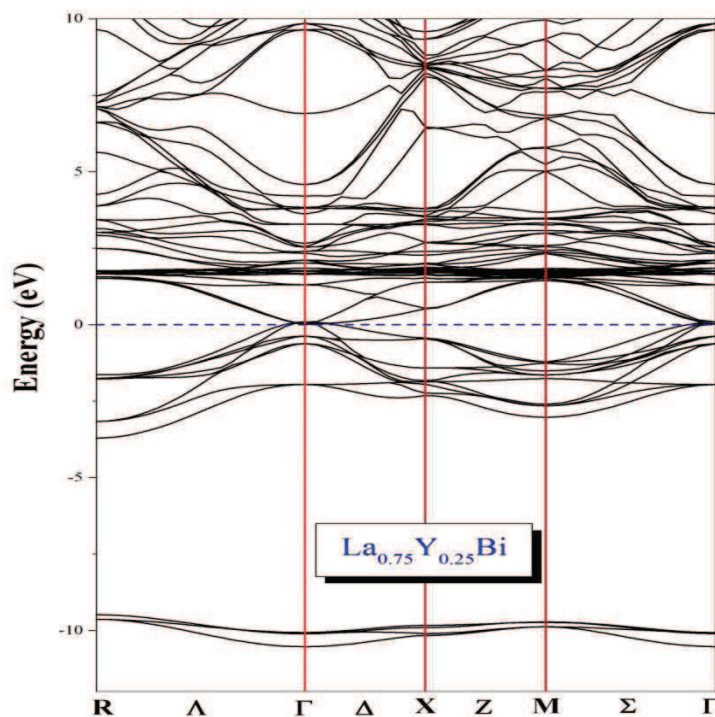


Figure V.17 : Structure de bande du composé $\text{La}_{75}\text{Y}_{25}\text{Bi}$ en utilisant l'approches MBj.

La structure de bande des alliages ternaires prédit que les composés $\text{La}_{25}\text{Y}_{75}\text{Bi}$, $\text{La}_{50}\text{Y}_{50}\text{Bi}$ ont des caractères semi-métalliques car leurs bandes de conduction et de valences ne sont pas bien séparées.

La structure de la bande $\text{La}_{75}\text{Y}_{25}\text{Bi}$ a montré que le minimum de bande de conduction (CBM) et le maximum de bande de valence (VBM) se chevauchent près du niveau de Fermi au centre de (BZ). Cette découverte indique que ce composé présente un comportement semi-conducteur sans intervalle

En comparant les structures à cinq bandes, nous concluons que l'écart d'énergie au niveau de Fermi est presque nul lorsque la concentration du dopé La est diminuée.

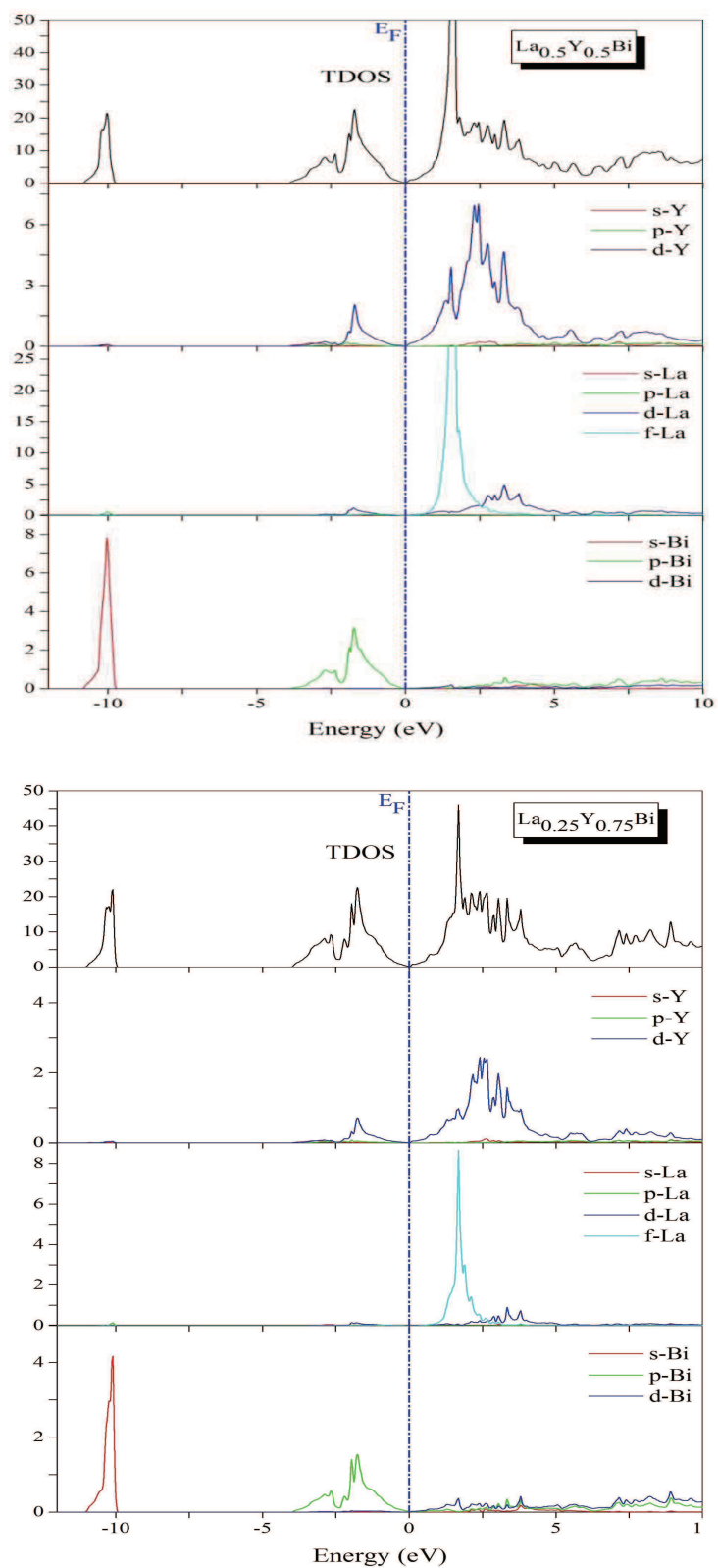


Figure V.18 : Densité d'état partielle et totale des alliages $\text{La}_{25}\text{Y}_{75}\text{Bi}$, $\text{La}_{50}\text{Y}_{50}\text{Bi}$.

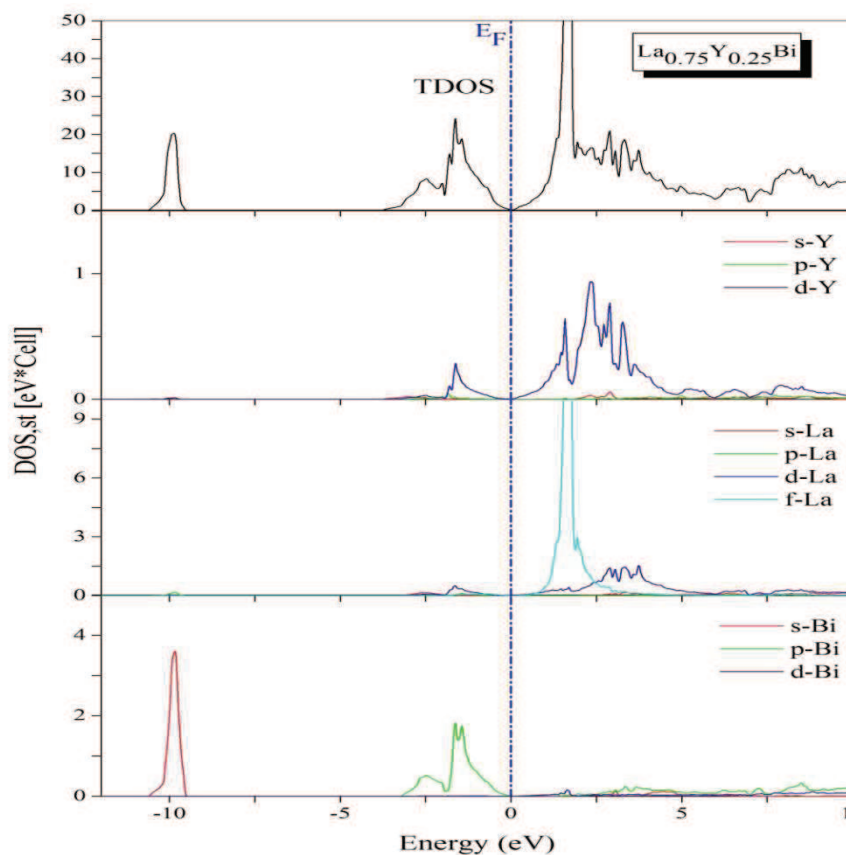


Figure V.19 : Densité d'état partielle et totale de l'alliages $La_{0.75}Y_{0.25}Bi$.

Pour la bande de conduction proviennent principalement des états Y-d pour YBi et révèlent une forte hybridation entre les états La-f et La-d pour LaBi.

La bande de conduction présente également pour les deux composés binaires une faible hybridation entre les états (s, p et d) -Bi.

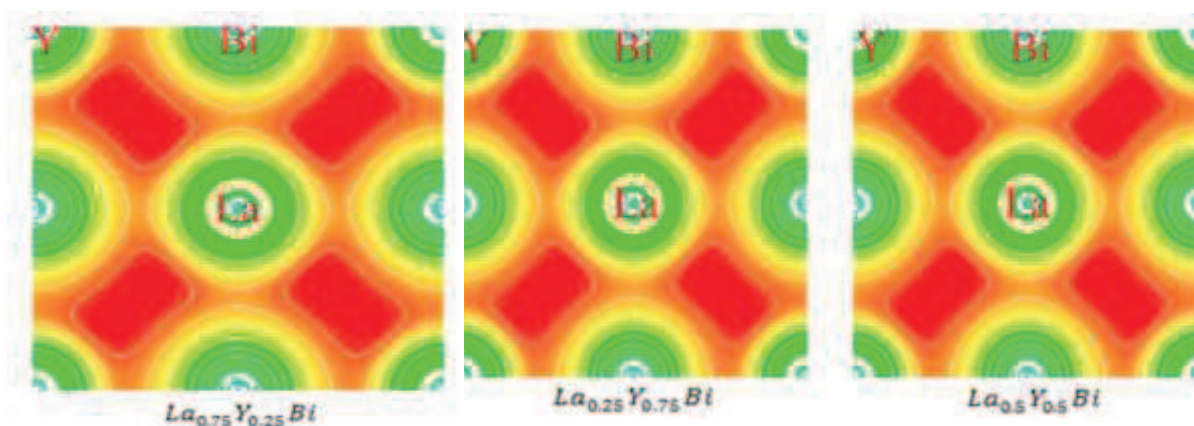


Figure V.20: Les diagrammes de densité de charge des électrons de valence dans le plan (100).

