



Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

N°:.....

Mémoire de Master

Filière: Physique

Spécialité: Physique des Matériaux

Thème

Investigation des propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermoélectriques des composés binaires ScP et ScAs: étude par la DFT

Présenté par:
NEKIKECHE Asma

Soutenu le: 01-07-2025

devant le jury composé de:

S. KADID	MCA	Université de Skikda	Président
S. DJELLAB	MCA	Université de Skikda	Rapporteur
L. TAIRI	MRA	CRTI - Cheraga	Co- Rapporteur
S. LALAOUA	MCB	USTHB - Alger	Examineur

Année Universitaire: 2024/2025

Remerciements

Avant tout, nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la persistance et nous a permis d'exploiter les moyens disponibles à fin d'accomplir ce modeste travail.

Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et ma reconnaissance pour le docteur Dr. Djellab Sihem qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé le sujet aussi passionnant et intéressant, pour son suivi soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je remercie aussi sincèrement les membres du jury Dr. Souraya Kadid et Dr. Samira Lalaoua de l'intérêt qu'elles portent à nos travaux en acceptant d'évaluer ces travaux.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire:

A mes très chers parents

A mon mari et mon fils Yahia

A mes sœurs et mon frère

A toute ma grande famille

A tous ceux qui pensent

À moi de près ou de loin

Avec toutes mes meilleures pensées.

Asma.

Résumé

À l'aide de Wien2k, un programme permettant de calculer la structure électronique des solides par la théorie des ondes à fonction de densité (DFT), nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de ScP et ScAs. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour calculer les propriétés structurales (constante de réseau et rigidité), électroniques (bandes d'énergie), élastiques (coefficients et constantes d'élasticité) et optiques (coefficient diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption, etc.). Les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats expérimentaux disponibles.

Mots clés: Propriétés structurales et électroniques, élasticité, optique, DFT

Abstract

Using Wien2k, a program used to perform electronic structure calculations for solids using density-function wave theory (DFT), we calculated the structural, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties of ScP and ScAs. We used the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the structural (lattice constant and stiffness), electronic (energy bands), elastic (elastic coefficients and elastic constants), and optical (dielectric coefficient, refractive index, absorption coefficient, etc.) properties. The obtained results are consistent with available experimental results.

Keywords: Structural and electronic properties, elasticity, optical, DFT

ملخص:

باستعمال برنامج Wien2k الذي يستخدم لإجراء حسابات البنية الإلكترونية للمواد الصلبة باستخدام نظرية دالة الكثافة الموجية DFT قمنا بحساب الخصائص البنيوية و المرئية والإلكترونية والضوئية و الترموديناميكية للمركبات ScP و ScAs ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA لأجل حساب الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة والصلابة)، الإلكترونية (عصابات الطاقة)، الخصائص المرئية (معاملات المرونة وثوابت المرونة)، والضوئية (معامل العزل وقرينة الانكسار + معامل الامتصاص..). والنتائج المتحصل عليها توافق النتائج التجريبية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية و الإلكترونية، المرئية، الضوئية، DFT

Table des figures

Figure	Titre de figure	Page
Figure II.1	Représentation schématique des fonctions de base (a) ondes planes et (b) fonctions localisées pour décrire les fonctions d'onde électroniques dans un cristal.	27
Figure II.2	Division de l'espace cristallin en sphères muffin-tin (S) autour des atomes et région interstitielle (I) dans la méthode LAPW.	29
Figure II.3	Comparaison entre une fonction d'onde tout-électron (en trait plein) et une pseudo-fonction d'onde (en pointillé) dans l'approche des pseudo-potentiels. Au-delà du rayon de coupure r_c , les deux fonctions sont identiques.	32
Figure II.4	Organisation modulaire du code Wien2k et flux de données entre les différents programmes.	36
Figure II.5	Évolution typique de la différence d'énergie (ligne continue) et de la variation de charge (ligne pointillée) au cours des itérations SCF pour un calcul Wien2k.	39
Fig. III.1	La structure cubique Rock Salt (NaCl-type), Zinc blende (GaAs-type) et Wurtzite des binaires ScP et ScAs. [boule grise: Sc, boule rouge: P ou As].	48
Figure III-2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ScAs a) Zinc blende c) Rock salt et pour le composé ScP b) Zinc blende d) Rock salt.	50
Figure III-3	Structures de bandes à la valeur d'équilibre du paramètre de maille calculer utilisant l'approximation mBj-GGA pour le composé ScAs a) zinc blende c) Rock salt et pour le composé ScP b) Zinc blende d) Rock salt.	56
Figure III-4	Les spectres des parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons (eV) pour les composés ScAs et ScP dans la phase Zinc blende, utilisant la méthode mBJ-GGA.	57
Figure III-5	Indices de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons (eV) pour les composés ScAs et ScP dans la phase Zinc blende, obtenus à l'aide de la méthode mBJ-GGA.	58
Figure III-6	Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons (eV) pour les composés ScAs et ScP dans la phase Zinc blende, obtenu à l'aide de la méthode mBJ-GGA.	59
Figure III-7	Le facteur de mérite thermoélectrique $(ZT)_e$ et le coefficient de Seebeck S en fonction du potentiel chimique à 300, 600 et 800 K pour les composés ScAs et ScP dans la phase Rock salt (NaCl-type).	61
Figure III-8	Le facteur de puissance (PF) en fonction du potentiel chimique à 300, 600 et 800 K pour les composés ScAs et ScP dans la phase Rock salt (NaCl-type).	62
Figure III-9	La conductivité électrique (σ/τ) et la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) en fonction du potentiel chimique aux températures de 300, 600 et 800 K pour les composés ScAs et ScP dans la phase Rock salt (NaCl-type).	63

Table des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
Tableau II.1	Comparaison des approches ab initio et semi-empiriques	25
Tableau II.2	Valeurs typiques de rayons muffin-tin (R_{MT}) pour différents éléments	29
Tableau II.3	Comparaison des méthodes tout-électron et pseu-dopotential	33
Tableau II.4	Paramètres de calcul recommandés pour l'étude des composés ScP et ScAs avec Wien2k	38
Tableau II.5	Comparaison des caractéristiques principales de Wien2k, VASP et Quantum ESPRESSO	40
Tableau III.1	les valeurs des rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT})	48
Tableau III.2	Paramètres structuraux à l'équilibre: volume par formule unitaire (V_0), paramètre du réseau (a_0), module de compressibilité (B_0) des composés ScP et ScAs.	49
Tableau III.3	Les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le rapport B/G, le module de Young E, le coefficient de poisson ν pour ScP et ScAs dans la structure Rock salt (NaCl-type).	53
Tableau III.4	Les valeurs de gaps énergétiques des composés ScP et ScAs dans la structure Zinc blende.	55

Table des matières

<i>Remerciements</i>	<i>II</i>
<i>Dédicaces</i>	<i>III</i>
<i>Résumé</i>	<i>IV</i>
<i>Table des figures</i>	<i>VII</i>
<i>Table des tableaux</i>	<i>VIII</i>
<i>Table des matières</i>	<i>IX</i>
Introduction générale	1
Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	3
I.1 Introduction à la DFT.....	4
I.2 Fondements de la mécanique quantique	4
I.2.1 Postulats de la mécanique quantique.....	4
I.2.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps	6
I.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.3 Théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.3.1 Première formulation: unicité de la densité électronique	8
I.3.2 Deuxième formulation: existence d'une énergie variationnelle.....	9
I.4 Approximation de Kohn-Sham	10
I.4.1 Système fictif de Kohn-Sham	10
I.4.2 Équations de Kohn-Sham.....	11
I.4.3 L'approximation de l'échange et de la corrélation.....	12
I.5 Types de fonctionnelles utilisées en DFT	13
I.5.1 Approximation locale de la densité (LDA)	13
I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.6 Avantages et limites de la DFT	15
I.6.1 Succès de la DFT dans la modélisation des matériaux.....	15
I.6.2 Limitations: sous-estimation du gap électronique, corrections nécessaires	16
Chapitre II: La méthode LAPW et le programme de calcul Wien2k	22
Introduction	23
II.1 Introduction aux méthodes de calcul de la structure électronique	23
II.1.1 Approches ab initio vs. semi-empiriques.....	23
II.1.2 Méthodes basées sur les ondes planes vs. méthodes basées sur les bases localisées	25
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	27
II.2.1 Principe général de la méthode LAPW.....	27
II.2.2 Division de l'espace: sphères muffin-tin et interstitiel	28
II.2.3 Fonction d'onde et base LAPW:	29
II.2.4 Linéarisation et inclusion des effets relativistes:	30

II.2.5 Approximation des pseudo-potentiels vs. méthode tout-électron:	31
II.3 Le programme Wien2k:	32
II.3.1 Présentation et historique de Wien2k:	32
II.3.2 Structure et modules du code Wien2k:	33
II.3.3 Étapes du calcul avec Wien2k	36
II.3.4 Comparaison avec d'autres logiciels DFT (VASP, Quantum ESPRESSO)	38
II.3.5 Interprétation et visualisation des résultats	40
II.4 Conclusion du chapitre	40
Chapitre III: Résultats et discussions.....	44
III.1 Introduction	45
III.2 Détails de calculs.....	45
III.3 Propriétés structurales	46
III.4 Propriétés élastiques	50
III.5 Propriétés électroniques	52
III.6 Les propriétés optiques.....	55
III. 7 Propriétés thermoélectriques	57
Conclusion générale.....	65

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux parmi la plus importante, elle couvre un grand nombre de domaines, notamment les polymères, les composites et les semi-conducteurs. Cela conduit à de nouvelles applications de matériaux connus et de nouveaux est créés.

Les méthodes de simulation occupent depuis de nombreuses années un rôle de premier plan dans les sciences physiques. Ces méthodes ont, dans certaines situations, pu remplacer des interactions et des tests souvent coûteux, risqués ou indisponibles en laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes ab-initio.

La puissance des calculs ab initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes ab initio, la méthode FP-LAPW Full Potential Linearized Augmented Plane Wave», implémenté dans le code de calcul WIEN2k basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Cette méthode est l'une des plus précises et elle offre des résultats cohérents en les comparants aux mesures expérimentales actuelles.

Dans le cadre de ce travail de mémoire de Master, nous nous intéressons à étudier les propriétés structurales (la constante du réseau correspondant à l'état fondamentale, le module de compression et sa première dérivées, les transitions de phase), électroniques (la nature de la bande interdite et sa largeur), pour matériaux binaires: SCP, ScAs a cause de ca nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres:

Le premier chapitre, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT,

Au deuxième chapitre, nous définissons la méthode de calcul de base utilisée, à savoir la méthode d'onde plane augmentée linéarisée FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

Au troisième chapitre ; résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Enfin ce manuscrit sera achevé par une conclusion générale qui évoque les principaux résultats obtenus.

*Chapitre I : Théorie de la
Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

I.1 Introduction à la DFT

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) représente l'une des méthodes les plus puissantes et largement utilisées pour le calcul de la structure électronique des systèmes à N corps. Contrairement aux méthodes basées sur la fonction d'onde comme la méthode Hartree-Fock, la DFT utilise la densité électronique comme variable fondamentale, réduisant ainsi considérablement la complexité mathématique du problème tout en maintenant une précision remarquable [1].

Le développement de la DFT constitue une avancée majeure dans la compréhension théorique des systèmes quantiques à plusieurs corps. Cette approche a révolutionné notre capacité à prédire les propriétés de la matière à l'échelle atomique, permettant ainsi de modéliser des systèmes comportant des centaines, voire des milliers d'atomes avec une précision sans précédent et un coût computationnel relativement modéré [2].

L'impact de la DFT sur la physique de la matière condensée, la chimie quantique et la science des matériaux a été si profond que ses principaux architectes, Walter Kohn et John Pople, ont reçu le prix Nobel de chimie en 1998. Walter Kohn a été spécifiquement reconnu pour le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité, tandis que John Pople a été honoré pour ses contributions aux méthodes computationnelles en chimie quantique [3].

La DFT trouve ses origines dans les travaux de Thomas et Fermi dans les années 1920, mais sa formulation moderne repose sur les théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn en 1964, suivis par les équations de Kohn-Sham en 1965[4, 5]. Ces développements ont transformé une théorie initialement abstraite en un outil pratique pour les calculs quantiques.

Le succès remarquable de la DFT réside dans son équilibre optimal entre précision et efficacité computationnelle. Cette théorie permet de traiter des systèmes complexes allant des molécules isolées aux solides cristallins, en passant par les interfaces et les défauts, faisant d'elle la méthode de choix pour l'étude des propriétés électroniques, structurales, magnétiques et dynamiques de la matière condensée[6].

I.2 Fondements de la mécanique quantique

Avant d'approfondir les principes de la DFT, il est essentiel de rappeler les fondements de la mécanique quantique sur lesquels cette théorie s'appuie. La mécanique quantique constitue le cadre théorique indispensable pour comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique et subatomique, où les lois de la physique classique ne sont plus valides.

I.2.1 Postulats de la mécanique quantique

La mécanique quantique repose sur un ensemble de postulats qui forment les fondations mathématiques et conceptuelles de cette théorie. Ces postulats, bien que contre-intuitifs par rapport à notre expérience quotidienne, ont été confirmés par d'innombrables expériences au cours du siècle dernier [7].

Premier postulat: États quantiques et fonction d'onde

L'état d'un système quantique est complètement décrit par une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r},t)$, qui contient toutes les informations accessibles sur ce système. Mathématiquement, cette fonction appartient à un espace de Hilbert et doit satisfaire certaines conditions de continuité,

de dérivabilité et de normalisabilité [8].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(r,t)|^2 dr = 1 \quad (\text{I-1})$$

L'interprétation probabiliste, proposée par Max Born, établit que le carré du module de la fonction d'onde, $|\Psi(r,t)|^2$, représente la densité de probabilité de trouver le système dans un état donné. Cette interprétation constitue une rupture fondamentale avec le déterminisme de la physique classique[9].

Deuxième postulat: Observables et opérateurs

Toute grandeur physique mesurable (observable) est représentée par un opérateur hermitien agissant sur la fonction d'onde. Les valeurs propres de cet opérateur correspondent aux résultats possibles d'une mesure de cette observable [10].

Parmi les opérateurs fondamentaux, on trouve notamment:

- L'opérateur position: $\hat{r} = r$
- L'opérateur quantité de mouvement: $\hat{p} = -i \hbar \nabla$
- L'opérateur énergie cinétique: $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
- L'opérateur hamiltonien (énergie totale): $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

Troisième postulat: Mesure et effondrement de la fonction d'onde

La mesure d'une observable sur un système quantique donne comme résultat l'une des valeurs propres de l'opérateur correspondant. Après la mesure, le système se retrouve dans l'état propre associé à la valeur propre mesurée, phénomène connu sous le nom d'effondrement de la fonction d'onde [11].

Quatrième postulat: Évolution temporelle

L'évolution temporelle d'un système quantique est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r,t) \quad (\text{I-2})$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système. Cette équation est déterministe, contrairement au processus de mesure [12].

Cinquième postulat: Principe de superposition

Si un système peut exister dans plusieurs états distincts, décrits par les fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 , alors toute combinaison linéaire de ces états, $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ (où c_1 et c_2 sont des nombres complexes), constitue également un état possible du système [13].

Ces postulats forment le cadre conceptuel à partir duquel la mécanique quantique aborde la description des systèmes microscopiques, et ils sont essentiels pour comprendre les fondements théoriques de la DFT.

I.2.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps

Pour les systèmes où le potentiel ne dépend pas explicitement du temps, il est possible de séparer les variables spatiales et temporelles dans la fonction d'onde:

$$\Psi(r, t) = \psi(r) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{I-3})$$

Cette séparation conduit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps, qui prend la forme d'une équation aux valeurs propres:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (\text{I-4})$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, $\psi(r)$ la fonction d'onde stationnaire et E l'énergie totale du système. Pour un système composé de N électrons et M noyaux, l'hamiltonien non relativiste s'écrit [14]:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_A|} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|} \quad (\text{I-5})$$

où:

- Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons
- Le deuxième terme correspond à l'énergie cinétique des noyaux
- Le troisième terme décrit l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux
- Le quatrième terme représente la répulsion entre électrons
- Le cinquième terme correspond à la répulsion entre noyaux

La résolution exacte de cette équation pour des systèmes à plusieurs électrons est impossible analytiquement et extrêmement difficile numériquement en raison de la dimensionnalité du problème et des interactions entre particules. C'est précisément ce défi que la DFT aborde de manière élégante en reformulant le problème en termes de densité électronique plutôt que de fonctions d'onde multi-électroniques[15].

L'équation de Schrödinger indépendante du temps présente plusieurs propriétés mathématiques fondamentales [16]:

1. L'opérateur hamiltonien \hat{H} est hermitien, C'est-à-dire que \hat{H} est égal à son adjoint (ou conjugué transposé), ce qui garantit que ses valeurs propres qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger (énergies) sont réelles.
2. Les fonctions propres correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonales. Signifie que si Ψ_i et Ψ_j sont deux fonctions propres associées à des valeurs propres E_i et E_j , alors le produit scalaire de ces deux fonctions doit être nul.
3. Les fonctions propres forment une base complète de l'espace des états. Par exemple, si

$\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n\}$ sont les fonctions propres de \hat{H} , alors un état Ψ du système peut être écrit comme:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (\text{I-6})$$

où les c_i sont des coefficients complexes qui peuvent être déterminés à partir de l'état initial du système.

4. L'état fondamental correspond à la plus petite valeur propre de \hat{H} .

Ces propriétés mathématiques sont essentielles pour le développement des méthodes numériques qui permettent d'approximer les solutions de l'équation de Schrödinger, et elles jouent un rôle central dans la formulation de la DFT [17].

I.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer constitue une simplification fondamentale pour traiter les systèmes moléculaires et cristallins. Elle repose sur la différence considérable de masse entre les électrons et les noyaux: un proton est environ 1836 fois plus lourd qu'un électron. Cette disparité implique que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux et peuvent s'adapter quasi instantanément à tout changement de configuration nucléaire [18].

L'approximation de Born-Oppenheimer comporte deux aspects principaux:

1. **Découplage du mouvement électronique et nucléaire:** On considère que les électrons évoluent dans le champ des noyaux fixes. Cela permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux et de traiter leur répulsion mutuelle comme une constante pour une configuration donnée.
2. **Résolution en deux étapes:** On résout d'abord le problème électronique pour diverses configurations nucléaires fixes, puis on utilise les énergies électroniques obtenues comme potentiel effectif pour le mouvement des noyaux.

Sous cette approximation, l'hamiltonien électronique s'écrit:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_A|} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{I-7})$$

La répulsion internucléaire est ajoutée comme un terme constant après résolution du problème électronique:

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|} \quad (\text{I-8})$$

Cette approximation simplifie considérablement le problème à N corps en le réduisant à un problème électronique pour des positions nucléaires fixes. Elle constitue le fondement de pratiquement toutes les méthodes de calcul de structure électronique, y compris la DFT [19].

L'approximation de Born-Oppenheimer est généralement très précise pour les états électroniques de basse énergie et les molécules dans leur état fondamental. Cependant, elle

peut devenir inadéquate dans certains cas[20]:

- Lorsque des états électroniques sont énergétiquement très proches (couplage vibronique)
- Pour décrire certains phénomènes spectroscopiques impliquant des transitions entre états électroniques
- Dans l'étude de réactions impliquant des transferts de protons où les effets quantiques nucléaires deviennent importants

I.3 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le théorème de Hohenberg et Kohn constitue le fondement théorique de la DFT. Publié en 1964 dans un article désormais classique, ce théorème établit une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental et le potentiel externe, démontrant ainsi que la densité électronique contient en principe toute l'information nécessaire pour déterminer les propriétés d'un système quantique [21].

I.3.1 Première formulation: unicité de la densité électronique

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn peut être énoncé comme suit:

Théorème 1: Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $v(r)$, ce potentiel est déterminé de façon unique, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(r)$.

La démonstration de ce théorème utilise une preuve par l'absurde. Supposons qu'il existe deux potentiels externes différents, $v(r)$ et $v'(r)$, différant par plus qu'une constante, mais conduisant à la même densité d'état fondamental $n_0(r)$. Ces potentiels définissent deux hamiltoniens différents, \hat{H} et \hat{H}' , avec des fonctions d'onde d'état fondamental Ψ et Ψ' , mais avec la même densité $n_0(r)$.

Par le principe variationnel, on a:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int n_0(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (\text{I-9})$$

De même, en intervertissant les rôles:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int n_0(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (\text{I-10})$$

En additionnant ces deux inégalités, on obtient la contradiction $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, ce qui démontre que l'hypothèse initiale était fautive. Par conséquent, il ne peut pas exister deux potentiels externes différents donnant la même densité d'état fondamental [22].

Cette démonstration établit que la densité électronique détermine uniquement le potentiel externe et, par conséquent, l'hamiltonien complet du système. Puisque l'hamiltonien détermine toutes les propriétés du système, la densité électronique contient implicitement toute l'information sur le système quantique [23].

Ce résultat est révolutionnaire car il permet de reformuler le problème à N corps en termes d'une fonction de trois variables spatiales (la densité électronique) plutôt qu'en termes d'une fonction d'onde à 3N variables (pour N électrons), réduisant ainsi considérablement la complexité mathématique [24].

I.3.2 Deuxième formulation: existence d'une énergie variationnelle

Le second théorème de Hohenberg-Kohn établit un principe variationnel pour la densité électronique, analogue au principe variationnel pour la fonction d'onde:

Théorème 2: Il existe une fonctionnelle universelle $F[n]$ de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $v(r)$. Pour un potentiel $v(r)$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale de la fonctionnelle $E_v[n] = \int v(r)n(r)dr + F[n]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(r)$.

Dans cette formulation, la fonctionnelle universelle $F[n]$ est définie comme:

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle \quad (\text{I-11})$$

où \hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique et \hat{V}_{ee} l'opérateur d'interaction électron-électron. La fonctionnelle $F[n]$ est dite universelle car elle ne dépend pas du potentiel externe spécifique au système étudié [25].

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme:

$$E_v[n] = \int v(r)n(r)dr + F[n] = \int v(r)n(r)dr + T[n] + V_{ee}[n] \quad (\text{I-12})$$

où $T[n]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[n]$ la fonctionnelle d'interaction électron-électron.

La démonstration du second théorème repose sur le principe variationnel standard de la mécanique quantique. Pour toute densité d'essai $n(r)$ correspondant à une fonction d'onde $\Psi[n]$, on a:

$$\langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle = \int v(r)n(r)dr + F[n] \geq E_0 \quad (\text{I-13})$$

où E_0 est l'énergie exacte de l'état fondamental. L'égalité n'est atteinte que lorsque $n(r) = n_0(r)$, la densité exacte de l'état fondamental [26].

Ce théorème fournit une méthode pratique pour déterminer la densité et l'énergie de l'état fondamental: il suffit de minimiser la fonctionnelle d'énergie $E_v[n]$ par rapport à la densité $n(r)$, sous la contrainte de conservation du nombre total d'électrons:

$$\int n(r)dr = N \quad (\text{I-14})$$

Cette minimisation peut être effectuée en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, conduisant à l'équation d'Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta E_v[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta F[n]}{\delta n(r)} + v(r) = \mu \quad (\text{I-15})$$

où μ est le potentiel chimique (multiplicateur de Lagrange).

L'ensemble des théorèmes de Hohenberg-Kohn fournit ainsi un cadre théorique rigoureux pour reformuler le problème quantique à N corps en termes de densité électronique. Cependant, ces théorèmes sont de nature existentielle et ne fournissent pas de méthode pratique pour construire la fonctionnelle universelle $F[n]$. C'est précisément ce défi que l'approche de Kohn-Sham viendra résoudre en introduisant un système auxiliaire d'électrons non interagissants [27].

I.4 Approximation de Kohn-Sham

Bien que les théorèmes de Hohenberg-Kohn établissent un cadre théorique solide pour la DFT, ils ne fournissent pas de méthode pratique pour calculer la densité électronique de l'état fondamental. L'approche de Kohn-Sham, proposée en 1965, résout ce problème en introduisant un système auxiliaire d'électrons non interagissants qui produit la même densité que le système réel [28].

I.4.1 Système fictif de Kohn-Sham

L'idée centrale de l'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le problème difficile d'un système d'électrons en interaction par un problème plus simple d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. Ce potentiel effectif est choisi de manière à ce que la densité électronique du système fictif soit identique à celle du système réel.

Dans le système de Kohn-Sham, la fonctionnelle d'énergie totale est décomposée comme suit:

$$E[n] = T_s[n] + \int v(r)n(r)dr + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (\text{I-16})$$

où:

- $T_s[n]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons non interagissants
- $\int v(r)n(r)dr$ représente l'interaction avec le potentiel externe (noyaux)
- $E_H[n]$ est l'énergie de Hartree (répulsion coulombienne classique entre les densités électroniques)
- $E_{xc}[n]$ est l'énergie d'échange-corrélation, qui inclut toutes les contributions non classiques

L'énergie de Hartree s'écrit:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{I-17})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ est définie pour inclure:

1. La différence entre l'énergie cinétique exacte $T[n]$ et celle du système non interagissant $T_s[n]$
2. Les effets quantiques non classiques de l'interaction électron-électron

Formellement:

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - E_H[n]) \quad (\text{I-18})$$

Cette fonctionnelle contient toutes les contributions complexes et inconnues du problème à N corps. Son approximation constitue le cœur de la DFT pratique[29].

I.4.2 Équations de Kohn-Sham

En appliquant le principe variationnel à la fonctionnelle d'énergie de Kohn-Sham sous la contrainte de normalisation de la densité, on obtient un ensemble d'équations aux valeurs propres pour des particules indépendantes, connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{I-19})$$

où $\phi_i(r)$ sont les orbitales de Kohn-Sham, ε_i leurs énergies propres, et $v_{eff}(r)$ le potentiel effectif de Kohn-Sham

Le potentiel effectif de Kohn-Sham $v_{eff}(r)$ est constitué de trois contributions:

$$v_{eff}(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (\text{I-20})$$

où:

- $v(r)$ est le potentiel externe (généralement dû aux noyaux atomiques)
- $v_H(r)$ est le potentiel de Hartree représentant l'interaction coulombienne classique
- $v_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation

Le potentiel de Hartree s'écrit:

$$v_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{I-21})$$

et le potentiel d'échange-corrélation:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{I-22})$$

La densité électronique s'obtient à partir des orbitales de Kohn-Sham occupées:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{I-23})$$

où la somme porte sur les N états occupés de plus basse énergie.

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente car le potentiel effectif dépend de la densité électronique, qui elle-même dépend des orbitales solutions. Cette procédure itérative, connue sous le nom de cycle auto-cohérent ou SCF (Self-Consistent Field), comprend généralement les étapes suivantes[30]:

1. Proposer une densité électronique initiale $n^{(0)}(r)$
2. Construire le potentiel effectif $v_{\text{eff}}(r)$ correspondant
3. Résoudre les équations de Kohn-Sham pour obtenir les orbitales $\phi_i(r)$
4. Calculer la nouvelle densité électronique $n^{(1)}(r)$
5. Mélanger les densités anciennes et nouvelles pour améliorer la convergence
6. Répéter les étapes 2 à 5 jusqu'à convergence

La convergence est généralement évaluée en termes de variation de l'énergie totale ou de la densité électronique entre deux itérations successives.

Les équations de Kohn-Sham représentent une transformation exacte du problème à N corps si la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte était connue. En pratique, cette fonctionnelle doit être approximée, et la qualité de cette approximation détermine largement la précision des calculs DFT[31].

Il est important de noter que les orbitales de Kohn-Sham et leurs énergies propres ε_i n'ont pas, en principe, de signification physique directe (à l'exception de l'énergie de la plus haute orbitale occupée dans un système fini, qui correspond au potentiel d'ionisation). Cependant, l'expérience montre que ces orbitales fournissent souvent une bonne approximation des orbitales "réelles" et sont largement utilisées pour interpréter la structure électronique des matériaux [32].

I.4.3 L'approximation de l'échange et de la corrélation

Le terme d'échange-corrélation constitue la principale approximation dans les calculs DFT pratiques. Ce terme englobe tous les effets quantiques au-delà du traitement Hartree de l'interaction électron-électron, notamment:

1. **L'échange:** Un effet purement quantique résultant du principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même état. Cet effet réduit l'énergie du système en diminuant la probabilité de trouver deux électrons de même spin proches l'un de l'autre.
2. **La corrélation:** Les mouvements corrélés des électrons qui cherchent à éviter les régions de forte densité électronique indépendamment de leur spin, minimisant ainsi leur répulsion mutuelle.

Mathématiquement, on peut décomposer l'énergie d'échange-corrélation en ses composantes d'échange et de corrélation:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (\text{I-24})$$

Bien que la forme exacte de cette fonctionnelle reste inconnue pour des systèmes généraux, diverses approximations ont été développées, formant une "échelle de Jacob" d'approximations de plus en plus sophistiquées [33].

La corrélation électronique peut être divisée conceptuellement en corrélation dynamique (liée au mouvement instantané des électrons) et corrélation statique ou de forte corrélation (particulièrement importante dans les systèmes où plusieurs configurations électroniques ont des énergies comparables). Cette distinction est cruciale pour comprendre les limites de certaines approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, notamment pour les matériaux à électrons fortement corrélés comme certains oxydes de métaux de transition [34].

Le développement d'approximations plus précises pour la fonctionnelle d'échange-corrélation reste un domaine de recherche très actif en physique théorique et en chimie quantique. Les progrès dans ce domaine visent à résoudre les limitations connues des approximations existantes, comme la sous-estimation des gaps de bande dans les semi-conducteurs ou la description incorrecte des interactions de van der Waals [35].

I.5 Types de fonctionnelles utilisées en DFT

Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation est crucial pour la précision des calculs DFT. Au fil des décennies, plusieurs générations d'approximations ont été développées, chacune offrant un compromis différent entre précision et coût computationnel.