V.8.4.1 La densité de charge électronique de Valence et la liaison

La nature de la liaison chimique entre le cation et l'anion peut être expliquée par la densité de charge électronique des matériaux étudiés. La distribution de charge électronique de valence des alliages $La_{25}Y_{75}Bi$, $La_{50}Y_{50}Bi$, $La_{75}Y_{25}Bi$ le long d'un plan (100) est représentée sur la **Figure V.20**. A partir des courbes de niveau de la densité de charge électronique, il convient de noter que la liaison entre les atomes (Y, La et Bi) est principalement covalente. L'apparition de cette nature covalente est provoquée par la forte hybridation p-d.

La principale différence entre ces contours est du à la nature covalente semble être plus faible lorsque la concentration de dopage x est augmentée.

V.8.5 Propriétés thermiques

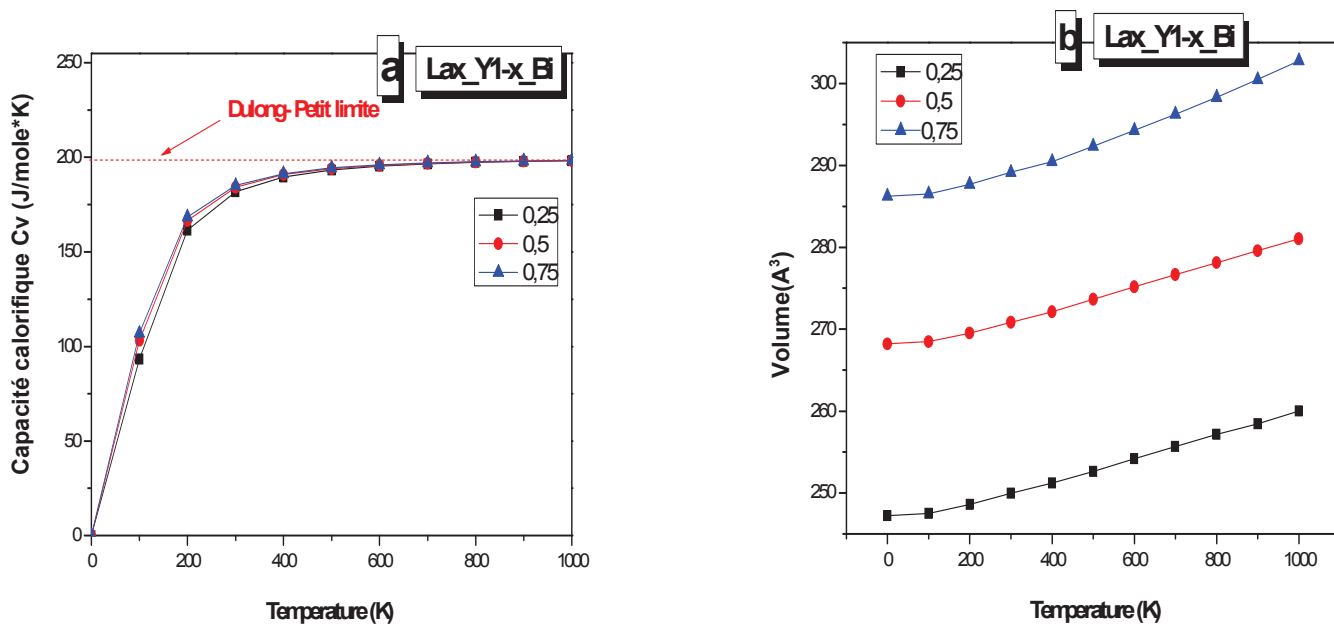


Figure V.21 (a, b): Variation de la capacité calorifique ainsi que le volume de l'alliage $La_x Y_{1-x} Bi$, avec la température pour les concentration x = 0.25, 0.5 et 0.75 de Lanthane.

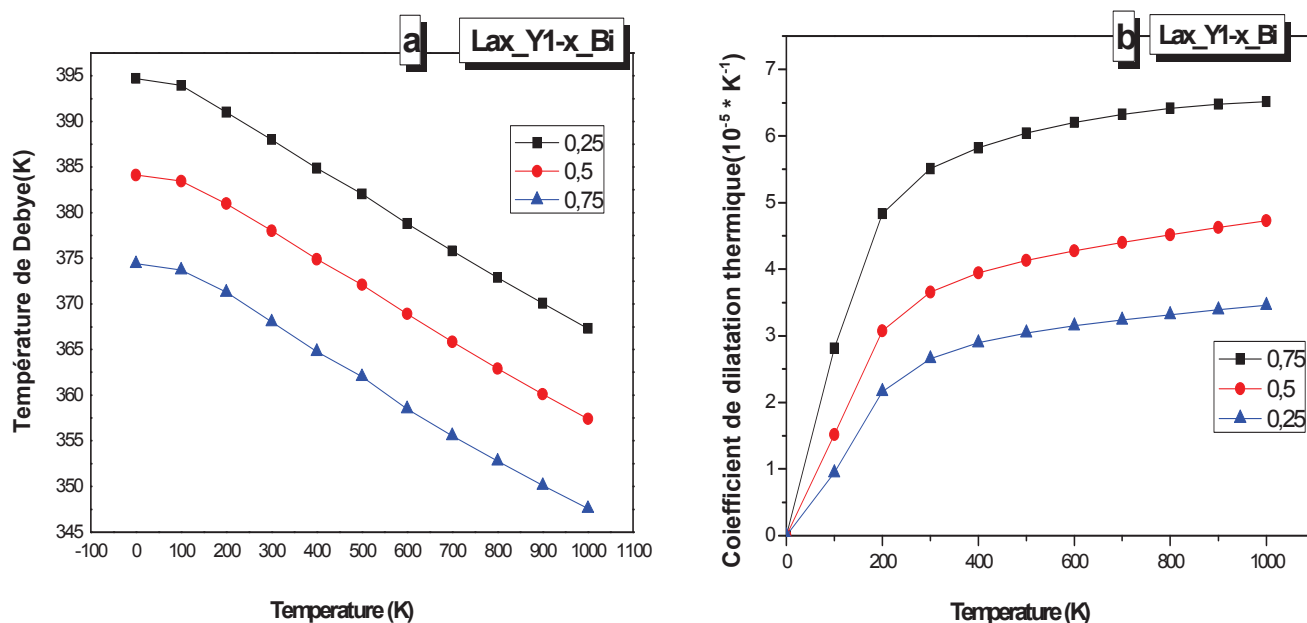


Figure V.22 (a, b): Variation de la température de Debye ainsi que le coefficient de dilatation de l’alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, avec la température pour d les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 de Lanthane.

Déterminer les propriétés thermiques de notre alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, nous permet de comprendre son comportement sous l’influence de la température. Les grandeurs thermiques tel que : C_v , V, θ_D et α sont déterminées pour la gamme de températures [0-1000 K] sous les concentrations [0.25, 0.50 et 0.75]. L’effet de la pression est nul $P=0$. La relation entre le volume et la température pour différentes concentrations est illustré dans la **Figure V.21(b)**. D’après la figure on voit clairement que le volume varie lentement avec la température. A partir de la **Figure V.22 (b)** on remarque que l’effet de la température T sur la température de Debye θ_D pour notre alliage est presque nul entre [0- 100 k], au dessous de cette gamme de température θ_D varie linéairement et d’une façon très modérée avec la température pour chaque concentration $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 . Les valeurs de températures pour $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.50}\text{Bi}$, $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}$ et $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ sont respectivement 388.00K , 378.01 K et 368.02 K .

On a aussi représenté la variation de la capacité calorifique à volume constant C_v **Figure 21(b)**. Il ressort clairement que lorsque $T < 300 K$, la capacité calorifique C_v dépend de la température. Ça est dû à l'approximation anharmonique. Pour les hautes températures et pressions, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique est supprimé ou on remarque que la courbe de C_v est assez proche de la limite classique de Dulong-Petit [57] pour chaque composition $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , les valeurs obtenues des $La_{0.25}Y_{0.50}Bi, La_{0.5}Y_{0.5}Bi$ et $La_{0.75}Y_{25}Bi$ sont respectivement $181.699 J mole^{-1} K^{-1}$, $184.123 J mole^{-1} K^{-1}$, $185.091 J mole^{-1} K^{-1}$.

Le coefficient de dilatation thermique α est illustré dans la **Figure V.22 (b)**. D'après la figure la variation de α pour les basse température est sous la forme T cube [58], cela est vrai pour chaque concentration. En revanche cette variation est presque linéaire pour les hautes températures $La_{0.25}Y_{0.50}Bi, La_{0.5}Y_{0.5}Bi$ et $La_{0.75}Y_{25}Bi$ sont respectivement $5.510 * 10^5 K^{-1}$, $3.653 * 10^5 K^{-1}$, $2.656 * 10^5 K^{-1}$.

V.8.6 Diagrammes De Phases

Nous utilisons le modèle de la solution régulière (Regular Solution Model) [49, 50] tel qu'il a été appliqué pour étudier la stabilité de phase des systèmes mixtes $La_xY_{1-x}Bi$. L'énergie libre de Gibbs de fusion s'exprime par la relation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (V-37)$$

Où ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange. L'enthalpie du mélange est définie par la différence en énergie entre celle de l'alliage et celles des constituants pondérée par leur concentrations telle que :

$$\Delta H_m = E_{LaXB_i} - X E_{LaBi} - (1 - X)E_{XB_i} \quad (V-38)$$

$$\Delta H_m = E_{Sc_xY_{1-x}Bi} - X E_{ScBi} - (1 - X)E_{YBi} \quad (V-39)$$

Les valeurs moyennes de ΔH_m calculées à partir des cinq configurations associées à la super cellule de 8 atomes ont été utilisées pour la détermination du paramètre d'interaction relatif au système Ω concentration 0.25, 0.5, 0.75.

L'énergie de mélange ΔH_m peut encore être exprimée selon la forme :

$$\Delta H_m = \Omega X(1 - X) \quad (\text{V-40})$$

Où Ω représente le paramètre d'interaction relatif au système étudié. En reformulant l'équation (V-31) d'une autre manière :

$$\Omega = \frac{\Delta H_m}{X(1-X)} \quad (\text{V-41})$$

Ainsi, on peut déduire pour chaque x , une valeur de Ω à partir des valeurs calculées (DFT) de ΔH_m . Le paramètre d'interaction Ω dépendant de x est ensuite obtenu par un ajustement linéaire aux valeurs Ω obtenues. ΔS_m étant toujours positive, deux cas peuvent se présenter. Le cas où Ω est négatif qui engendre une énergie libre ΔG_m négative sur toute la gamme de concentration à chaque température. Le cas où Ω est positif comme dans notre travail. L'effet de la température sur le comportement de l'énergie libre devient très important particulièrement aux températures élevées.