I.5.1 Approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation locale de la densité (LDA) est historiquement la première et la plus simple des approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle repose sur l'hypothèse que, en chaque point de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation par électron dépend uniquement de la densité électronique en ce point [36]:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (\text{I-25})$$

où $\varepsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

Pour un gaz d'électrons homogène, la contribution d'échange, connue sous le nom d'échange de Dirac, s'exprime analytiquement:

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \quad (\text{I-26})$$

Quant à la partie corrélation, elle a été paramétrée numériquement à partir de calculs Monte Carlo quantiques très précis réalisés par Ceperley et Alder [37], puis interpolée

analytiquement par diverses formules, dont les plus utilisées sont celles de Perdew-Zunger (PZ)[38] et Perdew-Wang (PW)[39].

Dans les systèmes à polarisation de spin, la LDA est généralisée à la LSDA (Local Spin Density Approximation) en traitant séparément les densités électroniques pour les spins up et down:

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r)) dr \quad (\text{I-27})$$

La LDA fonctionne remarquablement bien pour les systèmes où la densité électronique varie lentement, comme les métaux simples. Elle tend cependant à surestimer les énergies de liaison et à sous-estimer les paramètres de maille des solides d'environ 1-3%. Pour les molécules, la LDA peut conduire à des erreurs plus importantes sur les énergies de liaison (10-20%). Malgré ces limitations, la LDA reste utile comme point de référence et est encore utilisée pour certains calculs de structure de bandes nécessitant une grande efficacité computationnelle [40].

I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) représente la deuxième génération de fonctionnelles d'échange-corrélation. Elle améliore la LDA en tenant compte non seulement de la densité électronique locale mais aussi de son gradient, ce qui permet de mieux décrire les systèmes où la densité varie rapidement [41]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) f_{xc}(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (\text{I-28})$$

où f_{xc} est une fonction qui dépend à la fois de la densité locale et de son gradient.

Plusieurs formulations GGA ont été développées, les plus populaires étant:

1. **PW91 (Perdew-Wang 91)**: Une des premières fonctionnelles GGA largement utilisées, construite à partir de considérations théoriques sur le comportement de la fonctionnelle d'échange-corrélation[42].
2. **PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)**: Une simplification de PW91 qui conserve ses caractéristiques essentielles tout en améliorant sa dérivation formelle. PBE est devenue l'une des fonctionnelles les plus utilisées en physique du solide [43].
3. **revPBE, RPBE**: Des révisions de PBE visant à améliorer certaines propriétés spécifiques, comme les énergies d'adsorption sur les surfaces [44].
4. **BLYP**: Une combinaison de l'échange de Becke (B88) et de la corrélation de Lee-Yang-Parr, populaire en chimie quantique [45,46].

Les fonctionnelles GGA améliorent généralement les résultats par rapport à la LDA pour les énergies de liaison moléculaires, les barrières énergétiques et les paramètres structuraux des solides. Elles tendent à corriger la surestimation des énergies de liaison observée avec la LDA et donnent souvent de meilleures géométries d'équilibre.

Pour les solides, la GGA (notamment PBE) améliore les paramètres de maille par rapport à la LDA, avec des erreurs typiques réduites à moins de 1%. Cependant, la GGA a tendance à sous-estimer légèrement les énergies de liaison et à surestimer les volumes d'équilibre, contrairement à la LDA qui présente les tendances opposées.

Les fonctionnelles GGA restent incapables de décrire correctement certains phénomènes, notamment les interactions de van der Waals (forces de dispersion) et les systèmes à électrons fortement corrélés. De plus, elles sous-estiment généralement les gaps de bande des semi-conducteurs et des isolants, une limitation partagée avec la LDA [47].

I.6 Avantages et limites de la DFT

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est devenue la méthode de choix pour l'étude de la structure électronique des matériaux grâce à son excellent rapport précision/coût computationnel. Cette section examine ses principaux succès ainsi que ses limitations intrinsèques qui nécessitent parfois l'utilisation d'approches complémentaires.

I.6.1 Succès de la DFT dans la modélisation des matériaux

La DFT a révolutionné la physique computationnelle des matériaux en permettant la prédiction de nombreuses propriétés avec une précision remarquable et à un coût calculatoire modéré. Parmi ses principaux succès, on peut citer:

Prédiction des propriétés structurales

La DFT, particulièrement avec les fonctionnelles GGA comme PBE, prédit les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, modules d'élasticité) des solides avec une précision typique de 1-2% [48]. Cette précision est suffisante pour:

- Identifier les phases stables et métastables de nouveaux matériaux
- Prédire les transitions de phase sous pression
- Étudier les défauts cristallins et leurs effets sur les propriétés du matériau

Propriétés électroniques

Malgré certaines limitations, la DFT fournit des informations qualitativement correctes sur:

- La structure de bandes électroniques et la densité d'états
- La nature métallique, semi-conductrice ou isolante des matériaux
- Les tendances dans les propriétés de transport électronique

Propriétés magnétiques

La DFT avec polarisation de spin (LSDA ou spin-GGA) permet d'étudier:

- Les ordres magnétiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme)
- Les moments magnétiques locaux et leur distribution spatiale
- Les interactions d'échange entre moments magnétiques

Énergétique des matériaux

La DFT prédit avec une bonne précision:

- Les énergies de formation des composés
- Les énergies de surface et d'interface
- Les barrières de migration pour la diffusion atomique
- Les chemins réactionnels dans les processus catalytiques [49]

Applications industrielles et technologiques

Le succès de la DFT se mesure également à ses nombreuses applications:

- Conception de nouveaux matériaux pour les batteries, cellules solaires, et supercondensateurs
- Optimisation de catalyseurs hétérogènes
- Développement de matériaux fonctionnels (piézoélectriques, ferroélectriques, etc.)
- Compréhension des mécanismes microscopiques de divers phénomènes physiques et chimiques

L'impact de la DFT est tel que ses développeurs fondateurs, Walter Kohn et John Pople, ont reçu le prix Nobel de chimie en 1998, soulignant l'importance fondamentale de cette méthode dans la recherche moderne en science des matériaux [50].

I.6.2 Limitations: sous-estimation du gap électronique, corrections nécessaires

Malgré ses succès impressionnants, la DFT souffre de limitations intrinsèques qui affectent sa précision pour certaines propriétés. Ces limitations proviennent principalement des approximations utilisées pour la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Sous-estimation du gap électronique

Le problème le plus connu de la DFT standard (LDA ou GGA) est la sous-estimation systématique des gaps de bande dans les semi-conducteurs et les isolants, souvent de 30-50% par rapport aux valeurs expérimentales [51]. Cette limitation provient de plusieurs facteurs:

1. La discontinuité de la dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électrons, absente dans les approximations standard
2. L'erreur d'auto-interaction qui délocalise artificiellement les états électroniques
3. L'absence d'effets de polarisation non locale dans les fonctionnelles semi-locales

Traitement inadéquat des systèmes fortement corrélés

Les matériaux contenant des électrons fortement corrélés, comme les oxydes de métaux de transition, sont souvent mal décrits par la DFT standard, qui peut prédire incorrectement:

- L'état fondamental (métallique vs isolant)
- Le moment magnétique

- La structure cristalline stable

Description incorrecte des interactions de van der Waals

Les fonctionnelles LDA et GGA standard ne capturent pas correctement les forces de dispersion (van der Waals), ce qui conduit à:

- Une description erronée des systèmes en couches (graphite, MoS, etc.)
- Des énergies de liaison incorrectes pour les molécules adsorbées sur des surfaces
- Des prédictions imprécises pour les systèmes biologiques et supramoléculaires [52]

Limitation dans la description des états excités

La DFT conventionnelle est une théorie de l'état fondamental et ne peut pas directement décrire:

- Les spectres d'absorption optique
- Les excitations électroniques
- Les propriétés photophysiques

Erreurs d'auto-interaction

L'erreur d'auto-interaction électronique affecte particulièrement:

- La localisation des électrons (notamment d et f)
- Les énergies d'ionisation
- Les barrières d'activation pour les réactions chimiques [53]

Pour surmonter ces limitations, diverses approches ont été développées:

- Fonctionnelles hybrides pour améliorer les gaps électroniques
- Méthodes DFT+U pour les systèmes fortement corrélés
- Corrections de dispersion pour les interactions de van der Waals
- TD-DFT pour les propriétés optiques et les états excités

Ces corrections et extensions seront discutées plus en détail dans la section suivante.

Référence:

- [1] R.G. Parr, W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", *Oxford University Press*, New York, 1989, pp. 47-66.
- [2] W. Kohn, "Electronic structure of matter - wave functions and density functionals", *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [3] "The Nobel Prize in Chemistry 1998", *NobelPrize.org*, Nobel Prize Outreach AB 2023, consulté le 10 février 2023.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [6] K. Burke, "Perspective on density functional theory", *Journal of Chemical Physics*, vol. 136, p. 150901, 2012.
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "Mécanique quantique", *Éditions Hermann*, Paris, 1997, Tome I, pp. 215-238.
- [8] J.J. Sakurai, J. Napolitano, "Modern Quantum Mechanics", *Cambridge University Press*, 3rd edition, 2021, pp. 10-28.
- [9] M. Born, "Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge", *Zeitschrift für Physik*, vol. 37, pp. 863-867, 1926.
- [10] E. Merzbacher, "Quantum Mechanics", *John Wiley & Sons*, 3rd edition, 1998, pp. 96-124.
- [11] V.B. Berestetskii, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, "Quantum Electrodynamics", *Butterworth-Heinemann*, 2nd edition, 1982, pp. 65-78.
- [12] D.J. Griffiths, D.F. Schroeter, "Introduction to Quantum Mechanics", *Cambridge University Press*, 3rd edition, 2018, pp. 23-45.
- [13] R. Shankar, "Principles of Quantum Mechanics", *Springer*, 2nd edition, 1994, pp. 118-142.
- [14] A. Szabo, N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", *Dover Publications*, 1996, pp. 39-61.
- [15] R.M. Martin, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", *Cambridge University Press*, 2004, pp. 119-156.
- [16] M.A. Marques, N.T. Maitra, F.M. Nogueira, E.K. Gross, A. Rubio, "Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory", *Springer*, 2012, pp. 53-77.
- [17] F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley & Sons*, 3rd edition, 2017, pp. 256-281.
- [18] M. Born, R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.

- [19] C.J. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models", *John Wiley & Sons*, 2nd edition, 2004, pp. 153-189.
- [20] B.T. Sutcliffe, "The coupling of nuclear and electronic motions in molecules", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 89, pp. 2321-2335, 1993.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [22] R.G. Parr, W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", *Oxford University Press*, 1989, pp. 47-69.
- [23] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, "Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem", *Springer-Verlag*, 1990, pp. 31-45.
- [24] N.H. March, "Electron Density Theory of Atoms and Molecules", *Academic Press*, 1992, pp. 24-37.
- [25] W. Koch, M.C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", *Wiley-VCH*, 2nd edition, 2001, pp. 42-58.
- [26] E. Engel, R.M. Dreizler, "Density Functional Theory: An Advanced Course", *Springer*, 2011, pp. 109-127.
- [27] J. Kohanoff, "Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods", *Cambridge University Press*, 2006, pp. 73-89.
- [28] W. Kohn, L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [29] R.O. Jones, O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects", *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, pp. 689-746, 1989.
- [30] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, pp. 1045-1097, 1992.
- [31] Y. Zhang, W. Yang, "Comment on 'Generalized Gradient Approximation Made Simple'", *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 890, 1998.
- [32] L. Kronik, T. Stein, S. Refaely-Abramson, R. Baer, "Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functionals", *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, pp. 1515-1531, 2012.
- [33] J.P. Perdew, K. Schmidt, "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy", *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, pp. 1-20, 2001.
- [34] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, pp. 767-808, 1997.
- [35] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, p. 154104, 2010.

- [36] R.O. Jones, "Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future", *Reviews of Modern Physics*, vol. 87, pp. 897-923, 2015, p. 906.
- [37] D.M. Ceperley, B.J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [38] J.P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.
- [39] J.P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [40] V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, "Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces", *Physical Review B*, vol. 69, p. 075102, 2004.
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [42] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [43] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996, p. 3867.
- [44] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", *Physical Review B*, vol. 59, pp. 7413-7421, 1999.
- [45] A.D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [46] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review B*, vol. 37, pp. 785-789, 1988.
- [47] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential", *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207-8215, 2003.
- [48] K. Lejaeghere et al., "Reproducibility in density functional theory calculations of solids", *Science*, vol. 351, p. aad3000, 2016.
- [49] M. Jørgensen, H. Grönbeck, "The Site-Assembly Determines Catalytic Activity of Nanoparticles", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, pp. 5086-5089, 2018.
- [50] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals", *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [51] F. Tran, P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential", *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [52] A. Tkatchenko, M. Scheffler, "Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from

Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data", *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 073005, 2009.

[53] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, "Insights into Current Limitations of Density Functional Theory", *Science*, vol. 321, pp. 792-794, 2008.

*Chapitre II: La méthode LAPW et
le programme de calcul Wien2k*

Introduction

Dans le contexte de l'étude des propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermoélectriques des matériaux à l'échelle atomique, les méthodes de calcul de structure électronique jouent un rôle fondamental. Ce chapitre présente en détail l'une des approches les plus précises et efficaces pour ces calculs: la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Cette méthode représente une évolution significative dans le domaine du calcul ab initio, offrant un compromis optimal entre précision et coût computationnel.

Nous explorerons également le programme Wien2k, un logiciel de référence implémentant la méthode LAPW, largement utilisé dans la communauté scientifique pour ses performances et sa fiabilité. Ce package de calcul tout-électron permet la modélisation des propriétés physiques des solides cristallins avec une grande précision, ce qui en fait un outil précieux pour l'étude des composés ScP et ScAs qui font l'objet de ce mémoire.

Ce chapitre vise à fournir une compréhension approfondie des fondements théoriques et des aspects pratiques nécessaires pour appréhender les résultats des simulations qui seront présentés dans les chapitres suivants.

II.1 Introduction aux méthodes de calcul de la structure électronique

La compréhension des propriétés fondamentales des matériaux repose essentiellement sur notre capacité à décrire avec précision leur structure électronique. Cette dernière détermine en effet presque toutes les propriétés physiques et chimiques observables, des caractéristiques optiques aux comportements mécaniques et thermiques.

II.1.1 Approches ab initio vs. semi-empiriques

Les méthodes de calcul de structure électronique peuvent être classées en deux grandes catégories: les approches ab initio (ou "premiers principes") et les approches semi-empiriques. Cette distinction fondamentale caractérise la manière dont les interactions électroniques sont traitées.

Approches ab initio

Les méthodes ab initio sont basées uniquement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique et n'utilisent que des constantes physiques fondamentales, sans recourir à des paramètres ajustables dérivés de l'expérience [1]. Elles offrent une description complète du système électronique en résolvant directement l'équation de Schrödinger ou ses variantes.

Ces méthodes incluent notamment:

- **La théorie Hartree-Fock (HF):** première approximation rigoureuse qui traite l'échange électronique de manière exacte mais néglige la corrélation électronique.
- **Les méthodes post-Hartree-Fock:** comme la théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MP2, MP3, etc.) et la méthode d'interaction de configuration (CI), qui améliorent le traitement de la corrélation électronique.
- **La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):** qui reformule le problème en termes de densité électronique plutôt que de fonction d'onde, permettant des calculs plus efficaces pour des systèmes complexes.

L'avantage principal des méthodes ab initio réside dans leur capacité à prédire les

propriétés des matériaux sans information expérimentale préalable, ce qui les rend particulièrement utiles pour l'étude de nouveaux matériaux ou dans des conditions difficilement accessibles expérimentalement.

Approches semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques, en revanche, simplifient le problème en introduisant des paramètres dérivés de données expérimentales ou de calculs ab initio de haute précision. Ces approximations permettent de réduire considérablement le coût computationnel, rendant possible l'étude de systèmes plus grands.

Parmi les méthodes semi-empiriques couramment utilisées, on trouve:

- **Les méthodes de liaisons fortes (tight-binding):** qui approximent les orbitales atomiques et les interactions entre atomes voisins.

- **Les méthodes basées sur les pseudopotentiels empiriques:** qui remplacent le potentiel électronique des couches internes par un potentiel effectif paramétré.

- **Les méthodes MNDO, AM1, PM3:** développées principalement pour la chimie organique et biomoléculaire.

Le Tableau II.1 présente une comparaison synthétique des principales caractéristiques de ces deux approches.

Tableau II.1: Comparaison des approches ab initio et semi-empiriques

Caractéristique	Approches ab initio	Approches semi-empiriques
Base théorique	Principes fondamentaux de la mécanique quantique	Simplifications paramétrées
Paramètres	Constantes physiques fondamentales uniquement	Inclusion de paramètres empiriques
Précision	Potentiellement très élevée	Variable, dépend de la paramétrisation
Coût computationnel	Élevé à très élevé	Modéré à faible
Taille des systèmes calculables	Limitée (quelques centaines d'atomes)	Grande (milliers d'atomes)
Transférabilité	Excellente	Limitée aux systèmes similaires à ceux de la paramétrisation
Applications typiques	Propriétés fondamentales, nouveaux matériaux	Grands systèmes, dynamique moléculaire

Pour notre étude des composés ScP et ScAs, l'approche ab initio et plus particulièrement la DFT s'impose comme le choix optimal. Elle offre un excellent compromis entre précision et faisabilité computationnelle pour ces systèmes cristallins relativement complexes [2].

II.1.2 Méthodes basées sur les ondes planes vs. méthodes basées sur les bases localisées

Au-delà de la distinction entre approches ab initio et semi-empiriques, les méthodes de calcul de structure électronique se différencient également par le choix des fonctions de base utilisées pour représenter les fonctions d'onde électroniques. Ce choix influence considérablement la précision, l'efficacité et le domaine d'application de la méthode.

Méthodes basées sur les ondes planes

Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour un électron libre et forment une base mathématique complète et orthonormée, particulièrement adaptée aux systèmes périodiques comme les cristaux. Une fonction d'onde électronique $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peut être développée sur cette base selon:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II-1})$$

où \mathbf{k} est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, \mathbf{G} représente les vecteurs du réseau réciproque, et $c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ sont les coefficients d'expansion.

Avantages des ondes planes:

- Traitement naturel des conditions périodiques aux limites
- Implémentation simple des forces et contraintes (théorème de Hellmann-Feynman)
- Base complète et systématiquement améliorable (par augmentation de l'énergie de coupure)
- Calcul efficace de la transformée de Fourier via FFT (Fast Fourier Transform)

Inconvénients des ondes planes:

- Nécessité d'un grand nombre d'ondes planes pour décrire les fonctions d'onde près des noyaux
- Difficulté à traiter les systèmes localisés ou non-périodiques
- Coût computationnel élevé pour les systèmes avec des éléments à électrons fortement localisés

Méthodes basées sur les bases localisées

Les méthodes à base localisée utilisent des fonctions centrées sur les atomes pour représenter les orbitales électroniques. Ces fonctions peuvent être des orbitales de type Slater (STO), des orbitales de type gaussien (GTO), ou des combinaisons plus sophistiquées.

La fonction d'onde électronique est alors exprimée comme:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (\text{II-2})$$

où ϕ_{μ} représente une fonction de base centrée sur l'atome situé à la position \mathbf{R}_A , et $c_{\mu i}$

sont les coefficients d'expansion.

Avantages des bases localisées:

- Description naturelle et efficace des orbitales atomiques
- Nombre relativement restreint de fonctions de base nécessaires
- Bonne adaptation aux systèmes moléculaires ou non-périodiques
- Interprétation chimique intuitive des résultats

Inconvénients des bases localisées:

- Erreur de superposition de base (BSSE)
- Difficultés pour améliorer systématiquement la précision
- Complexité accrue dans le calcul des forces et contraintes
- Traitement moins direct des systèmes périodiques

La Figure II.1 illustre schématiquement la différence entre ces deux approches dans la représentation des fonctions d'onde électroniques.

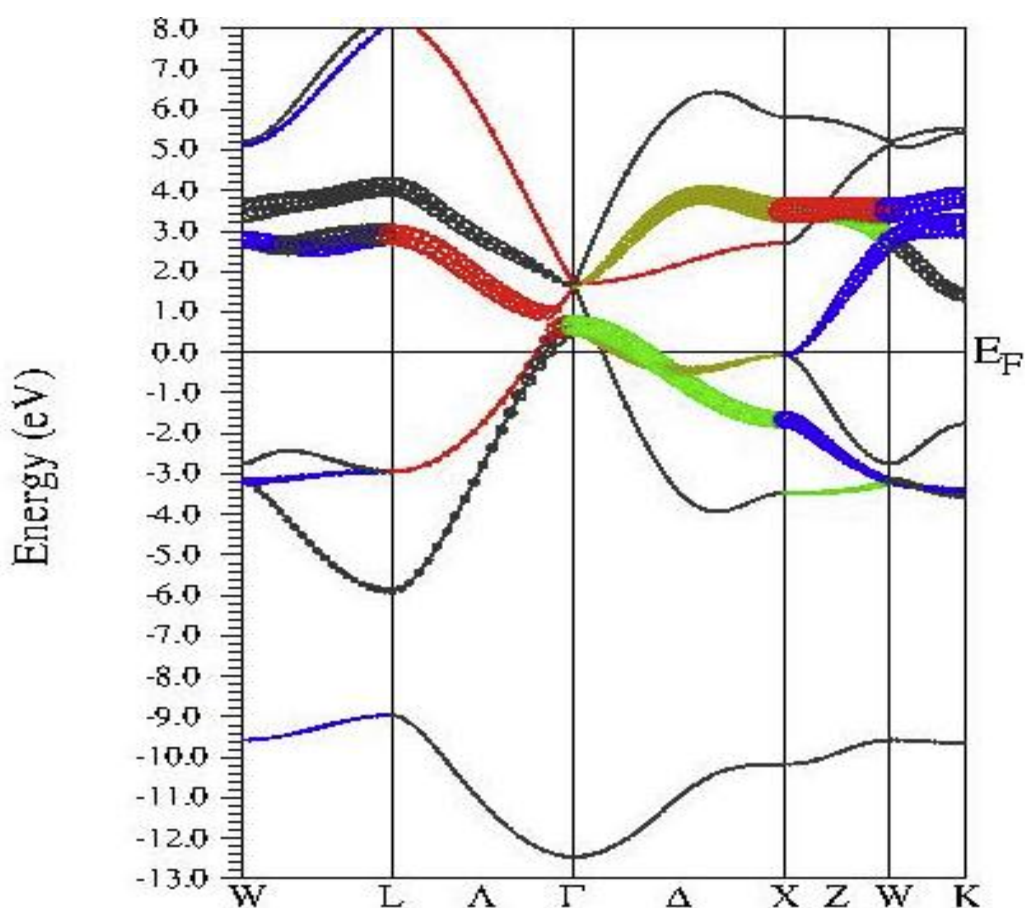


Figure II.1: Représentation schématique des fonctions de base (a) ondes planes et (b) fonctions localisées pour décrire les fonctions d'onde électroniques dans un cristal.

Méthodes mixtes et hybrides

Pour combiner les avantages des deux approches, plusieurs méthodes hybrides ont été développées:

- **Méthodes PAW (ProjectorAugmentedWave):** qui divisent l'espace en régions sphériques autour des atomes où les fonctions d'onde sont représentées par des fonctions adaptées à la description des orbitales atomiques, et une région interstitielle où les ondes planes sont utilisées.

- **Méthodes LAPW (LinearizedAugmented Plane Wave):** qui constituent une évolution sophistiquée des méthodes APW et représentent l'une des approches les plus précises pour les calculs de structure électronique.

La méthode LAPW, qui est au cœur du programme Wien2k utilisé dans ce travail, sera détaillée dans la section suivante [3].

II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente l'une des implémentations les plus précises et rigoureuses de la DFT pour les calculs de structure électronique des solides. Elle constitue une évolution significative de la méthode des ondes planes augmentées (APW) originellement proposée par Slater en 1937 [4].

II.2.1 Principe général de la méthode LAPW

La méthode LAPW repose sur une idée fondamentale: le comportement des électrons diffère considérablement selon leur proximité aux noyaux atomiques. Près des noyaux, les fonctions d'onde électroniques oscillent rapidement et présentent une structure nodale complexe, tandis que dans les régions interstitielles entre les atomes, leur comportement est beaucoup plus régulier et peut être décrit efficacement par des ondes planes.

Cette observation conduit naturellement à une division de l'espace cristallin en deux types de régions distinctes, avec des représentations mathématiques adaptées à chacune:

1. **Sphères atomiques** (ou sphères muffin-tin): régions sphériques centrées sur les noyaux atomiques, où les fonctions d'onde sont représentées par des fonctions similaires aux orbitales atomiques.
2. **Région interstitielle:** espace entre les sphères atomiques, où les fonctions d'onde sont représentées par des ondes planes.

La méthode LAPW assure ensuite la continuité des fonctions d'onde et de leurs dérivées à la frontière entre ces deux régions, ce qui garantit une description mathématiquement cohérente de l'ensemble du système [5].

La Figure II.2 illustre cette partition de l'espace cristallin en sphères muffin-tin et région interstitielle.

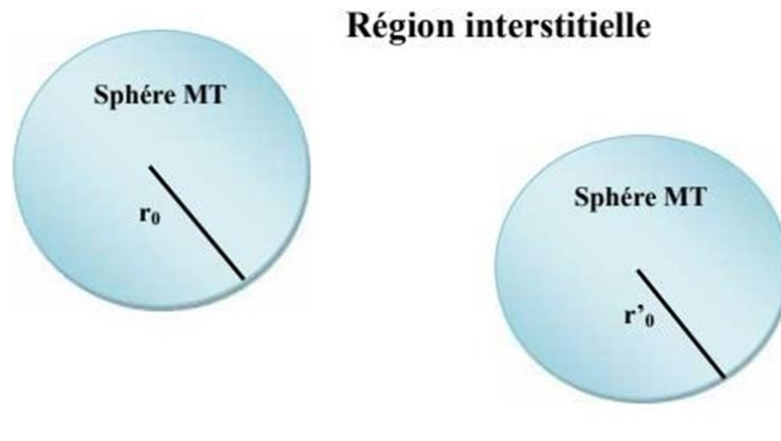


Figure II.2: Division de l'espace cristallin en sphères muffin-tin (S) autour des atomes et région interstitielle (I) dans la méthode LAPW.

II.2.2 Division de l'espace: sphères muffin-tin et interstitiel

La partition de l'espace cristallin constitue une étape critique dans l'implémentation de la méthode LAPW. Elle doit respecter plusieurs contraintes:

1. Les sphères muffin-tin ne doivent pas se chevaucher.
2. Le rayon des sphères doit être choisi judicieusement: trop petit, il ne capte pas efficacement les régions de forte variation des fonctions d'onde ; trop grand, il peut créer des problèmes à l'interface avec la région interstitielle.
3. Pour les structures à plusieurs types d'atomes, le rapport entre les rayons des différentes sphères muffin-tin doit être optimisé selon les propriétés atomiques.

Dans la pratique, les rayons muffin-tin (R_{MT}) sont généralement choisis comme un compromis entre plusieurs facteurs:

- La taille de l'atome concerné (rayon ionique ou covalent)
- La densité d'empilement dans la structure cristalline
- La nature des liaisons chimiques entre atomes voisins

Pour les composés ScP et ScAs qui nous intéressent, les rayons muffin-tin typiques sont de l'ordre de 2.0 à 2.5 bohr pour le scandium et 1.8 à 2.3 bohr pour le phosphore et l'arsenic, ces valeurs devant être ajustées en fonction des paramètres de maille spécifiques des structures étudiées [6].

Le Tableau II.2 présente des valeurs typiques de rayons muffin-tin pour différents éléments chimiques.

Tableau II.2: Valeurs typiques de rayons muffin-tin (RMT) pour différents éléments

Élément	Rayon muffin-tin typique (bohr)	Considérations
H	0.6 - 1.0	Petit rayon atomique
C, N, O	1.2 - 1.8	Éléments de la deuxième période
P, As	1.8 - 2.3	Éléments de la troisième période et plus
Sc, Ti	2.0 - 2.5	Métaux de transition
Terres rares	2.3 - 2.8	Électrons f localisés

La détermination optimale des rayons muffin-tin représente souvent un processus itératif qui nécessite des tests de convergence pour s'assurer que les résultats ne dépendent pas significativement du choix spécifique des rayons [7].

II.2.3 Fonction d'onde et base LAPW:

Dans le formalisme LAPW, les fonctions d'onde de Kohn-Sham sont développées différemment selon la région de l'espace considérée. Mathématiquement, une fonction d'onde LAPW $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ s'écrit:

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{G},\alpha} u_l^\alpha(r, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{G},\alpha} \dot{u}_l^\alpha(r, E_l^\alpha) \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) - S_\alpha \end{array} \right. \quad \text{(I)} \quad \text{(II-3)}$$

où:

- \mathbf{k} est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin
- \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque
- Ω est le volume de la cellule unitaire
- $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ sont des harmoniques sphériques
- $u_l^\alpha(r, E_l^\alpha)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'atome α à l'énergie E_l^α
- $\dot{u}_l^\alpha(r, E_l^\alpha)$ est la dérivée par rapport à l'énergie de $u_l^\alpha(r, E_l^\alpha)$
- $A_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{G},\alpha}$ et $B_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{G},\alpha}$ sont des coefficients déterminés par les conditions de continuité à la frontière des sphères muffin-tin

L'innovation principale de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW originale réside dans l'inclusion du terme en $\dot{u}_l^\alpha(r, E_l^\alpha)$, qui permet une linéarisation du problème aux valeurs propres. Cette linéarisation élimine la dépendance en énergie des fonctions de base, rendant le calcul beaucoup plus efficace tout en maintenant une précision comparable [8].

II.2.4 Linéarisation et inclusion des effets relativistes:

Linéarisation dans la méthode LAPW:

La linéarisation introduite dans la méthode LAPW constitue une avancée majeure par rapport à la méthode APW originale. Dans l'approche APW, les énergies E_l^α dans les fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E_l^\alpha)$ devaient correspondre exactement aux valeurs propres recherchées, ce qui nécessitait une procédure itérative coûteuse.