Pour obtenir la valeur de Ω en fonction de x nous effectuons un ajustement linéaire. La meilleure solution correspond à :

$$\Omega(x)_{\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}} = -9.405 X + 28.640 \quad (\text{K.Joule/mole}) \quad (\text{V-42})$$

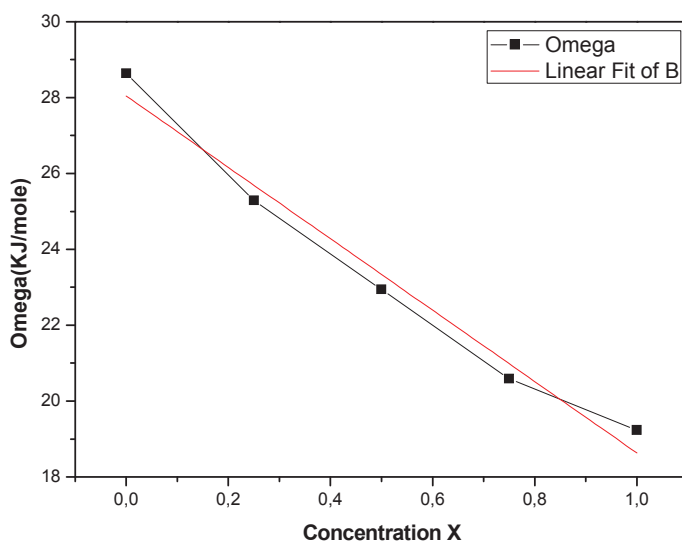


Figure V.23 : Evolution des paramètres d’interaction Ω en fonction de la concentration de alliage $La_xY_{1-x}Bi$.

L’expression complète de ΔG_m en fonction de la concentration s’obtient simplement en explicitant l’entropie de mélange ΔS_m qui s’écrit :

$$\Delta S_m = -R[X * \ln X + (1 - X) * \ln(1 - X)] \tag{V-43}$$

Où R est la constante du gaz parfait. L’énergie libre de mélange est calculée à une température fixée pour toutes les concentrations avec l’expression (V-34) de ΔS_m et avec le paramètre linéaire Ω dépendant de la concentration. La courbe ΔG_m en fonction de la concentration permet d’extraire pour une température inférieure à une température critique T_c

L’exploitation de l’ensemble des courbes ΔG_m établies à différentes températures que nous n’avons pas reproduites dans ce travail a permis d’établir le diagramme de phase présenté dans les **Figures V.26** (a,b,c) . Le diagramme est bien assymétrique et explicite les régions stable, instable et métastable de chaque alliage. Ils permettent aussi de définir les températures critiques de notre alliages. $T_c [La_xY_{1-x}Bi]=1439.545[K]$, température au dessus de laquelle l’alliage est stable à toutes les concentrations.

Ces résultats indiquent que $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, est un alliage stables dans une large plage de concentrations intermédiaires à des températures normales de croissance.

En derniers nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales et théoriques à-propos des propriétés thermiques notre alliage.

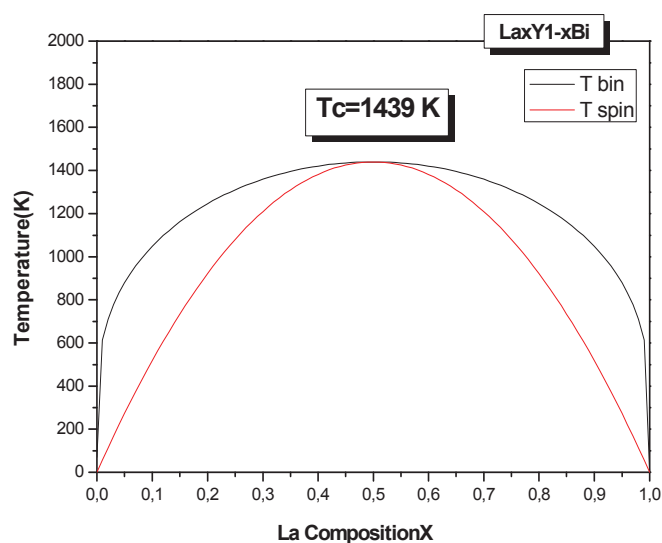


Figure V.24 : Diagramme de phase (déterminé en utilisant le modèle de solution régulière) de l'alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$. La ligne binodale est définie par (—) ; la courbe spinodale est définie par (—)

Conclusion Générale

Dans ce travail, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons étudié les propriétés Physico-chimiques de LaBi et YBi ainsi que de leurs alliages.

Les simulations de type *ab initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimique difficile à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du LaBi, YBi dans la phase Rocksalt (la phase la plus stable). On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, et le module de compressibilité B. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques.

L'étude des propriétés dynamiques des alliages $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, sous différentes concentrations 0.25, 0.5 et 0.75 nous a montré que la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration obéit à la loi de Vegard avec un paramètre de désordre plus au moins petit ou bien négligeable. Pour le paramètre d'incompressibilité on constate que l'écart par rapport à la V.C.A est très important, cet écart ou bien la grande déviation montre que le paramètre d'incompressibilité ne dépend pas de la V.C.A.

. L'étude des structures de bandes électroniques, des densités d'états, nous a permis de faire les conclusions suivantes :

Pour les alliages binaires YBi et LaBi, les résultats de leur structure en bande révèlent le comportement semi-métallique pour YBi et le comportement semi-conducteur avec gap indirect ((Γ -X) pour LaBi.

La structure en bande des alliages ternaires prédit que les composés $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{Bi}$, $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}$ ont des caractères semi-métalliques car leurs bandes de conduction et de valences ne sont pas bien séparées. La structure de la bande $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ a montré que le minimum de bande de conduction (CBM) et le maximum de bande de valence (VBM) se chevauchent près du niveau de Fermi au centre de (BZ). Cette découverte indique que ce composé présente un comportement semiconducteur sans intervalle.

En outre on a calculé les propriétés élastiques en utilisant la méthode de Mehl. Grâce à la puissance que procure la méthode FPLAPW, nous avons pu démontrer la stabilité du calcul des modules élastiques pour notre alliage. Plusieurs constantes dynamiques ont été ainsi calculées. on constate ainsi un écart significative des constantes élastiques par rapport à la V.C.A avec un paramètre de désordre égale a 7.777 GPa , 1.587 GPa pour C11, C12 respectivement, et 5.587 GPa pour C44.

Nous avons de même procédé à l'intégration des effets thermiques et de pression pour LaBi et YBi ainsi que leur alliage $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ et on a remarqué que le calcul des cristaux purs requiert un modèle de la dynamique associée à la vibration dans le solide. Pour cela, nous avons eu recours au modèle quasi harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume.

En derniers on a pu calculer la température critique T_c au dessus de laquelle notre alliage se trouvent dans une phase d'instabilité en se basant sur le modèle de la solution régulière où : $T_c [\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}] = 1439.545[\text{K}]$.

Actuellement, il n'existe pas de résultat expérimental sur les constantes élastiques et les propriétés thermiques de la structure cubique de nos matériaux. Nous espérons que ce travail préliminaire pourrait servir de référence à des études expérimentales ultérieures afin de promouvoir davantage les applications optoélectroniques des matériaux étudié.

Références:

- [1] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [2] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [9] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [10] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **B 23**, 5048 (1980).
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [12] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [15] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [17] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement* (McGraw-Hill, New York, 1973).
- [18] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**: 5212, 1972.
- [219] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**: 5747, 1973.
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**: 5188, 1976.
- [21] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**: 151, 1937.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [104] L. Vegard, *Z. Phys.* **5** : 17, 1921.
- [106] *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les éditions de physique, paris, (1988).

- [23] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [24] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [125] Henry Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, (1987).
- [26] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [27] Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [28] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [29] J.S.Blakemore.Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J.Appl.phys.53(10) .October (1982).
- [30] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semiconducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
- [31].S.Bounab,Thèse de magister,Univ.de Constantine,Algeria,(2002).
- [32].L.Vegard,Z.Phys.5 (1921)17.
- [33].K.Kassali,N.Bouarissa,Solid State Electronics 44(2000)501.
- [34].S.Adachi,J,Appl.Phys.61(1987)4869.
- [35].N.Bouarissa,Mater.Sci.Eng.B86(2001)53.
- [136].N.Bouarissa,Superlattices and Microstructure,Vol.26,No.4,(1999).280
- [37].S.J.Lee,T.S.Kwon,K.Nahm,C.K.Kim,J.Phys.Condens.Matter2(1990)3253.
- [38].N.Bouarissa,Phys.Lett.A245(1998)285.
- [139].N.Bouarissa,K.Kassali,Phys State.Sol.(b)228,No.3,(2001)665.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ViennaUniversity of Technology, Vienna, Austria, (2001). (ISBN3-9501031- 1-2).
- [36] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).
- [142] Shouxin, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, Hong Liu, Solid State

Communications 149(2009) 996-999.

[143] P. Blaha, K. Schwarz, Wien2k, Vienna University of Technology, Austria, 2002.

[144] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, M. Rajagopalan, *Physica B* 315 (2002) 64-73.

[145] S.H. Mir, P.C. Jha, M.S. Islam, A. Banerjee, W. Luo, S.D. Dabhi, P.K. Jha, R. Ahuja, *Sci. Rep.* 6 (2016) 29309.

[146] G. Gököglü, A. Erkiş, *Solid State Communications* 147 (5e6), 221e225.

[150] J. Hayashi, T. Toyama, N. Hoshi, I. Shirovani, T. Kikegawa, *Photon Factory Activity Rep.* 2005 Part B 23 (2006) 187.

[151] A. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Japan* 54 (1985) 677.

[44] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev.* B41: 10311, 1990.

[18] Z. Charifi, A.H. Reshak, H. Baaziz, *Solid State Commun.* 148 (2008) 139.

[40] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.

[41] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* 65 (1952) 349.

[45] F. Peng, D. Chen, H. Fu, X. Cheng, *Phys. Stat. Solid. b* 246 (2009) 71.

[51] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

[155] Z. Charifi, A.H. Reshak, H. Baaziz, *Solid State Commun.* 148 (2008) 139.

[156] S.H. Mir, P.C. Jha, M.S. Islam, A. Banerjee, W. Luo, S.D. Dabhi, P.K. Jha, R. Ahuja, *Sci. Rep.* 6 (2016) 29309.

[46] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Matter. Res.* 31 (2001) 1.

[39] H. Rached, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, M. Rabah, R. Khenata, S. Bin Omran, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2013) 93e108.

[25] M. Shoaib, G. Murtaza, R. Khenata, M. Farooq, Roshan Ali.