La linéarisation consiste à développer la fonction radiale $u_l^\alpha(r, E)$ au voisinage d'une énergie de référence E_l^α :

$$u_l^\alpha(r, E) \approx u_l^\alpha(r, E_l^\alpha) + (E - E_l^\alpha) \dot{u}_l^\alpha(r, E_l^\alpha) + O((E - E_l^\alpha)^2) \quad (\text{II-4})$$

L'inclusion du terme dérivé $\dot{u}_l^\alpha(r, E_l^\alpha)$ dans la base permet d'obtenir une bonne précision pour les énergies propres situées dans un intervalle raisonnable autour de E_l^α , sans nécessiter de procédure auto-cohérente supplémentaire pour chaque bande d'énergie[9].

Cette linéarisation transforme le problème non linéaire aux valeurs propres en un problème généralisé standard aux valeurs propres, beaucoup plus facile à résoudre numériquement.

Traitement des effets relativistes:

Les effets relativistes jouent un rôle crucial dans la description précise des propriétés électroniques, particulièrement pour les éléments lourds ou les électrons de cœur profonds. Ces effets sont généralement classés en deux catégories:

1. **Effets relativistes scalaires:** incluent la correction de masse relativiste et le terme de Darwin, qui affectent principalement les énergies des orbitales et modifient la taille des orbitales s et p.
2. **Couplage spin-orbite:** résulte de l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ magnétique créé par son mouvement orbital autour du noyau.

Dans la méthode LAPW, ces effets sont généralement traités comme suit:

- Les effets relativistes scalaires sont inclus directement dans l'équation radiale de Schrödinger, qui est remplacée par l'équation radiale de Dirac sans le couplage spin-orbite:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + \frac{1}{2c^2} (E - V(r)) \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - \frac{1}{4c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{d}{dr} \right] u_l(r) = E u_l(r) \quad (\text{II-5})$$

- Le couplage spin-orbite est généralement traité de manière perturbative ou par une approche entièrement relativiste en résolvant les équations de Dirac à quatre

composantes [10].

Pour les composés ScP et ScAs, les effets relativistes sont modérés mais non négligeables. Le scandium, en tant que métal de transition léger, présente des effets relativistes limités, tandis que l'arsenic, plus lourd que le phosphore, nécessite une attention particulière aux effets relativistes, notamment pour ses électrons de cœur [11].

II.2.5 Approximation des pseudo-potentiels vs. méthode tout-électron:

L'une des caractéristiques distinctives de la méthode LAPW est son approche "tout-électron" (all-electron), qui la différencie des méthodes basées sur les pseudo-potentiels largement utilisées dans d'autres codes DFT.

La méthode tout-électron LAPW:

Dans l'approche tout-électron, tous les électrons du système sont traités explicitement dans le calcul. Les avantages de cette approche sont:

- Une précision maximale, particulièrement importante pour les propriétés sensibles à la structure électronique près du noyau (propriétés hyperfines, déplacements chimiques RMN, etc.)
- Absence d'approximations liées à la séparation cœur-valence
- Description cohérente des propriétés dans toutes les régions de l'espace

Cependant, cette précision a un coût computationnel élevé, particulièrement pour les systèmes contenant des éléments lourds avec de nombreux électrons de cœur [12].

L'approche des pseudo-potentiels:

À l'opposé, les méthodes basées sur les pseudo-potentiels remplacent les électrons de cœur et le potentiel ionique fort près du noyau par un pseudo-potentiel effectif plus doux, qui reproduit correctement les propriétés des électrons de valence. Cette approche:

- Réduit considérablement le coût computationnel
- Permet de traiter des systèmes plus grands
- Simplifie la représentation des fonctions d'onde dans la région du cœur

La Figure II.3 illustre la différence entre une fonction d'onde réelle et une pseudo-fonction d'onde utilisée dans l'approximation des pseudo-potentiels.

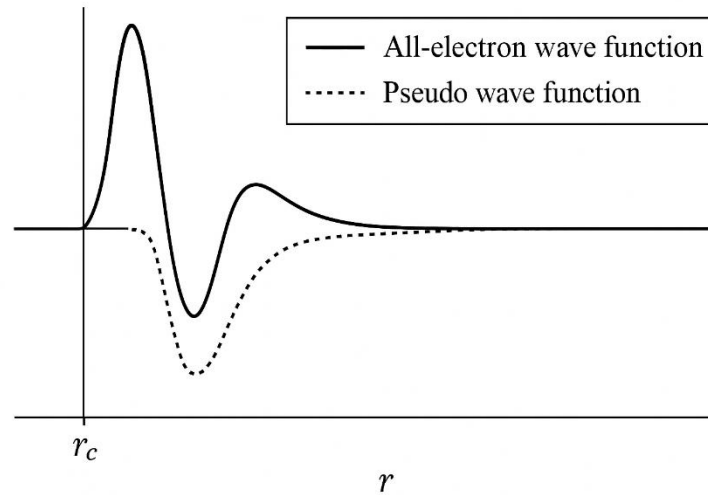


Figure II.3: Comparaison entre une fonction d'onde tout-électron (en trait plein) et une pseudo-fonction d'onde (en pointillé) dans l'approche des pseudo-potentiels. Au-delà du rayon de coupure r_c , les deux fonctions sont identiques.

Tableau II.3: Comparaison des méthodes tout-électron et pseudopotentiel

Caractéristique	Méthode tout-électron (LAPW)	Pseudo-potentiels	PAW
Traitement des électrons	Tous les électrons	Électrons de valence uniquement	Reconstruction des états tout-électron
Précision	Très élevée	Modérée à bonne	Élevée
Coût computationnel	Élevé	Modéré	Modéré
Taille des systèmes calculables	Limitée	Grande	Intermédiaire à grande
Applicabilité aux propriétés sensibles au cœur	Excellente	Limitée	Bonne
Transférabilité	Excellente	Dépend du pseudo-potentiel	Bonne à excellente

Pour notre étude des composés ScP et ScAs, l'approche tout-électron LAPW a été choisie en raison de sa précision supérieure, particulièrement importante pour l'analyse détaillée des propriétés électroniques et optiques qui dépendent fortement de la structure fine des bandes d'énergie[13].

II.3 Le programme Wien2k:

Le programme Wien2k représente l'une des implémentations les plus abouties et les plus largement utilisées de la méthode LAPW. Développé à l'Université Technique de Vienne (Autriche), ce package logiciel a gagné une reconnaissance internationale pour sa précision, sa fiabilité et sa polyvalence dans l'étude des propriétés des matériaux cristallins.

II.3.1 Présentation et historique de Wien2k:

Le programme Wien2k trouve ses racines dans les travaux pionniers de Peter Blaha, Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs à partir des années 1980. Son développement a été

motivé par la nécessité de disposer d'un outil de calcul de structure électronique à la fois précis et accessible pour la communauté scientifique.

Évolution historique:

Le code Wien a connu plusieurs évolutions majeures au fil des décennies:

- **WIEN**: La première version, développée dans les années 1980, implémentait la méthode LAPW de base.
- **WIEN93, WIEN95, WIEN97**: Versions successives avec des améliorations progressives en termes de fonctionnalités et d'efficacité.
- **Wien2k**: Lancement en 2001 d'une version entièrement restructurée, offrant une interface utilisateur graphique et de nombreuses nouvelles fonctionnalités.
- **Mises à jour régulières**: Au fil des ans, le code a bénéficié de mises à jour continues, incluant de nouvelles fonctionnalités, des optimisations de performance et une meilleure parallélisation [14].

La version actuelle de Wien2k représente l'aboutissement de plus de trois décennies de développement continu, avec des contributions de nombreux chercheurs à travers le monde.

Caractéristiques distinctives

Wien2k se distingue par plusieurs caractéristiques qui en font un outil de référence dans le domaine des calculs ab initio:

- **Approche tout-électron**: Contrairement à de nombreux autres codes DFT qui utilisent des pseudo-potentiels, Wien2k traite explicitement tous les électrons du système, offrant ainsi une précision maximale.
- **Base LAPW+LO**: Le code utilise une base d'ondes planes augmentées linéarisées, souvent complétée par des orbitales locales (LO) pour améliorer la flexibilité de la base.
- **Modularité**: Le programme est organisé en modules distincts qui peuvent être exécutés séparément ou combinés dans des flux de travail automatisés.
- **Diversité des propriétés calculables**: Au-delà des propriétés électroniques standard, Wien2k permet de calculer une large gamme de propriétés physiques: spectres optiques, gradients de champ électrique, paramètres hyperfins, etc.
- **Interface graphique**: Une interface utilisateur graphique (GUI) facilite la préparation des calculs et l'analyse des résultats [15].

II.3.2 Structure et modules du code Wien2k:

Wien2k est structuré en une série de programmes exécutables indépendants, chacun effectuant une tâche spécifique dans le processus global de calcul. Cette architecture modulaire offre une grande flexibilité et permet une personnalisation avancée des calculs.

Principaux modules:

Les modules fondamentaux de Wien2k comprennent:

1. **NN**: Analyse les positions atomiques et identifie les voisins les plus proches pour chaque atome.
2. **SGROUP**: Détermine le groupe d'espace du cristal et génère les opérations de symétrie.
3. **SYMMETRY**: Génère les opérations de symétrie et détermine le groupe ponctuel du cristal.
4. **LSTART**: Calcule les densités atomiques et détermine les énergies de linéarisation pour les différentes orbitales.
5. **KGEN**: Génère un maillage de points k dans la zone de Brillouin pour l'intégration dans l'espace réciproque.
6. **DSTART**: Génère une densité électronique de départ pour le cycle auto-cohérent.
7. **LAPW0**: Calcule le potentiel à partir de la densité électronique.
8. **LAPW1**: Calcule les bandes de valence, les vecteurs propres et les valeurs propres.
9. **LAPW2**: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
10. **LCORE**: Calcule les états de cœur et les densités correspondantes.
11. **MIXER**: Mélange les densités d'entrée et de sortie pour préparer l'itération suivante.
12. **SRC_lapw**: Script principal qui coordonne l'exécution des différents modules dans le processus SCF.

En plus de ces modules fondamentaux, Wien2k comprend de nombreux programmes supplémentaires pour le calcul de propriétés spécifiques, tels que:

- **OPTIC**: Pour le calcul des propriétés optiques
- **ELAST**: Pour les constantes élastiques
- **PHONON**: Pour les calculs de dynamique de réseau
- **TETRA**: Pour l'intégration précise par la méthode des tétraèdres
- **SPAGHETTI**: Pour la visualisation de la structure de bandes

La Figure II.4 illustre l'organisation des principaux modules de Wien2k et leurs

interactions dans un calcul typique.

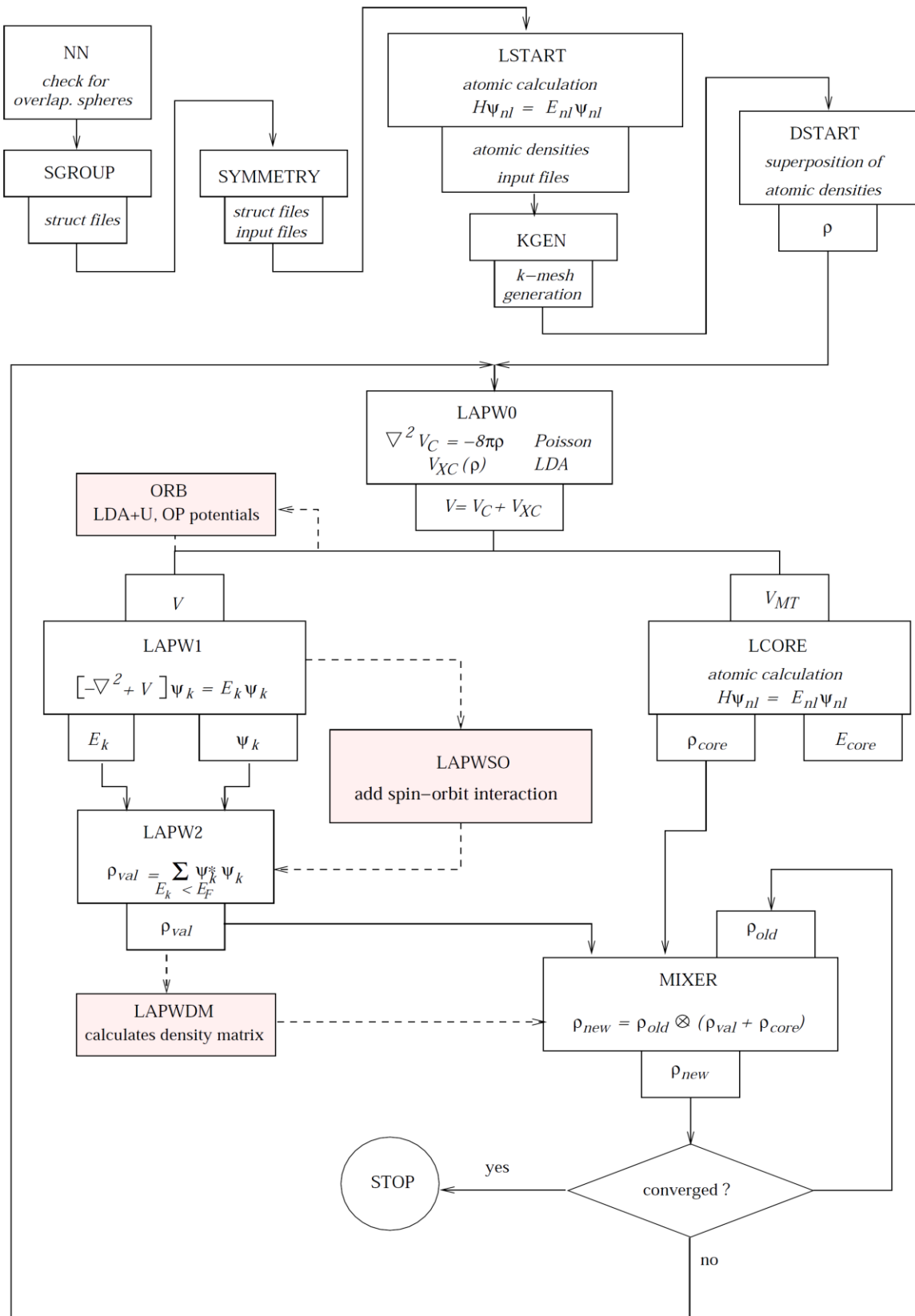


Figure II.4: Organisation modulaire du code Wien2k et flux de données entre les différents programmes.

Structure des fichiers:

Wien2k utilise un système de fichiers bien organisé pour stocker les données d'entrée, les résultats intermédiaires et les sorties finales. Les principaux fichiers incluent:

- **case.struct**: Contient les informations cristallographiques
- **case.in0, case.in1, ...**: Fichiers d'entrée pour les différents modules
- **case.scf**: Contient les paramètres pour le calcul auto-cohérent
- **case.vector**: Stocke les vecteurs propres
- **case.energy**: Contient les valeurs propres des bandes
- **case.dens**: Stocke la densité électronique

où "case" représente le nom de base du calcul choisi par l'utilisateur [16].