[52] G.J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* 64483, (2001)

[53] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 3rd English ed. (Pergamon Press, Oxford, 1986; Nauka, Moscow, 1987).

[54] Miguel Álvarez Blanco, *Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones*, Thèse de doctorat (Universidad de Oviedo) 1997.

[55] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, (2004) 57–72.

[56] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B 1, 3351 (1970); R. Hill and D. Richardson, J. Phys. C 4, L289 (1971).

[57] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chem. Phys. 10 (1819) 395.

[58] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.

[49] R.A. Swalin, R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, J. Wiley, New York (, 1972..

[50] L. Teles, J. Furthmüller, L. Scolfaro, J. Leite, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 62 (2000).



The effect of Lanthanide doping on the structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of YBi: An ab-initio study

M.E.A. Belhadj^a, H. Rached^{a, b, *}, D. Rached^a, S. Amari^b

^a Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, Algeria

^b Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatic, Hassiba BenBouali University of Chlef, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 December 2017

Received in revised form

22 March 2018

Accepted 13 April 2018

Keywords:

DFT calculations

Rare-earth doped alloys

Electronic structure

Semiconductor

ABSTRACT

The main investigation goal of this work is to give report on the effect of Lanthanide doping in YBi. The present results were done by means of DFT calculations. The analysis of structural calculations reveals that, the lattice parameters of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ varies linearly with the investigated concentration x , which indicates that the Vegard's law is valid for this calculation however, for the effect on bulk modulus the results show the existing of a large deviation from a linear concentration dependence (LCD). The elastic constants C_{ij} and their related macroscopic moduli was predicted. The influence of La-doped on thermodynamic stability was explored on the basis of regular solution model. Furthermore, the temperature effect on: heat capacity at constant volume (C_V), thermal expansion (α) and Debye temperature (θ_D) have been investigated by the quasi-harmonic Debye model. To calculate the electronic structure of the investigated compounds we have used the Tran and Blaha-modified Becke–Johnson (TB–mBJ) method. The electronic structures reveal that the compounds with the concentration 0, 0.25 and 0.5 have semi metallic characters. Furthermore, the results reveal a gapless semiconducting behavior for $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ alloy.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The rare-earth monpnictides binary alloys have attracted a full attention of the scientific community in term of their broad range of properties [1–7]. They exhibit a rich variety of structural, magnetic, transport, mechanical and vibrational properties. H. Showkat [8] and Dinesh C. Gupta [9] studied the structural, elastic and phonon properties of lutetium monpnictides. S. Amari et al. [10,11] studied by first-principle techniques the structural, electronic and elastic properties of thorium monpnictides ThX (N, P, As, Sb and Bi) and Californium monpnictides (CfN and CfP). Recently M.E.A. Monir [12] have studied structural, elastic and electronic properties of fermium monpnictide compounds FmX (X = P, As, and Sb) in rock-salt (B1), CsCl (B2), and zinc-blend (B3) structures using the first-principles calculations.

The Lanthanum mono pnictide namely LaBi was predicted as a good candidate for optoelectronic applications [13] due to their semiconducting nature. The LaBi compound crystallizes under

ambient conditions in the rock salt (RS) structure [14]. The high pressure influence on the phase transition of LaBi compound has been explored both theoretically and experimentally [15,16], and first order phase transition often results in the transformation from Stable crystal structure NaCl to CsCl at around 11.5 GPa [17] for the experimental study and 11.5 GPa for the theoretical study [16]. The temperature effect on LaBi compound has been determined in the range of 0–1400 K by Driss Khodja et al [13]. Also for this compound, the electronic structure has been studied by various approximations [18–22], the most recent approximations as the Engel–Vosko generalized gradient approximation [23] and the Tran and Blaha-modified Becke–Johnson [24] (EV-GGA and TB-mBJ) show a semi metallic behavior of this compound. Yttrium pnictide compound namely YBi crystallize also in (RS) structure. Shoab et al. [25] have mentioned the possibility of using this compound in thin films, but until now less effort has been made to study the physical properties of this material. In previous theoretical calculations, there is only few reports on thermodynamic and elastic stability of YBi [25–28]. From the previous electronic calculation, the YBi compound exhibits an indirect band gap.

Similar crystal structure and small mismatch of our binary compounds provide a specific advantage to combine LaBi, YBi to

* Corresponding author. Magnetic Materials Laboratory, Faculty of exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, Algeria.

E-mail addresses: habib_rached@yahoo.fr, h.rached@univ-chlef.dz (H. Rached).

each other. This natural combination leads not only to exploring new class of materials shed light on a new ternary alloys, but it's also useful to discover novel various physical properties between LaBi and YBi thus new phenomena. In order to widen previous theoretical works on LaBi and YBi compounds and enriched literature for the first time by new ternary alloys $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ in the objective to propose a new materials for optoelectronic application. We have investigated the structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of ternary $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys by means of the plane wave method namely FP-LAPW.

2. Computational methods

In the present work, the calculations of the structural, elastic and thermodynamic properties of rock-salt La-doped YBi alloys have been studied using the FP-LAPW method based on density functional theory (DFT) [29–34], implemented in the Wien2k code [19]. Exchange–correlation (XC) energy of electrons were considered using the generalized-gradient approximation (GGA) established by Perdew Burke Ernzerhof (GGA-PBE) [35]. The chosen R_{MT} (smallest muffin-tin sphere radius) values of La, Y and Bi are 2.5, 2.4, and 2.8 (a.u), respectively. The $R_{\text{MT}}^*K_{\text{max}}$ parameter is set to 8. The Fourier expanded charge density G_{max} is set to 14 (Ryd)^{1/2} for all our calculations. The Monkhorst-Pack method in the first Brillouin zone (IBZ) is performed. We have calculated the total energy of the binary and ternary compounds as a function of k-point grids in order to find a good mesh. The convergence for k-point sampling was checked and set out to $(13 \times 13 \times 13)$ k-mesh for the binary system. Due to the cell symmetry the k-points have been reduced to $(8 \times 8 \times 8)$ k-mesh for the ternary system. To calculate the electronic structure of the proposed compounds we have used the Tran and Blaha-modified Becke–Johnson (TB–mBJ) method for the exchange–correlation energy.

3. Ground-state properties

In order to estimate the equilibrium structural parameters of LaBi, YBi and their ternary $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys in the rock-salt phase as shown in Fig. 1, we first minimize the crystal total energy for each materials with respect both atomic position and cell parameters. Then, using the empirical Murnaghan's equation of state [36], to fit the total energy as a function unit of volume and find the corresponding lattice parameters, total energy and bulk modulus which are recapitulated in Table 1 and compared with previously available

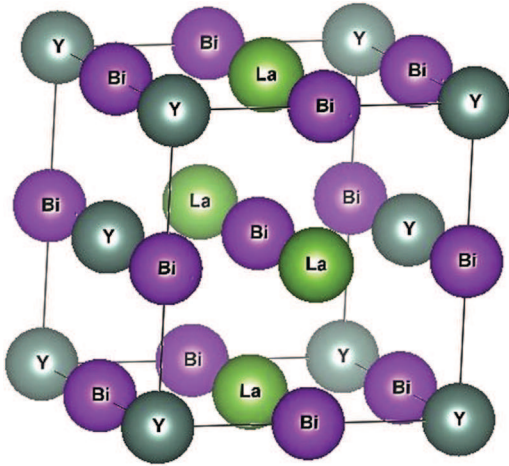


Fig. 1. The crystalline structures considered in this work ($\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}$ compound).

results. It can be remarked that our calculated values with GGA approximation are reasonably comparable with experimental and theoretical results.

Figs. 2 and 3 illustrate the Lattice parameters and bulk modulus as function of composition x , together with Vegard's law for the proposed alloys. From Fig. 2, we can note that the lattice constants increases almost linearly with composition, and follows Vegard's law [37] with negligible lattice bowing -0.043\AA . But the contrary was observed for the bulk modulus, which show the existing of a large deviation from a linear concentration dependence (LCD) reported in Fig. 3. The corresponding down word bowing equal to 1.717 GPa, indeed, this deviation is influenced by the large mismatch of bulk modulus between LaBi and YBi binary compounds.

4. Mechanical properties

In attempt to identify the effect of La-doping on mechanical stability, we have investigate the elastic independent constants for a finite strain. The more description for this method can be found in Ref. [38]. These constants indeed, contribute not only to understanding stability and stiffness of our materials under extreme conditions but can provide a huge number of information about fundamental properties of the materials.

The calculated elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) at normal conditions for $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ are listed in Table 2. To date, there is no experimental report in the elastic constants for the herein investigated compounds. The calculated constants of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ are consistent with available theoretical data at some selected composition. For each concentration, it is noticed that, $C_{11} > C_{44} > C_{12}$, which indicate the higher resistivity of our materials to deformation along the principal crystallographic directions [100] as compare to along [010] direction. The mechanical stability of our alloys has been checked by the fulfillment of the stability criteria for cubic crystals [39]:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, \cdot C_{11} > 0, \cdot C_{44} > 0, \cdot C_{11} + 2C_{12} > 0;$$

Investigation of the hardness and strength of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ at different compositions is a fundamental source of information which leads to characterize the mechanical properties of the proposed compounds. For this purpose, we have used the calculated elastic constants to estimate the macroscopic elastic modulus such as: shear modulus G_H and Young's modulus via the Voigt-Reuss-Hill approximation [40–42]:

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (1)$$

The Voigt's shear modulus G_V and Reuss's modulus G_R can be written as:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2)$$

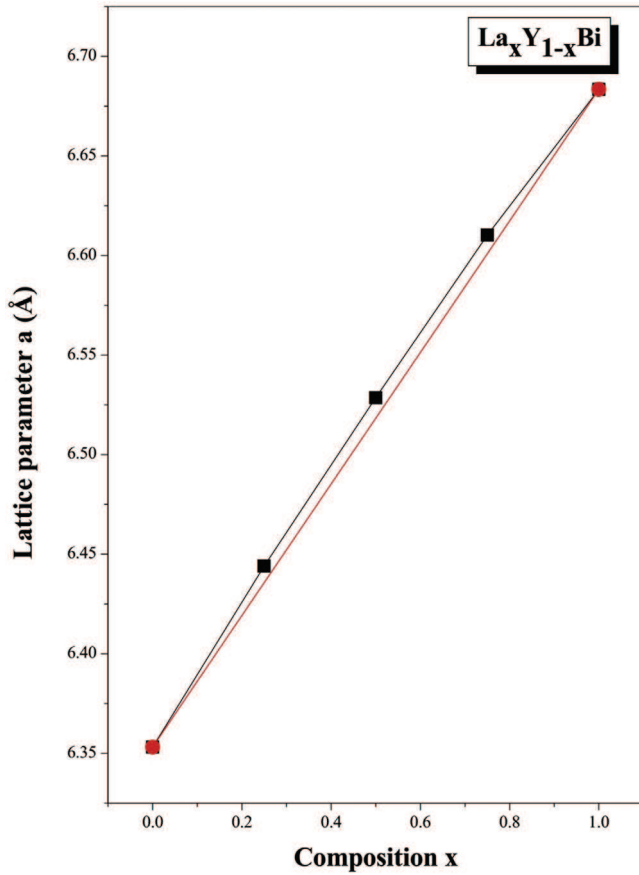
$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3)$$

Young's modulus E and the Poisson's ratio ν are also predicted from shear modulus G_H and bulk modulus by the following expressions:

$$E = \frac{9G_H B_T}{G_H + 3B_T} \quad (4)$$

Table 1The Calculated equilibrium parameters (lattice constant a_0 (Å), bulk modulus B (GPa), and its pressure derivatives B') for $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) Alloys.

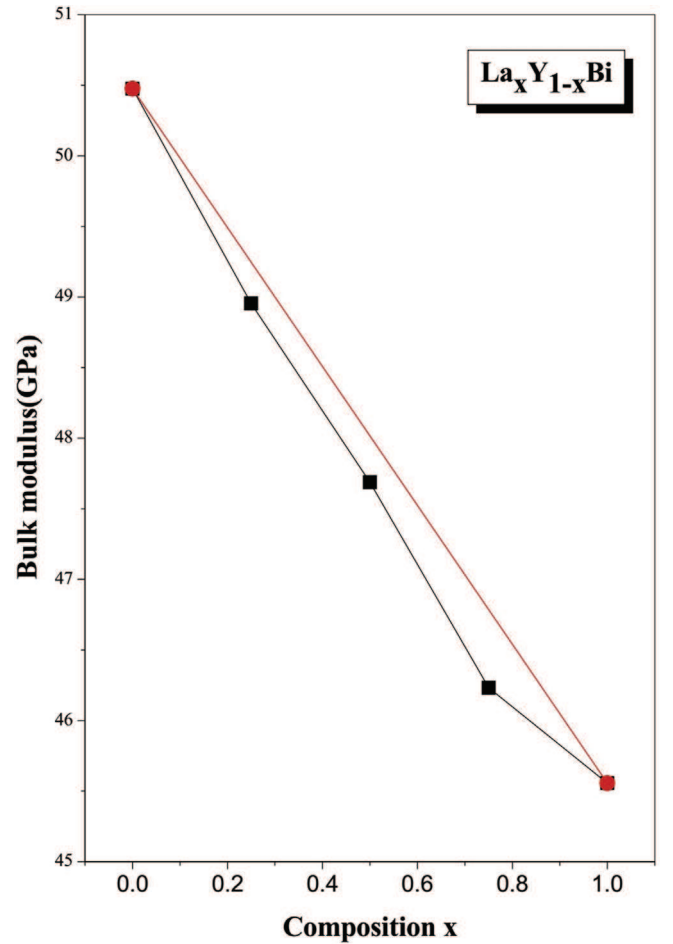
Composition x	a_0 (Å)			B (GPa)			B'		
	Present work	Cal	Exp	Present work	Cal	Exp	Present work	Cal	Exp
0.00	6.353	6.679 ^c 6.567 ^d	6.564 ^a	50.475	48.119 ^c 51.2 ^d	55.0 ^b	4.640	4.273 ^c 4.258 ^d	–
0.25	6.444	–	–	48.954	–	–	4.337	–	–
0.50	6.528	–	–	47.688	–	–	4.321	–	–
0.75	6.610	–	–	46.231	–	–	3.963	–	–
1.00	6.683	6.305 ^f 6.24 ^e	–	45.556	55.36 ^f 63.27 ^e	–	4.110	5 ^e	–

^a Ref. [20].^b Ref. [21].^c Ref. [8].^d Ref. [17].^e Ref. [18].^f Ref. [19].**Fig. 2.** Composition dependence of the calculated lattice constant for $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys compared with Vegard's law (red curve). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

$$\nu = \frac{3B_T - 2G_H}{2(3B_T + G_H)} \quad (5)$$

The calculated Young's modulus E , the Poisson's ratio ν , shear modulus G_H are illustrated in Table 3. We know that, the higher value of the Young's modulus E parameter provides an information about the stiffness of given materials. However, the calculated values of the Young's modulus E given in Table. 3 shows that $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ is stiffer.

To estimate the values of anisotropy for $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys at each

**Fig. 3.** Composition dependence of the calculated bulk modulus for $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys compared with the linear composition dependence (LCD) in red curve. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

composition x , we have calculated the anisotropy factor:

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (6)$$

The results are given in Table 2. For an isotropic crystal, the anisotropy factor should equal to one, however any deviation from unity indicates the degree of elastic anisotropy exhibited by the

Table 2
The Calculated elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}) and elastic modulus (Young's modulus E , shear modulus G_H , (all are in GPa), Poisson's ratio ν , shear anisotropic factor A and ratio B/G).

Composition x	C_{11}	C_{12}	C_{44}	E	G_H	ν	A	B/G
0.00	125.364	13.031	54.849	122.060	53.635	0.096	0.976	0.941
	159.250 ^a	15.270 ^a	67.070 ^a	156.00 ^a	68.990 ^a	0.130 ^a	0.920 ^a	
0.25	120.269	13.297	51.946	116.362	52.707	0.103	0.975	0.928
0.50	116.808	13.128	50.369	112.952	51.098	0.105	0.976	0.933
0.75	113.778	12.457	47.717	108.825	49.123	0.107	0.941	0.941
1.00	111.868	12.401	47.696	107.779	48.738	0.105	0.959	0.934
	136.680 ^a 120.638 ^b	10.540 ^a 11.859 ^b	58.570 ^a 20.522 ^b	130.950 ^a	60.330 ^a	0.085 ^a	0.930 ^a	—

^a Ref. [18].

^b Ref. [8].

Table 3
Pressure constant heat capacity (C_p , in $J \text{ mole}^{-1} K^{-1}$), isothermal and adiabatic bulk moduli (B_T and B_S , in GPa) for $La_xY_{1-x}Bi$ alloys, calculated at room temperature and zero pressure.

Composition x	C_p	B	B_s
0.25	189.24783	46.79	48.16
0.5	189.08666	46.51	47.65
0.75	189.83676	45.39	46.50

crystal [43]. From Table 2, the calculated anisotropy values shows a remarkable deviation from the unity which means that our alloys is anisotropic for each composition x . For the covalent materials the Poisson's ratio value should be smaller than 0.1, whereas for ionic

materials a typical value of is 0.25 [44]. From Table 3, the Poisson's ratio ν shows that $La_xY_{1-x}Bi$, is covalent materials, and this is valid for each concentration of La. It is informative to mention that, the Pugh's index of ductility [45], Poisson's ratio (ν) [46] and the Cauchy's pressures [47,48] are the three traditional relationships to check the ductile/brittle nature of our alloys. Through the investigated: Cauchy's pressure, Pugh's index of ductility and Poisson's ratio (ν), we can classify $La_xY_{1-x}Bi$ as brittle materials.

5. Thermodynamic properties

In the following paragraph, we shed more light on thermodynamic properties of ternary $La_xY_{1-x}Bi$ alloys. On the basis of the

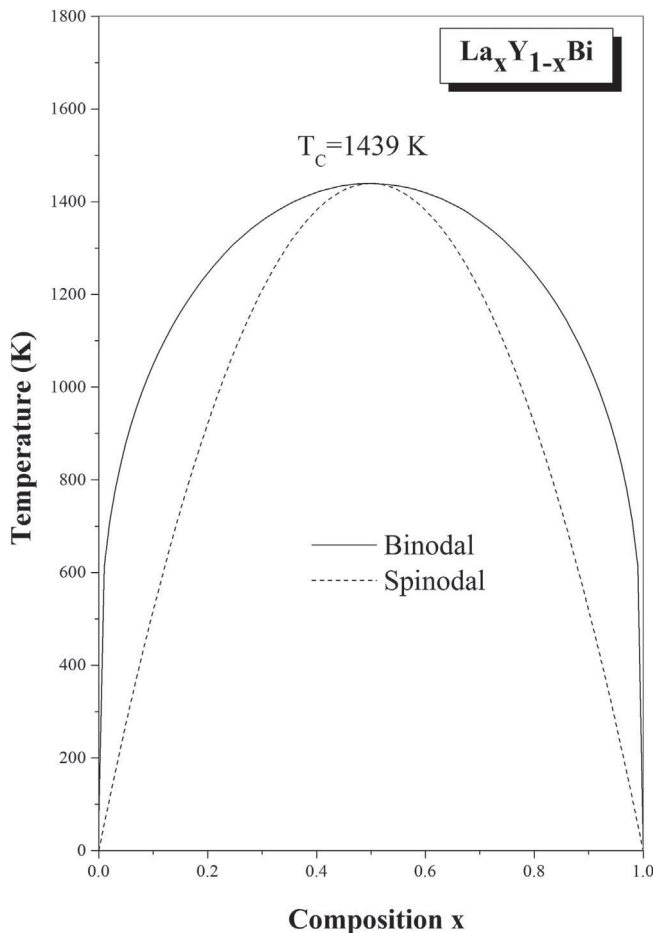


Fig. 4. T-x phase diagram for $La_xY_{1-x}Bi$ alloys.