II.3.3 Étapes du calcul avec Wien2k

Un calcul typique avec Wien2k suit une séquence d'étapes bien définie, depuis la préparation des données d'entrée jusqu'à l'analyse des résultats finaux.

II.3.3.1 Préparation des fichiers d'entrée

La première étape consiste à préparer les fichiers d'entrée nécessaires au calcul. Le fichier principal est le fichier de structure (case.struct), qui contient les informations cristallographiques essentielles:

- Paramètres de maille et angles
- Positions atomiques
- Rayons des sphères muffin-tin
- Types d'atomes

Ce fichier peut être créé manuellement, à l'aide de l'interface graphique de Wien2k (w2web), ou par conversion à partir d'autres formats de fichiers cristallographiques (CIF, VASP, etc.).

Ensuite, plusieurs autres fichiers de configuration doivent être générés ou personnalisés:

- **case.in0**: Paramètres pour le calcul des densités atomiques
- **case.in1**: Paramètres pour le calcul des bandes de valence
- **case.in2**: Paramètres pour le calcul des densités de valence
- **case.inm**: Paramètres pour le mélange des densités

Ces fichiers peuvent être créés automatiquement avec des valeurs par défaut, puis modifiés selon les besoins spécifiques du calcul[17].

Pour le calcul des propriétés des composés ScP et ScAs, une attention particulière doit être portée à la définition des paramètres suivants:

- **RKmax**: Paramètre de contrôle de la taille de la base, généralement entre 7 et 9 pour un bon compromis précision/temps de calcul
- **Maillage de points k**: Suffisamment dense pour garantir la convergence des

propriétés d'intérêt

- **Fonctionnelle d'échange-corrélation:** Typiquement PBE ou PBEsol pour les composés étudiés

- **Traitement relativiste:** Inclusion des effets relativistes scalaires et éventuellement du couplage spin-orbite

Le Tableau II.4 présente des valeurs typiques recommandées pour ces paramètres dans le cas des composés ScP et ScAs.

Tableau II.4: Paramètres de calcul recommandés pour l'étude des composés ScP et ScAs avec Wien2k

Paramètre	Valeur recommandée	Commentaire
RKmax	8.0 - 9.0	Compromis précision/performance
Maillage de points k	12×12×12 à 16×16×16	Selon la précision requise
Critère de convergence énergétique	10^{-5} Ryd	Pour les propriétés standard
Critère de convergence de charge	10^{-4} e	Pour les propriétés standard
Rayons muffin-tin (Sc)	2.2 - 2.4 bohr	À ajuster selon le paramètre de maille
Rayons muffin-tin (P)	1.8 - 2.0 bohr	À ajuster selon le paramètre de maille
Rayons muffin-tin (As)	2.0 - 2.2 bohr	À ajuster selon le paramètre de maille
Fonctionnelle d'échange-corrélation	PBE ou PBEsol	GGA recommandée pour ces systèmes
Traitement relativiste	Scalaire + SO	Le couplage spin-orbite peut être important pour As

II.3.3.2 Calcul du potentiel auto-cohérent (SCF)

Le calcul du potentiel auto-cohérent constitue le cœur de toute simulation DFT. Cette procédure vise à déterminer la densité électronique de l'état fondamental du système de manière itérative.

Le cycle auto-cohérent suit généralement les étapes suivantes:

1. Génération d'une densité électronique initiale (généralement par superposition de densités atomiques)
2. Calcul du potentiel correspondant à cette densité
3. Résolution des équations de Kohn-Sham pour ce potentiel
4. Détermination des fonctions d'onde et valeurs propres
5. Construction d'une nouvelle densité électronique
6. Mélange de l'ancienne et de la nouvelle densité
7. Vérification des critères de convergence
8. Si non convergé, retour à l'étape 2 avec la densité mélangée

Dans Wien2k, ce processus est coordonné par le script run_lapw, qui appelle séquentiellement les différents modules impliqués (LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE, MIXER).

La convergence du cycle SCF est évaluée principalement par deux critères:

- La différence d'énergie totale entre deux itérations consécutives
- La variation de la densité de charge d'une itération à l'autre

La Figure II.5 illustre l'évolution typique de ces paramètres au cours d'un calcul convergent.

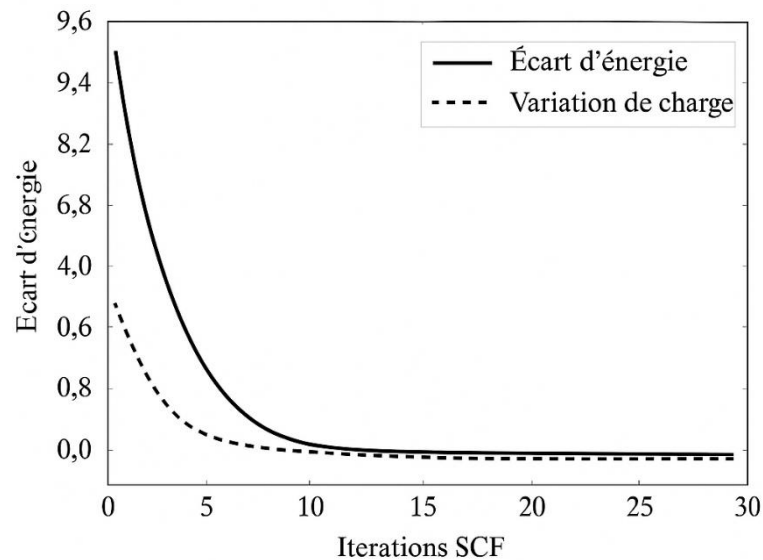


Figure II.5: Évolution typique de la différence d'énergie (ligne continue) et de la variation de charge (ligne pointillée) au cours des itérations SCF pour un calcul Wien2k.

Pour accélérer la convergence, Wien2k propose plusieurs schémas de mélange de densité:

- **Mélange simple:** $\rho_{n+1} = \alpha\rho_{out} + (1-\alpha)\rho_{in}$
- **Mélange de Broyden:** méthode quasi-Newton plus sophistiquée
- **MSR1** (Multisecant Rank-One): algorithme avancé particulièrement efficace pour les systèmes difficiles à converger [18]

Le choix du schéma de mélange et des paramètres associés peut avoir un impact significatif sur la vitesse de convergence et la stabilité du calcul.

II.3.4 Comparaison avec d'autres logiciels DFT (VASP, Quantum ESPRESSO)

Wien2k est l'un des nombreux codes DFT disponibles pour la communauté scientifique. Une comparaison avec d'autres logiciels populaires permet de mieux situer ses spécificités et avantages.

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)

VASP est un code DFT commercial largement utilisé, développé également à l'Université de Vienne. Les principales différences avec Wien2k sont:

- **Base et traitement des électrons:** VASP utilise des ondes planes avec pseudo-

potentiels PAW, tandis que Wien2k emploie la méthode LAPW tout-électron.

- **Propriétés calculables:** VASP excelle dans les calculs de dynamique moléculaire ab initio et les systèmes à forte corrélation (avec DFT+U, DFT+DMFT), tandis que Wien2k est particulièrement précis pour les propriétés spectroscopiques et les systèmes contenant des éléments lourds.

- **Parallélisation:** VASP offre généralement une meilleure scaling en parallèle pour les grands systèmes.

- **Facilité d'utilisation:** VASP a une structure d'entrée plus simple, tandis que Wien2k propose une interface graphique plus développée.

Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO est un package open-source basé sur les ondes planes et les pseudo-potentiels. Par rapport à Wien2k:

- **Philosophie de développement:** Quantum ESPRESSO est open-source et communautaire, Wien2k est un logiciel sous licence.

- **Méthode:** Quantum ESPRESSO utilise des pseudo-potentiels et ondes planes, contre la méthode LAPW tout-électron pour Wien2k.

- **Fonctionnalités:** Quantum ESPRESSO propose une gamme plus large de simulations (phonons, propriétés de réponse, TDDFT) dans un cadre unifié, tandis que Wien2k est plus spécialisé et souvent plus précis pour certaines propriétés spécifiques.

- **Extensibilité:** Quantum ESPRESSO est plus facile à modifier et étendre en raison de sa nature open-source.

Le Tableau II.5 résume les principales différences entre ces trois codes DFT majeurs.

Tableau II.5: Comparaison des caractéristiques principales de Wien2k, VASP et Quantum ESPRESSO

Caractéristique	Wien2k	VASP	Quantum ESPRESSO
Méthode	LAPW tout-électron	PAW avec pseudopotentiels	Ondes planes + pseudopotentiels
Licence	Propriétaire avec coût académique réduit	Commercial	Open-source (GPL)
Taille maximale de système	~100-200 atomes	~1000 atomes	~1000 atomes
Précision	Très élevée (référence)	Élevée	Élevée
Interface utilisateur	GUI développée (w2web)	Ligne de commande	Ligne de commande + interfaces tiers
Parallélisation	Bonne	Excellente	Excellente
Forces	Propriétés spectroscopiques, éléments lourds	Systèmes complexes, dynamique, surfaces	Flexibilité, phonons, propriétés de réponse
Faiblesses	Systèmes de grande taille, dynamique	Propriétés nécessitant tous les électrons	Propriétés nécessitant tous les électrons

Le choix de Wien2k pour notre étude des composés ScP et ScAs est motivé principalement par sa précision supérieure dans le traitement tout-électron, particulièrement

important pour l'analyse détaillée des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques qui dépendent sensiblement de la structure fine des bandes d'énergie [19].

II.3.5 Interprétation et visualisation des résultats

L'interprétation et la visualisation des résultats constituent une étape cruciale dans toute étude computationnelle. Wien2k offre plusieurs outils intégrés et peut être complété par des logiciels tiers pour une analyse approfondie des données calculées.

Outils de visualisation intégrés

Wien2k inclut plusieurs programmes pour la visualisation directe des résultats:

- **w2web**: Interface web permettant de visualiser la structure cristalline, la densité électronique et diverses propriétés calculées.
- **XCRYSDEN**: Outil pour la visualisation de la structure cristalline et de propriétés comme la densité de charge.
- **SPAGHETTI**: Programme spécialisé pour la visualisation de la structure de bandes.
- **XSPEC**: Utilitaire pour tracer les spectres (DOS, propriétés optiques).

Ces outils permettent une première analyse visuelle des résultats directement à partir de l'environnement Wien2k.

Logiciels tiers pour l'analyse avancée

Pour des analyses plus sophistiquées ou des visualisations personnalisées, plusieurs logiciels tiers sont couramment utilisés en complément de Wien2k:

- **Gnuplot, Origin, Matplotlib**: Pour la création de graphiques personnalisés et l'analyse quantitative des données.
- **VESTA**: Pour la visualisation avancée des structures cristallines et des iso-surfaces de densité électronique.
- **VMD**: Pour l'analyse dynamique et la création de rendus visuels de haute qualité.
- **Python et bibliothèques spécialisées** (ASE, pymatgen): Pour l'automatisation des analyses et le traitement personnalisé des données.

II.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté les fondements théoriques et les aspects pratiques des méthodes de calcul utilisées pour l'étude des composés ScP et ScAs. Nous avons exploré en détail la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), qui constitue l'une des approches les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides cristallins.

La méthode LAPW se distingue par son traitement "tout-électron" qui évite les approximations liées aux pseudopotentiels, offrant ainsi une description particulièrement fiable des propriétés électroniques, optiques et mécaniques. Sa mise en œuvre dans le programme Wien2k, avec sa structure modulaire et ses nombreuses fonctionnalités, en fait un outil de choix pour notre étude.

Nous avons également abordé les aspects pratiques des calculs, depuis la préparation des fichiers d'entrée jusqu'à l'analyse et la visualisation des résultats, en passant par les étapes cruciales du cycle auto-cohérent. La comparaison avec d'autres logiciels DFT populaires a permis de situer Wien2k dans le paysage des outils de simulation disponibles et de justifier son choix pour notre étude spécifique.

Les concepts et méthodes présentés dans ce chapitre forment le socle théorique et méthodologique sur lequel s'appuient les résultats qui seront présentés et analysés dans les chapitres suivants. La compréhension des approximations et des limites inhérentes à ces méthodes est essentielle pour une interprétation rigoureuse des propriétés calculées pour les composés ScP et ScAs.

Référence:

- [1] Hohenberg P., Kohn W., "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review, Vol. 136, No. 3B, pp. B864-B871, 1964.
- [2] Martin R.M., "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press, Cambridge, pp. 119-156, 2020.
- [3] Singh D.J., Nordström L., "Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method", Springer, New York, 2nd Edition, pp. 75-92, 2006.
- [4] Slater J.C., "Wave Functions in a Periodic Potential", Physical Review, Vol. 51, No. 10, pp. 846-851, 1937.
- [5] Andersen O.K., "Linear methods in band theory", Physical Review B, Vol. 12, No. 8, pp. 3060-3083, 1975.
- [6] Cottenier S., "Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction", Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, pp. 31-42, 2013.
- [7] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J., "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Vienna University of Technology, Austria, pp. 45-59, 2018.
- [8] Sjöstedt E., Nordström L., Singh D.J., "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method", Solid State Communications, Vol. 114, No. 1, pp. 15-20, 2000.
- [9] Madsen G.K.H., Blaha P., Schwarz K., Sjöstedt E., Nordström L., "Efficient linearization of the augmented plane-wave method", Physical Review B, Vol. 64, No. 19, 195134, 2001.
- [10] Koelling D.D., Harmon B.N., "A technique for relativistic spin-polarised calculations", Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 10, No. 16, pp. 3107-3114, 1977.
- [11] Takeda T., "The scalar relativistic approximation", Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, Vol. 43, No. 4, pp. 33-40, 1981.
- [12] Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey S.B., "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems", Computer Physics Communications, Vol. 59, No. 2, pp. 399-415, 1990.
- [13] Haas P., Tran F., Blaha P., "Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals", Physical Review B, Vol. 79, No. 8, 085104, 2009.
- [14] Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H., "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences", Computer Physics Communications, Vol. 147, No. 1-2, pp. 71-76, 2002.

- [15] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J., Laskowski R., "WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 152, No. 7, 074101, pp. 1-30, 2020.
- [16] Schwarz K., Blaha P., "Solid state calculations using WIEN2k", *Computational Materials Science*, Vol. 28, No. 2, pp. 259-273, 2003.
- [17] Madsen G.K.H., Singh D.J., "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities", *Computer Physics Communications*, Vol. 175, No. 1, pp. 67-71, 2006.
- [18] Marks L.D., Luke D.R., "Robust mixing for ab initio quantum mechanical calculations", *Physical Review B*, Vol. 78, No. 7, 075114, pp. 1-12, 2008.
- [19] Lejaeghere K., Bihlmayer G., Bjorkman T., Blaha P., et al., "Reproducibility in density functional theory calculations of solids", *Science*, Vol. 351, No. 6280, aad3000, pp. 1-11, 2016.