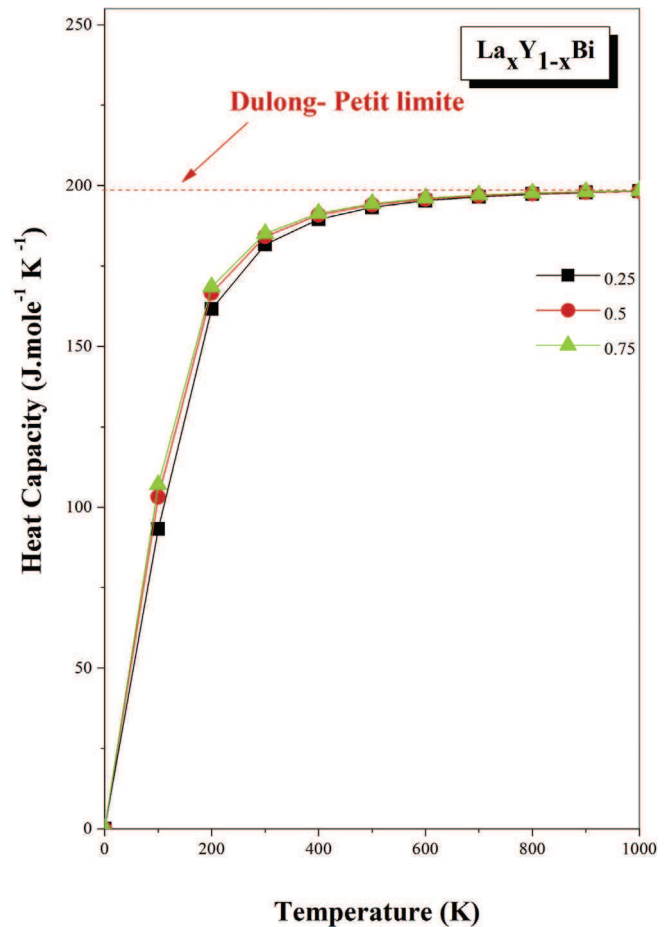


Fig. 5. The variation of the Heat Capacity C_V versus temperature at zero pressure of $La_xY_{1-x}Bi$ alloys.

regular solution model [49,50], to determine the thermodynamic stability, we calculated the phase diagram of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ by employed the Gibbs code. The Gibbs free energy of mixing ΔG_m for crystal is defined as:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (7)$$

Where ΔH_m and ΔS_m are the enthalpy and entropy of mixing, respectively:

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) = E_{\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}} - xE_{\text{LaBi}} - (1-x)E_{\text{YBi}} \quad (8)$$

$$\Delta S_m = -R[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] \quad (9)$$

Ω represents the interaction parameter which relies only on the materials, R is the gas constant and T denotes the absolute temperature. Through the calculated total energies of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys and LaBi, YBi binary compounds respectively, we can deduce the ΔH_m which is employed to calculate the interaction parameter as a function of La doping concentration. The interaction parameter increase almost linearly with increasing the La doping concentration. By using the linear fit we obtain the following relation:

$$\Omega (\text{Kcalmol}^{-1})_{\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}} = 28.640 - 9.405x \quad (10)$$

The average obtained value of the x dependent Ω for $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ is about $23.937 \text{ Kcalmol}^{-1}$ between $0 \leq x \leq 1$. As next step we calculate the free energy of mixing ΔG_m from equations (8) and (9), at different concentration. Once the free energy of mixing ΔG_m is calculated, one we can deduce T-x phase diagram which exhibit

stable, metastable and unstable mixing regions of the alloys. The calculated phase diagram of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys is represented in Fig. 4. We observed a critical temperature T_c , which indicate the thermodynamic stability of alloys equal to 1439 K. From the Fig. 4, we can report that the investigated alloy may exist as a metastable phase due to the wide range between spinodal and binodal curves. We have also examined the effect of La doping on the thermodynamic parameters as heat capacity at constant volume C_V , thermal expansion α and Debye temperature θ_D by employing the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs code [51]. This model is based on the estimation of the Debye temperature by using the following equation [52]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} r \right]^{\frac{1}{3}} f(\nu) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (11)$$

Where V is the molecular volume, M the molecular mass of the compound, k_B is the Boltzman constant and $f(\nu)$ the scaling function [53,54], that depends on the Poisson's ratio ν of the isotropic material [55]:

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

B_s the adiabatic bulk modulus given by the static compressibility:

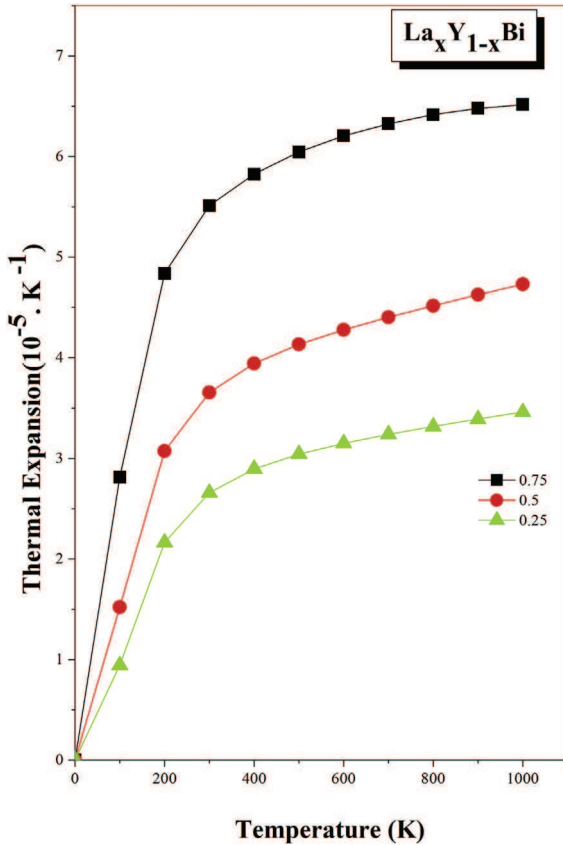


Fig. 6. The variation of the Thermal Expansion α versus temperature at zero pressure of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys.

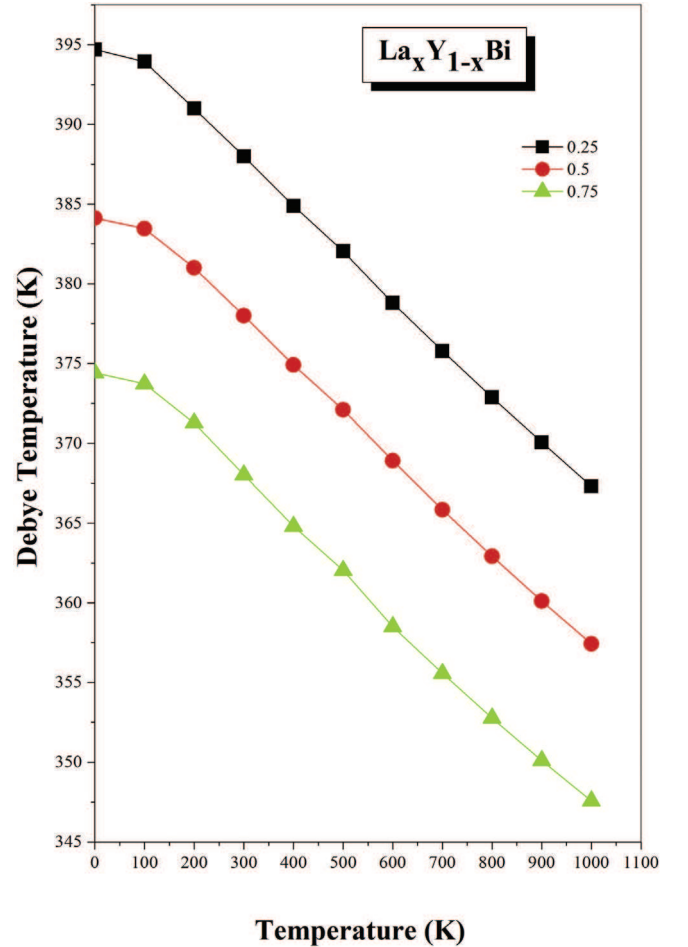


Fig. 7. The variation of the Debye Temperature θ_D versus temperature at zero pressure of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys.

$$B_s \cong B_{static} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (13)$$

Where $E(V)$ is the total energy per unit cell for $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$, determined from the ground-state calculation. The (P, T) equilibrium situation is obtained by minimizing the dynamic Gibbs energy G^* with respect to V . The non-equilibrium Gibbs energy is defined by Ref. [56]:

$$G^*(T, P, V) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \theta_D(V)) \quad (14)$$

Where PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature and A_{vib} is the vibrational Helmholtz free energy, given by:

$$A_{vib}(\theta; T) = nKT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (15)$$

Where $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ denote the Debye integral and n is the number of atoms per formula unit. The equilibrium curve $V(P, T)$ is calculated by solving the following equation:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (16)$$

The isothermal bulk modulus B_T , the heat capacity C_V and the thermal expansion coefficient α are given by Ref. [51]

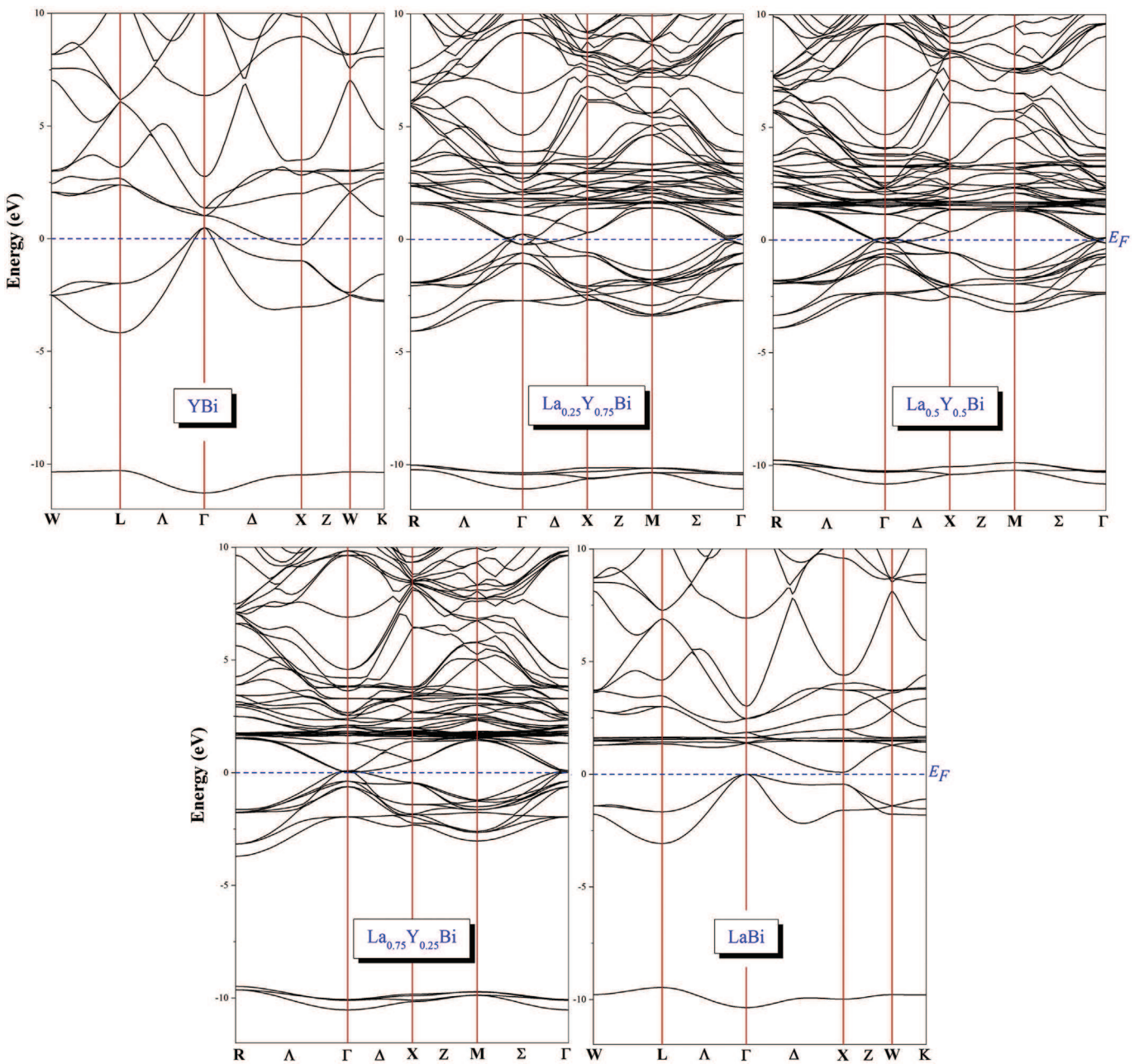


Fig. 8. The band structure of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys calculated with TB-mBJ exchange potential. Fermi level is at 0 eV.

$$B_T(P, V) = V \left[\frac{\delta^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right]_{P, T} = 0 \quad (17)$$

$$C_V = 3nk_B \left(4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right) \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (19)$$

Where γ is the Grüneisen parameter defined as [39]:

$$\gamma = \frac{-d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (20)$$

Fig. 7, illustrate the variation of θ_D with temperature in the range from 0 to 1000 K, it's clear from the plot that, the temperature T has no significant impact on θ_D variation between 0 and 100 k but above this range θ_D decreases linearly with enhancing temperature for $x = 0.25, 0.50$, but for $x = 0.75$ decreases almost linear.

The calculated θ_D values of the $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{Bi}$, $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}$ and $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ alloys are 388.00 K, 378.01 K and 368.02 K, respectively. The variation of the heat capacity at constant volume and zero pressure as function of temperature is plotted in Fig. 5. The curve of heat capacity increases rapidly with temperature for $T < 300$. For $T > 300$ the heat capacity of each composition of La increases weakly and reach slowly the Dulong Petit limit [57]. At room temperature and zero pressure the obtained values of the $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{Bi}$, $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}$ and $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ alloys are $181.699 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $184.123 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $185.091 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively. The thermal expansion coefficient α versus temperature at zero pressure is plotted in Fig. 6. It is deduce from the plot that, the thermal expansion coefficient α increases strongly as T^3 [58], for each materials at low temperature, and is close to a linear increase at higher temperature with a moderate variation. The thermal expansion coefficient of the $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{Bi}$, $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}$ and $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ alloys at room temperature and zero pressure are $5.510 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $3.653 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $2.656 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectively.

6. Electronic structure

Now we turn our attention to study the electronic structure, which is the very important task for the alloy compounds. The electronic structure of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys was checked via calculating the band structure along principal symmetry points in the Brillouin zone (BZ) as well the total and atomic site-projected l -decomposed densities of states (TDOS and PDOS) by using the Tran and Blaha-modified Becke–Johnson (TB–mBJ) method for the exchange–correlation energy. The calculated band structures for the herein studied alloys are shown in Fig. 8. For the binary alloys YBi and LaBi, the results of their band structure reveal the semimetallic behavior for YBi and semiconductor behavior with indirect gap (Γ -X) for LaBi. We can note that M. Shoaib et al. [25] also reported the similar results for the binary alloys. The band structure of ternary alloys predicts that $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{Bi}$, $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}$ compounds have semimetallic characters because their conduction and valence bands are not well separated. The $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ band structure shown that the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM) overlap near the Fermi level at the center of (BZ). This finding indicate that this compound exhibit a gapless semiconducting behavior. By comparing between the five band structures, we conclude that the energy gap at the Fermi level is almost vanishing when the concentration of the La-doped is decreased. In order to

further understanding the nature of the calculated band structures, we have also calculated the TDOS and PDOS for the proposed alloys in a wide energy interval $[-12 \text{ eV}, 10 \text{ eV}]$ symmetric around the Fermi level. The TDOS and PDOS are depicted in Fig. 9 and Fig. 10 respectively. It is clear that the TDOS of ternary alloys are considerably higher than that of binary alloys. From the PDOS of both binary alloys, it is seen that s -Bi states contribute majorly at lower energy of valence band. The second part of valence band above the Fermi level are due to strong hybridization between p -Bi and d -Y states for YBi compound, whereas for the LaBi is dominated mainly by p -Bi state. For the conduction band are originated mainly from d -Y states for YBi and reveal a strong hybridization between f -La and d -La states for LaBi. The conduction band present also for both binary compounds a weak hybridization between (s , p and d)-Bi states. On what concerns the ternary alloys, we can split the PDOS into three important regions. The first region in the lower energy around -10 eV are originated mainly from s -Bi states. The second region between -4 eV and 0 eV are mainly due to the strong hybridization between p -Bi and d -Y states. The remaining region is the conduction band, are principally due to the strong hybridization between d -(Y, La) and f -La states. Unfortunately, as far as we know, there are no works related to the current ternary alloys.

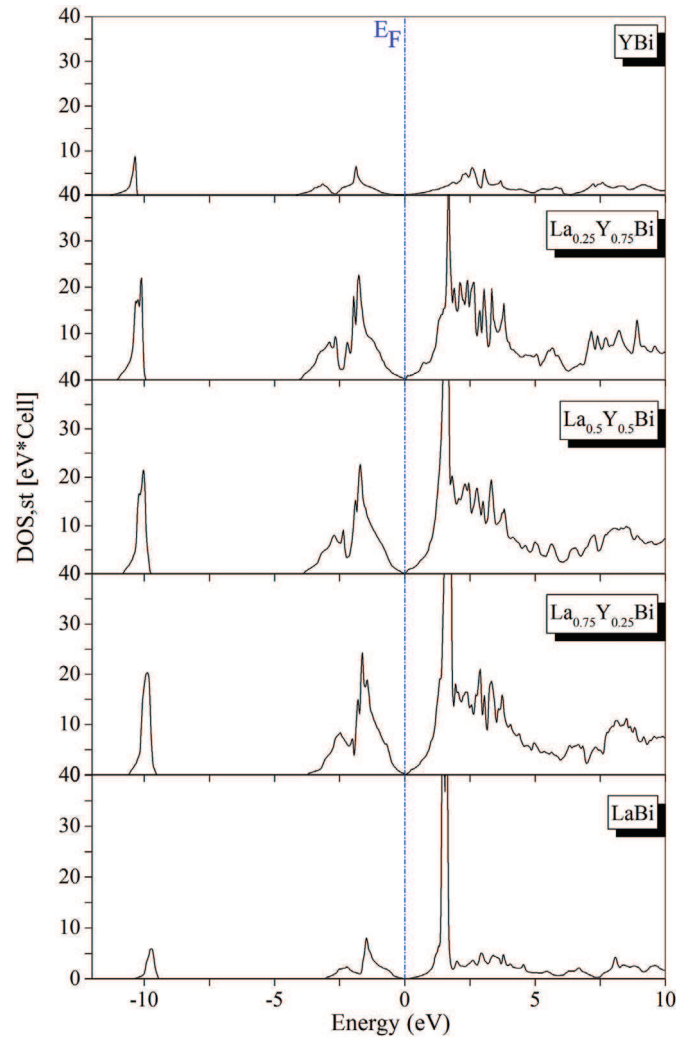


Fig. 9. The total density of states TDOS dispersions of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys calculated with TB–mBJ exchange potential. Fermi level is at 0 eV.

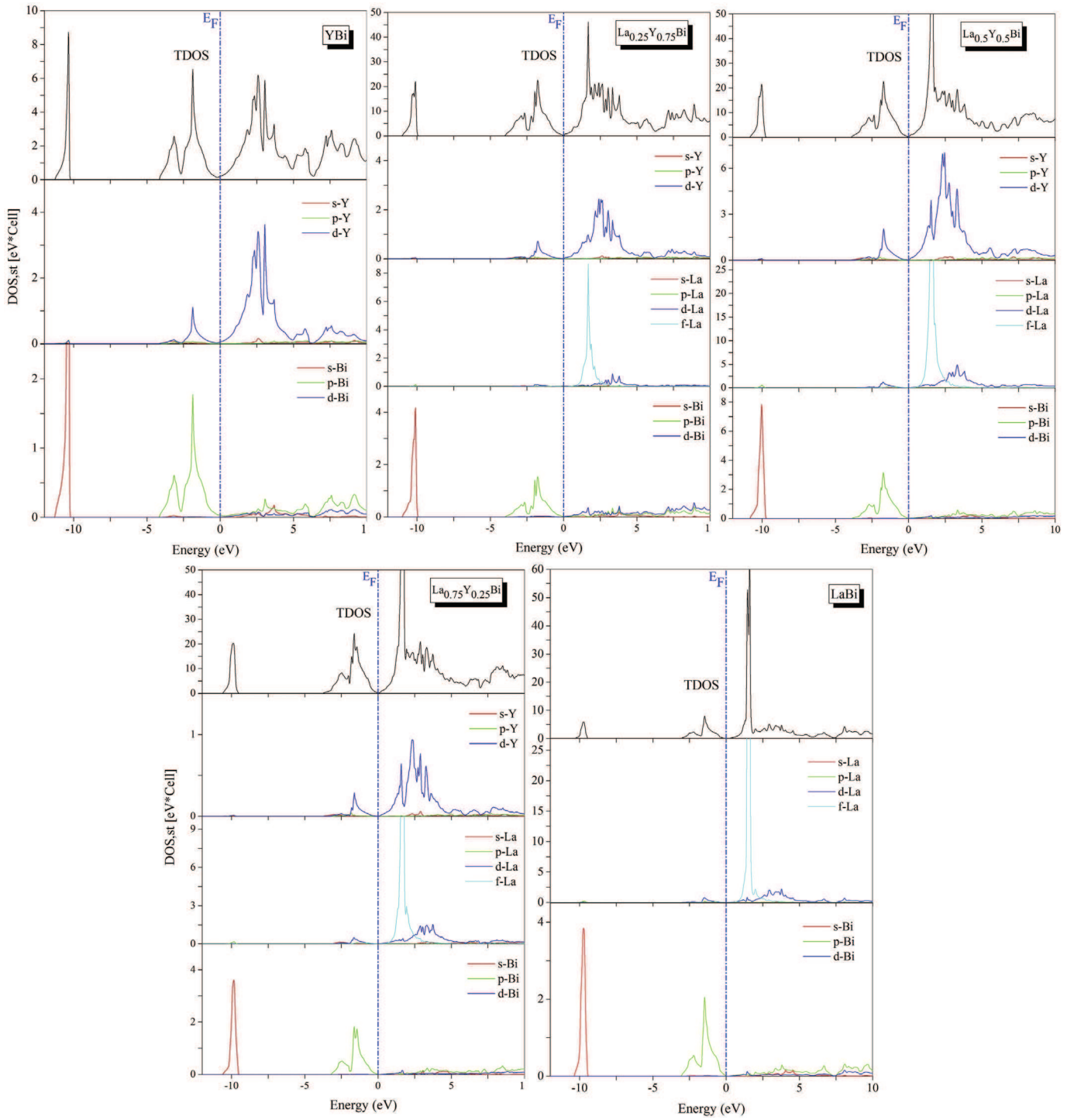


Fig. 10. The partial density of states PDOS dispersions of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys calculated with TB-mBjexchange potential. Fermi level is at 0 eV.