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats de calculs des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité des composés ScP et ScAs, les propriétés électroniques telle que la structure de bandes et les propriétés élastiques et mécaniques telles que les constantes élastiques et les modules mécaniques. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implantée dans le code WIEN2K dans le cadre des approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

III.2 Détails de calculs

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2] implantée dans le code WIEN2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par l'approximation du gradient généralisé (PBE - GGA) paramétrée par Perdew- Burke-Ernzerhof [4]. La base de la fonction d'onde utilisée est composée de fonctions radiales et d'ondes planes. Dans la méthode FP-LAPW la maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (nommées Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} centrées sur les noyaux qui sont remplacés par une fonction radiale et la région interstitielle située entre les sphères, décrites par des ondes planes. A l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées avec un moment angulaire de coupure $L_{max}=10$. L'énergie de coupure des ondes planes de la région interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT}K_{max}=7$ (R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La valeur maximale du vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges a été limitée à $G_{max}=12 \text{ Ryd}^{1/2}$. La relaxation interne des structures a été calculée pendant l'optimisation du volume en minimisant les forces de Hellman-Feynman jusqu'à ce que leurs valeurs deviennent inférieures à $1 \text{ mRy} / \text{a.u.}$ et l'énergie séparant les états de valence et ceux du cœur à -6 Ry . Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de $\Delta E=10^{-4} \text{ Ry}$.

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques de ces matériaux, un calcul de l'énergie à un point (single-point energy calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Le nombre de points « k » optés dans la première zone de Brillouin est égale à 1000, qui correspondent à 47 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn- Sham, qui est

résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques.

Pour déterminer avec précision la structure de bande électronique et la densité d'états (DOS), le potentiel modifié de Tran-Blaha Becke-Johnson (TB-mBJ) [5] a été utilisé, car il permet une meilleure estimation du gap électronique comparé à l'approximation GGA conventionnelle.

Les configurations électroniques des éléments considérés sont les suivantes: Sc \equiv [Ar] $3d^1 4s^2$, P \equiv [Ne] $3s^2 3p^3$ et As \equiv [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$.

Les propriétés thermoélectriques des composés étudiés ont été calculées en utilisant la théorie du transport de Boltzmann, telle qu'implémentée dans le code BoltzTrap. Cette méthode repose sur l'équation semi-classique de transport de Boltzmann (BTE) dans l'approximation du temps de relaxation. Le fonctionnel GGA-PBE a été utilisé pour le calcul des coefficients de transport électronique, afin d'assurer la cohérence avec les calculs structuraux et électroniques.

III.3 Propriétés structurales

Les composés ScP et ScAs peuvent cristalliser dans différentes structures cristallines (figure III.1), notamment les phases rocksalt (B1), CsCl (B2), zinc blende (B3) et wurtzite (B4), chacune présentant des propriétés physiques distinctes. La structure zinc blende, de type cubique à faces centrées (groupe d'espace F-43m), est caractérisée par une coordination tétraédrique avec quatre atomes voisins. Bien qu'elle soit généralement métastable, cette phase peut être obtenue par croissance épitaxiale ou par des techniques de dépôt adaptées. La phase rocksalt, de type cubique simple (groupe d'espace Fm-3m), est thermodynamiquement plus stable à pression et température ambiantes. Elle présente une coordination octaédrique (6 voisins). Quant à la structure wurtzite, de symétrie hexagonale (P6₃mc), elle est également tétraédrique et peut être obtenue sous forme nanocristalline ou par des méthodes de dépôt spécifiques ; cette phase est associée à un gap direct et des paramètres de maille typiques de $a \approx 3,8 \text{ \AA}$ et $c \approx 6,2 \text{ \AA}$. Des transitions de phase entre ces structures peuvent survenir sous l'effet de la pression, notamment de zinc blende ou wurtzite vers la phase rocksalt [6,7].

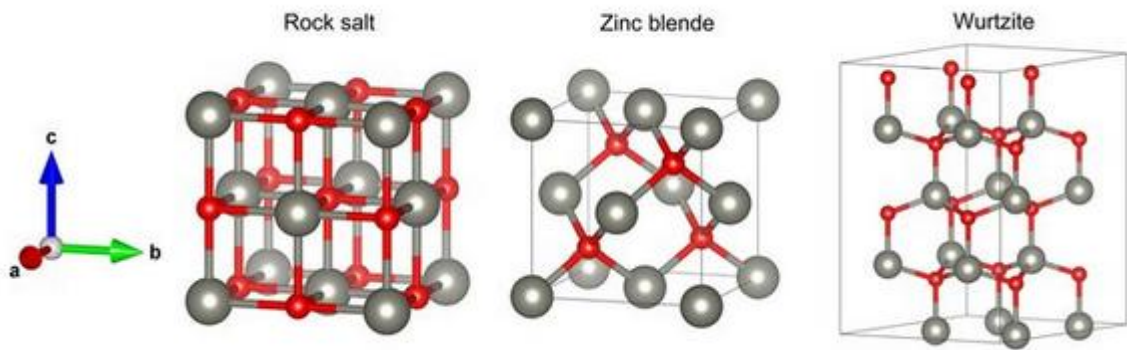


Fig. III.1. La structure cubique RockSalt (NaCl-type), Zinc blende (GaAs-type) et Wurtzite des binaires ScP et ScAs.[boule grise: Sc, boule rouge: P ou As].

Avant de commencer le calcul il faut assurer qu'il n'y a pas le chevauchement entre les zones de cœur et la région interstitielle, autrement dit il faut vérifier que cette condition est satisfaite:

$$R_{MT}(Sc)+R_{MT}(P \text{ ou } As) < N-N \text{ distance} \quad (III-1)$$

avec: R_{MT} Le rayon de la sphère Muffin-Tin.

N-N distance: la distance entre le plus proche voisin.

Tableau III.1: les valeurs des rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT})

ScP	Structure Zinc Blende (type GaAs-like)			Structure Rocksalt (NaCl-type)		
	$R_{MT}(Sc)$	$R_{MT}(P)$	N-N distance	$R_{MT}(Sc)$	$R_{MT}(P)$	N-N distance
	2.42	2.09	4.82619	2.5	2.19	5.05880
ScAs	$R_{MT}(Sc)$	$R_{MT}(P)$	N-N distance	$R_{MT}(Sc)$	$R_{MT}(P)$	N-N distance
	2.31	2.31	4.94975	2.42	2.42	5.17029

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 volume (V) de la maille primitive (compression et dilatation). C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume prises au voisinage du volume expérimental:

$$V_x = V_{exp} + x\%V_{exp} \Rightarrow a_x^3 = a_{exp}^3 + \frac{x}{100}a_{exp}^3 \Rightarrow a_x = a_{exp} \sqrt[3]{1 + \frac{x}{100}} \quad (\text{III-2})$$

Une formule classique utilisée pour calculer le volume par paire d'atomes (ou volume par formule chimique unitaire) dans les structures cubique F telles que la structure Zinc blende (F-43m) et Rock salt (NaCl-type) (Fm-3m), la maille cristalline contient 4 unités de formule par maille cubique ($Z = 4$), donc:

$$V_0 = \frac{V_{maille}}{Z} = \frac{a^3}{4} \quad (\text{III-3})$$

où:

- a = paramètre de maille (en Å)
- a^3 = volume de la maille cubique
- V_0 = volume par formule unitaire (ScAs, ScP)
- $Z = 4$: nombre de formules unitaires par maille (dans les deux structures)

Les valeurs $E(V)$ sont ensuite ajustées à une équation d'état semi-empirique. Dans ce travail, l'ajustement a été réalisé en utilisant l'équation de Murnaghan [8] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-4})$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compressibilité (ou module de rigidité) et sa dérivée par rapport à la pression. B caractérise la résistance du système à une compression hydrostatique et est défini par l'équation:

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{III-5})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure cubique à faces centrées des composés ScAs et ScP selon l'approximation PBE-GGA sont présentées dans la figure (III.2)

Tableau III.2.: Paramètres structuraux à l'équilibre: volume par formule unitaire (V_0), paramètre du réseau (a_0), module de compressibilité (B_0) des composés ScP et ScAs.

Composé	Paramètre	Structure Zinc Blende (type GaAs-like)		Structure Rocksalt (NaCl-type)	
		Ce travail	autres travaux	Ce travail	autres travaux
ScP	$V_0(\text{Å}^3)$	52.5365	51.301 ^a	37.7612	38.360 ^a ,
	$a_0(\text{Å})$	5.9453	5.898 ^a	5.3256	5.354 ^a , 5.205 ^c
	$B_0(\text{GPa})$	64.5183	65.463 ^a	103.9551	111.066 ^a , 109.5 ^c
	B'	3.7676	3.247 ^a	1.7421	2.903 ^a , 3.77 ^c
Positions atomiques		Sc 4a: (0, 0, 0) P 4c: (1/4, 1/4, 1/4)		Sc 4a: (0, 0, 0) P 4b: (1/2, 1/2, 1/2)	
ScAs	$V_0(\text{Å}^3)$	57.2940	55.346 ^a , 57.64 ^b	41.4804	40.956 ^a , 41.33 ^b ,
	$a_0(\text{Å})$	6.1196	6.049 ^a , 6.13 ^b	5.4950	5.472 ^a , 5.48 ^b
	$B_0(\text{GPa})$	47.4592	58.549 ^a , 55.98 ^b	85.4738	102.975 ^a , 86.61 ^b
	B'	6.5545	3.408 ^a , 3.95 ^b	3.4629	2.945 ^a , 4.19 ^b
Positions atomiques		Sc 4a: (0, 0, 0) As 4c: (1/4, 1/4, 1/4)		Sc 4a: (0, 0, 0) As 4b: (1/2, 1/2, 1/2)	

^aRef [6], ^bRef [9], ^cRef [10].

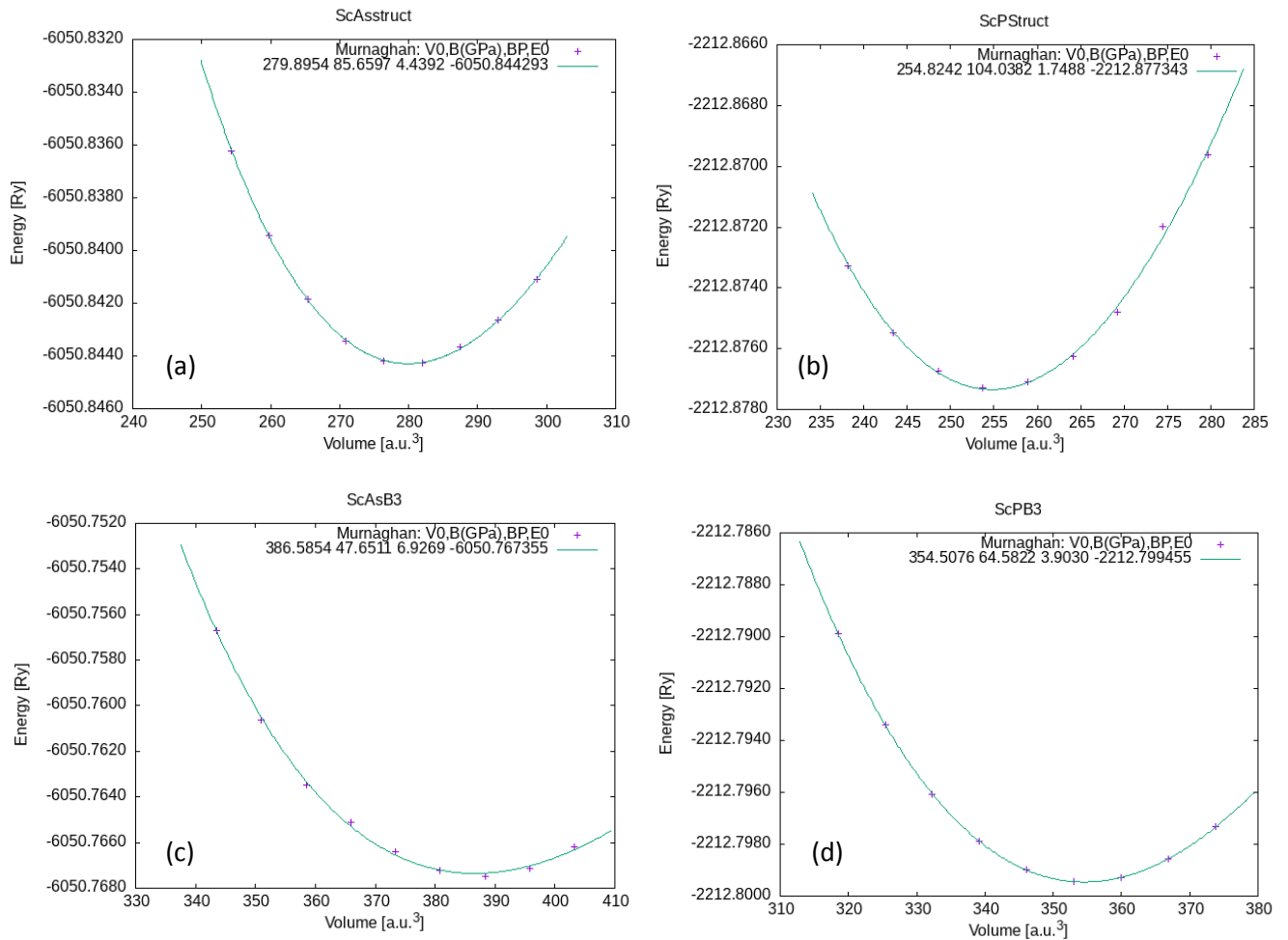


Figure III-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ScAs a) Zinc blende c) Rock salt et pour le composé ScP b) Zinc blende d) Rock salt.

Les résultats structuraux obtenus pour les composés ScP et ScAs dans les phases zinc blende (type GaAs) et rocksalt (type NaCl) montrent une bonne cohérence avec les données rapportées dans la littérature, bien que de légères différences subsistent. Pour ScP en structure zinc blende, notre calcul donne un paramètre de maille de 5.9453 Å contre 5.898 Å selon Tebboune et al. (ref a), et un volume unitaire de 52.54 Å³ contre 51.30 Å³. En structure rocksalt, le paramètre de maille obtenu est de 5.3256 Å (contre 5.354 Å dans la littérature) et le module de compressibilité atteint 103.96 GPa, supérieur à celui de la phase zinc blende (64.52 GPa), ce qui traduit une rigidité mécanique plus élevée.

Pour ScAs, le paramètre de maille calculé dans la phase zinc blende est de 6.1196 Å, ce qui est en bon accord avec les valeurs précédentes (6.049 Å selon ref a et 6.13 Å selon ref b), et le volume unitaire est de 57.29 Å³ contre 57.64 Å³ dans la littérature. Le module de compressibilité est de 47.46 GPa, inférieur à celui de la structure rocksalt (85.47 GPa), où le paramètre de maille est de 5.4950 Å et le volume de 41.48 Å³.

Les différences observées entre nos résultats et ceux des références s'expliquent par plusieurs facteurs:

1- le choix de la méthode de calcul (par exemple, l'utilisation de l'approximation PBE-GGA dans notre étude).

2- les critères de convergence appliqués (énergie, densité de points k, rayon des sphères Muffin-Tin),

3- l'absence de prise en compte des effets thermiques, puisque les calculs sont effectués à température nulle et pression ambiante.