7. The valence electron charge density and bonding

The nature of chemical bonding between the cation and anion can be explained by the electron charge density of the materials being studied. The Valence electron charge distribution of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys along a (100) plane are shown in Fig. 11. From the contour plots of the electron charge density, it should be noted that the bonding between (Y, La) and Bi atoms is principally covalent. The appearance of this covalent nature is caused by the strong p -

d hybridization. The main difference between these contours is the covalent nature appears to be weaker when the doping concentration x is increased.

8. Conclusion

In summary, we predicted the structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of the ternary $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$ alloys in the rock-salt phase by using the first principal calculations. Our

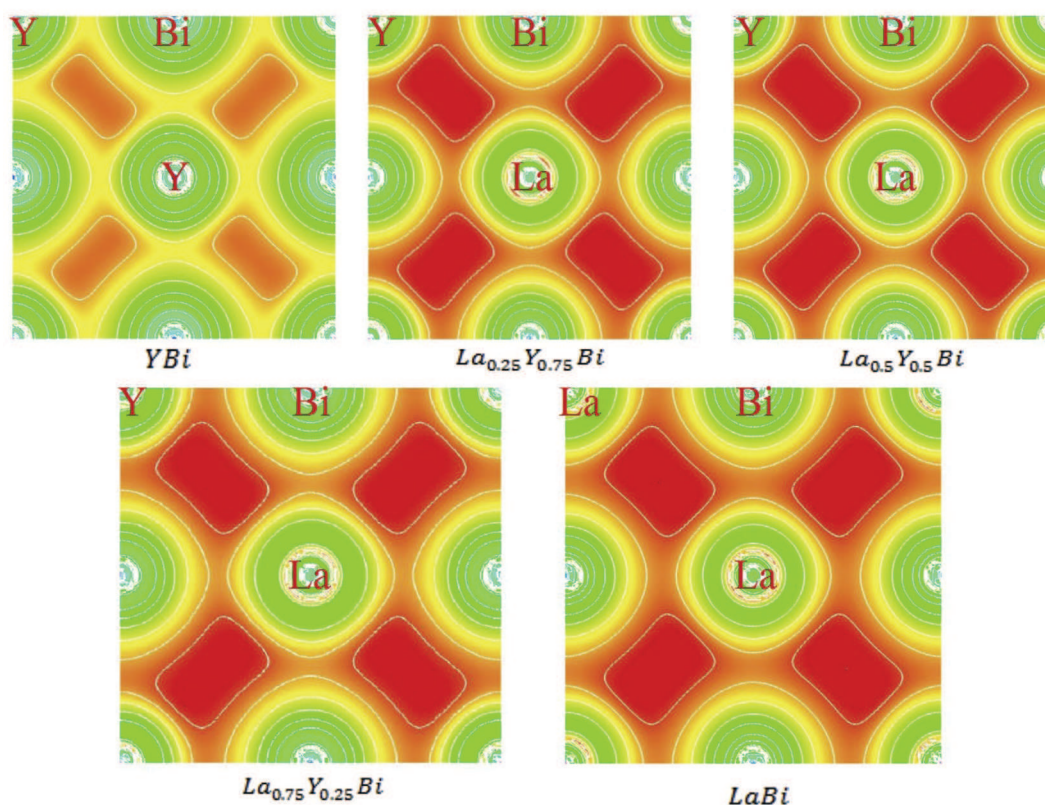


Fig. 11. The valence Electron charge density plots in (100) plane.

investigation of the effect of La doping concentration on the calculated lattice parameters and bulk modulus, shows a linear dependence for the lattice parameters with corresponding downward bowing parameters equal to 0.043 \AA , while a nonlinear behavior is observed for the variation of bulk modulus with corresponding upward bowing equal to 1.717 GPa , this nonlinearity is mainly influenced by the large mismatch of bulk modulus between LaBi and YBi binary compounds. The obtained elastic constants confirm the mechanical stability of $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Bi}$. The thermodynamic parameters, such as specific heat at constant volume C_V , thermal expansion α and Debye temperature θ_D were successfully predicted by using the quasi harmonic Debye model. Moreover, the specific heat at constant volume, C_V is quite close to the Dulong-Petit limit at high temperature. We have employed the Tran and Blaha-modified Becke–Johnson (TB–mBJ) method to calculate the electronic properties. The electronic structures reveal that the compounds with the concentration 0, 0.25 and 0.5 have semimetallic characters. Furthermore, our results reveal a gapless semiconducting behavior for $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Bi}$ alloy. The contour plots of the valence electron charge distribution revealed that the bonding nature for the studied compounds are covalent. Finally, we can note that we believe that the current investigation offers new information to understand the properties of the rare-earth monopnictides compounds.

References

- [1] H. Takahashi, T. Kasuya, *J. Phys. C* 18 (1985) 2695.
- [2] V. Srivastava, A.K. Bandyopadhyay, P.K. Jha, S.P. Sanyal, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 907.
- [3] H. Mankad Venu, K. CGupta Sanjeev, I. Lukacevic, K. Jha Prafulla, *Comput. Mater. Sci.* 65 (2012) 536–541.
- [4] C. Gupta Dinesh, Subhra Kulshrestha, *J. Alloy. Comp.* 509 (2011) 4653–4659.
- [5] Shah Khalid, G. Murtaza, Naeem Ullah, Saeed Ullah Jan, Abdullah Yar, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 54 (2016) 694–700.
- [6] B.H. Min, H.Y. Choi, Y.S. Kwon, *Phys. B Condens. Matter* 312–313 (2002) 203–204.
- [7] B.H. Min, E.D. Moon, H.J. Im, S.O. Hong, Y.S. Kwon, D.L. Kim, H.-C. Ri, *Phys. B Condens. Matter* 312–313 (2002) 205–207.
- [8] S.H. Mir, P.C. Jha, M.S. Islam, A. Banerjee, W. Luo, S.D. Dabhi, P.K. Jha, R. Ahuja, *Sci. Rep.* 6 (2016) 29309.
- [9] D.C. Gupta, I.H. Bhat, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 5343–5354.
- [10] S. Amari, B. Bouhafis, *J. Nucl. Mater.* 478 (2016) 149–157.
- [11] S. Amari, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhafis, *J. Nucl. Mater.* 454 (2014) 186–191.
- [12] M.E.A. Monir, H. Ullah, H. Baltach, Y. Mouchaal, *Computational Condensed Matter* 13 (2017) 131–138.
- [13] F. Driss Khoja, A. Boudali, K. Amara, B. Amrani, A. kadoun, B. Abbar, *Phys. B Condens. Matter* 403 (2008) 4305–4308.
- [14] Purvee Bhardwaj, Sadhna Singh, *J. Rare Earths* 29 (2011) 271.
- [15] I. Shirotani, K. Yamanashi, J. Hayashi, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa, *Solid State Commun.* 127 (2003) 573.
- [16] G. Pagare, S.P. Sanyal, P.K. Jha, *J. Alloy. Comp.* 16 (2005) 398.
- [17] J. Hayashi, T. Toyama, N. Hoshi, I. Shirotani, T. Kikegawa, *Photon Factory Activity Rep. 2005 Part B* 23 (2006) 187.
- [18] Z. Charifi, A.H. Reshak, H. Baaziz, *Solid State Commun.* 148 (2008) 139.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, Wien2k, Vienna University of Technology, Austria, 2002.
- [20] G. Gököglü, A. Erkişi, *Solid State Communications* 147 (5–6), 221–225.
- [21] A. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Japan* 54 (1985) 677.
- [22] Shouxin, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, Hong Liu, *Solid State Commun.* 149 (2009) 996–999.
- [23] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401–226404.
- [24] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [25] M. Shoaib, G. Murtaza, R. Khenata, M. Farooq, Roshan Ali, *Comput. Mater. Sci.* 79 (2013) 239–246.
- [26] S. Azzi, H. Boulbenza, A. Zaoui, M. Ferhat, *Comput. Mater. Sci.* 65 (2012) 331–334.
- [27] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, M. Rajagopalan, *Phys. B Condens. Matter* 315 (2002) 64–73.
- [28] U. Benedict, S. Dabos-Seignion, J.P. Dancausse, M. Gensini, G. Gering, S. Heathman, H. Luo, J.S. Olsen, L. Gerward, R.G. Haire, *J. Alloy. Comp.* 181 (1992) 1.
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [30] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [31] A. Bentouaf, R. Mabsout, H. Rached, S. Amari, A.H. Reshak, B. Aïssa, *J. Alloy.*

- Comp. 689 (2016) 885–893.
- [32] M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, J. Magn. Magn Mater. 393 (2015) 165–174.
- [33] I. Asfour, H. Rached, S. Benalia, D. Rached, J. Alloy. Comp. 676 (2016) 440–451.
- [34] M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M.H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhetto, S. Bin-Omran, J. Alloy. Comp. 647 (2015) 276–286.
- [35] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [36] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 5390.
- [37] L. Vegard, Z. Phys. a: Hadrons Nucl. 5 (1921) 17.
- [38] H. Rached, D. Rached, R. Khenata Ali, H. Reshak, M. Rabah, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 1580–1586.
- [39] H. Rached, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, M. Rabah, R. Khenata, S. Bin Omran, Mater. Chem. Phys. 143 (2013) 93–108.
- [40] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig (, 1928.
- [41] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A 65 (1952) 349.
- [42] A. Reuss, Z. Angew. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [43] Z.E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 32 (2014) 345.
- [44] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Matter. Res. 31 (2001) 1.
- [45] S.F. Pugh, Philos. Mag. A 45 (1954) 823.
- [46] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, Naukova-Dumka, Kiev, 1983, pp. 60–180.
- [47] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345.
- [48] M. Rajagopalan, S. Praveen Kumar, R. Anuthama, Phys. B Condens. Matter 405 (2010) 1817.
- [49] R.A. Swalin, R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, J. Wiley, New York (, 1972.
- [50] L. Teles, J. Furthmüller, L. Scolfaro, J. Leite, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 62 (2000) 2475.
- [51] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [52] A.G. McLellan, The Classical Thermodynamics of Deformable Materials 165, Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
- [53] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.
- [54] E. Francisco, G. Sanjurjo, M.A. Blanco, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [55] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, 1991.
- [56] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, 1971.
- [57] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chem. Phys. 10 (1819) 395.
- [58] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.