En outre, les méthodes utilisées dans les travaux antérieurs peuvent varier selon l'approche fonctionnelle, le traitement des effets relativistes ou l'inclusion du couplage spin-orbite.

III.4 Propriétés élastiques

Les propriétés mécaniques des composés ScP et ScAs fournissent des indications essentielles sur leur stabilité structurale, leur résistance à la déformation, ainsi que sur leurs potentielles applications technologiques. Ces propriétés sont étroitement liées à la structure électronique et à la configuration cristalline, influençant le comportement élastique, la vitesse du son, la température de Debye et le point de fusion. Les constantes élastiques calculées pour ces composés mettent en évidence leur robustesse mécanique et définissent leur réponse aux

contraintes extérieures. Les valeurs estimées des constantes élastiques pour les deux composés dans la structure Rock salt (NaCl-type) sont présentées dans le Tableau III.3.

Dans un système cubique, trois constantes élastiques indépendantes régissent le comportement mécanique: C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les constantes élastiques estimées sont toutes positives, ce qui signifie que les composés SrMgSi et SrMgSn peuvent exister dans la phase cubique. De plus, les valeurs calculées satisfont aux critères de stabilité mécanique de Born pour les systèmes cubiques [11], à savoir: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{44} > 0$ pour les deux composés, confirmant ainsi leur stabilité mécanique dans cette phase.

Les constantes diagonales C_{ii} pour $i \leq 3$ sont appelées constantes élastiques longitudinales, tandis que les C_{ii} pour $i \geq 4$ sont qualifiées de constantes élastiques de cisaillement [12]. À partir du Tableau III.3, les valeurs relativement élevées de C_{11} comparées à celles de C_{44} indiquent que ces matériaux résistent davantage à une compression unidirectionnelle qu'à une déformation par cisaillement.

Les constantes élastiques estimées permettent de déterminer le module de compressibilité (B), qui mesure la résistance à la compression de volume, et le module de cisaillement, qui quantifie la résistance à la déformation de forme. Les modules de compressibilité (B) et de cisaillement (G) sont estimés par la moyenne de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [13,14,15]. Pour un système cubique, ces modules sont liés aux constantes $[C_{ij}]$ selon les relations suivantes

$$B = B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-6})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III-7})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III-8})$$

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III-9})$$

le module de Young Y et le coefficient de Poisson ν sont également déterminés à partir des relations suivantes:

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III-10})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III-11})$$

Tableau III.3: Les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le rapport B/G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν pour ScP et ScAs dans la structure Rock salt (NaCl-type).

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	E	ν
ScP ce travail	261,955	43,294	48,220	116,181	67,385	1,724	169,404	0,26
autres travaux	252.79 ^c	37.44 ^c	49.24 ^c	109.2 ^c	67.75 ^c		168.3 ^c	0.24 ^c
ScAs	221,033	33,915	39,464	95,325	56,220	1,70	140,950	0,25

^cRef[10].

Les résultats obtenus dans ce travail pour ScP montrent une bonne concordance avec ceux rapportés dans la littérature (Benamrani et al., 2021). Par exemple, la valeur de C_{11} calculée est de 261,96 GPa contre 252,79 GPa dans le travail de référence, soit une différence de moins de 4 %. De même, le module de cisaillement G (67,39 GPa) et le module de Young E (169,40 GPa) sont pratiquement identiques aux valeurs de référence (67,75 GPa et 168,3 GPa respectivement), ce qui confirme la robustesse des calculs effectués. Les écarts observés dans C_{ij} et B restent modérés et peuvent s'expliquer par des différences dans les critères de convergence, le maillage k ou les précisions numériques.

Concernant le composé ScAs, les constantes élastiques sont globalement plus faibles que celles de ScP, avec un C_{11} de 221,03 GPa et un module de compressibilité B de 95,33 GPa. Ces valeurs indiquent une rigidité mécanique moindre, ce qui est cohérent avec la différence de nature chimique entre P et As. Le module de Young E diminue également à 140,95 GPa, traduisant une plus grande souplesse du réseau cristallin.

Néanmoins, les deux composés présentent des rapports B/G de l'ordre de 1,7, ce qui les classe comme des matériaux mécaniquement stables mais à comportement plutôt fragile selon le critère de Pugh [16]. La validité des calculs est renforcée par le respect des critères de stabilité de Born dans les deux cas. En somme, ces résultats confirment que le composé ScP possède une meilleure résistance à la compression et au cisaillement que ScAs, ce qui peut influencer leurs applications mécaniques ou thermomécaniques.

III.5 Propriétés électroniques

Les structures de bandes électroniques des composés ScAs et ScP ont été étudiées dans les deux phases cristallines courantes, à savoir la structure zinc blende (de type GaAs) et la structure rocksalt (de type NaCl), en utilisant exclusivement l'approximation mBJ-GGA.

Ce potentiel d'échange-corrélation, proposé par Tran et Blaha, est reconnu pour sa capacité à fournir une meilleure estimation de la bande interdite par rapport aux fonctionnelles GGA classiques. Les résultats obtenus montrent des différences notables entre les deux composés ainsi qu'entre les deux phases cristallines.

Dans la structure zinc blende, les deux composés présentent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite (gap) clairement visible au voisinage du niveau de Fermi. Pour le composé ScAs, la structure de bande révèle un maximum de la bande de valence au point X et un minimum de la bande de conduction dans la même direction, ce qui indique la présence d'un gap direct. La largeur estimée de ce gap est d'environ 1.7 eV. Quant au composé ScP dans la même phase, la bande interdite est également directe mais plus large, estimée à environ 2.1 eV. Cette différence peut être attribuée à la plus grande électronégativité de l'atome de phosphore par rapport à l'arsenic, ainsi qu'à une plus grande compacité du réseau cristallin, ce qui renforce l'interaction entre les électrons de valence et accroît la séparation entre les bandes.

En revanche, dans la phase rocksalt, les résultats indiquent un comportement de type semi-métallique pour les deux composés. Les structures de bandes calculées montrent que les bandes de valence et de conduction se chevauchent au niveau de Fermi, notamment autour des points L et X, ce qui exclut la présence d'un gap électronique. Ce comportement est typique des structures plus denses comme la rocksalt, où la symétrie cubique et la coordination octaédrique favorisent le recouvrement orbital.

Ce résultat est cohérent avec la littérature, notamment les travaux de Tebboune et al. [6] et ceux de Nayak et Verma [9], qui ont également observé un comportement semi-métallique pour ScAs et ScP en structure rocksalt, et un caractère semi-conducteur dans la structure zinc blende, bien que métastable.

Ainsi, ces résultats montrent que le choix de la phase cristalline influence fortement les propriétés électroniques de ces composés. Tandis que la phase rocksalt pourrait être plus stable mécaniquement et plus facile à obtenir expérimentalement, la phase zinc blende offre un potentiel nettement plus intéressant pour les applications dans les dispositifs électroniques ou optoélectroniques grâce à l'ouverture de la bande interdite. Ces différences structurales et électroniques doivent être prises en compte dans le cadre de l'ingénierie des matériaux et du dopage contrôlé visant à optimiser les performances fonctionnelles de ces composés.

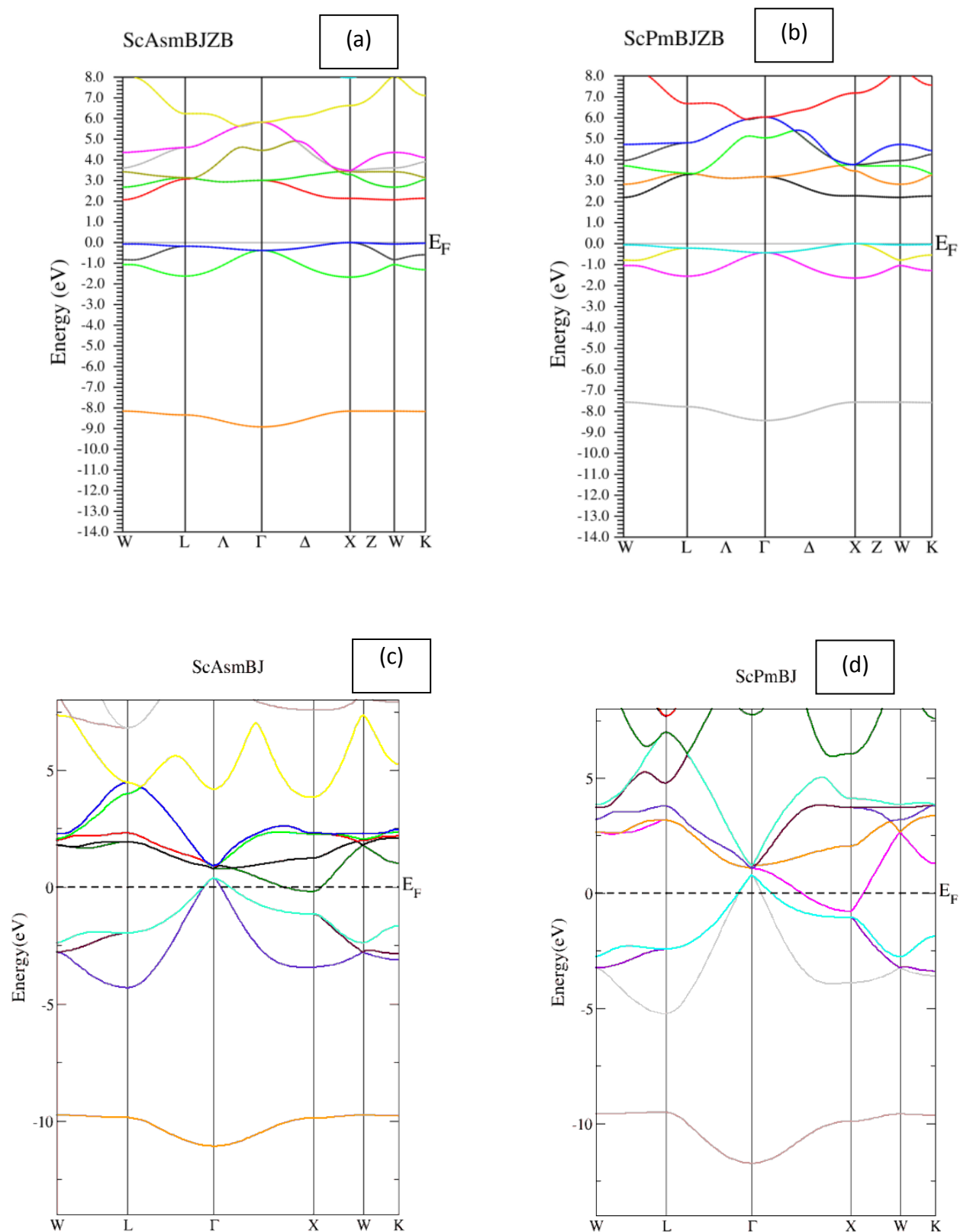


Figure III-3: Structures de bandes à la valeur d'équilibre du paramètre de maille calculer utilisant l'approximation mBj-GGA pour le composé ScAs a) zinc blende c) Rock salt et pour le composé ScP b) Zinc blande d) Rock salt.

Tableau III.4: Les valeurs du gaps énergétiques des composés ScP et ScAs dans la structure Zinc blende.

Composé	Structure	gap E_g (eV)	Type de gap	Approximation
ScAs	Zinc blende (ZB)	1.7	direct X-X	mBJ-GGA
		1.47 ^a		LDA
		1.41 ^b		GGA
ScP	Zinc blende (ZB)	2.1	direct X-X	mBJ-GGA
		1.49 ^a		LDA

^aRef [6], ^bRef [9].

III.6 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des composés ScP et ScAs cristallisant dans la structure zinc blende ont été explorées à l'aide de la méthode mBJ-GGA, dans le but de caractériser leur réponse aux rayonnements électromagnétiques. Les fonctions diélectriques réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ illustrées dans la figure III-4, ainsi que les quantités optiques dérivées telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ représentés sur la figure III-5 et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ illustré dans la figure III-6, ont été calculées en fonction de l'énergie des photons.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ révèle un pic intense autour de 3,5 eV pour les deux composés, atteignant une valeur maximale d'environ 15,8 pour ScAs et 14,9 pour ScP. Ces valeurs traduisent une forte polarisation électronique dans la gamme UV proche. À énergie nulle, $\epsilon_1(0)$ est égale à 8.2 pour ScAs et 7.8 pour ScP, traduisant une forte polarisation électronique statique. Au-delà de 10 eV, ϵ_1 chute et oscille autour de zéro, indiquant une atténuation de la réponse diélectrique et une transition vers un comportement plus métallique.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, qui reflète les transitions électroniques inter-bandes, présente des pics marqués entre 2 et 6 eV. Le maximum d'absorption est légèrement plus élevé pour ScAs (~16,2) que pour ScP (~16,8), suggérant une plus grande densité d'états disponibles pour les transitions dans le cas de l'arséniure. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs de bande interdite obtenues dans la structure zinc blende.

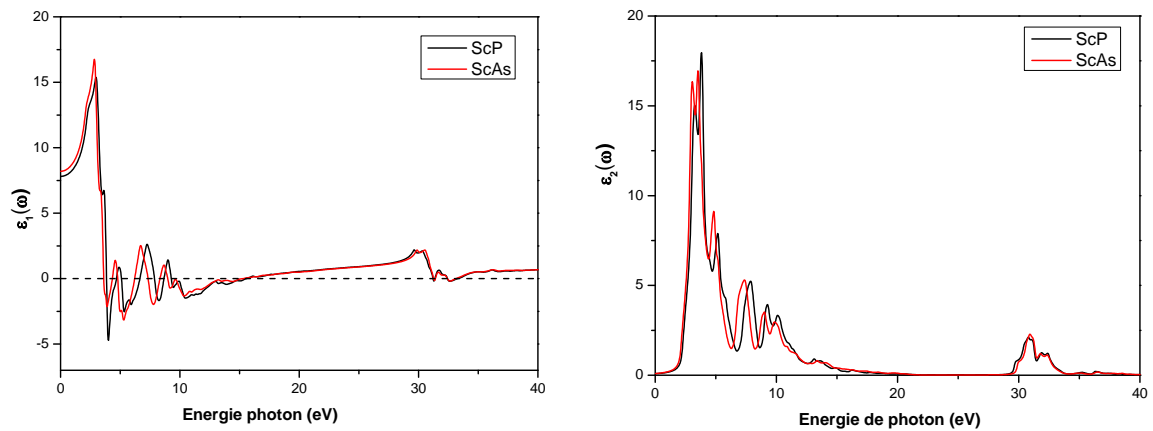


Figure III-4. Les spectres des parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons (eV) pour les composés ScAs et ScP dans la phase Zinc blende, utilisant la méthode mBJ-GGA.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ atteint un maximum de 4,3 pour ScAs et de 4,0 pour ScP, dans la même région spectrale. Cette différence indique une polarisation électronique plus importante dans ScAs, en lien probable avec la masse atomique plus élevée de l'arsenic par rapport au phosphore. Le coefficient d'extinction $k(\omega)$, lié à l'amortissement de l'onde incidente, suit une évolution similaire à celle de ϵ_2 , avec un comportement caractéristique d'un semi-conducteur absorbant.

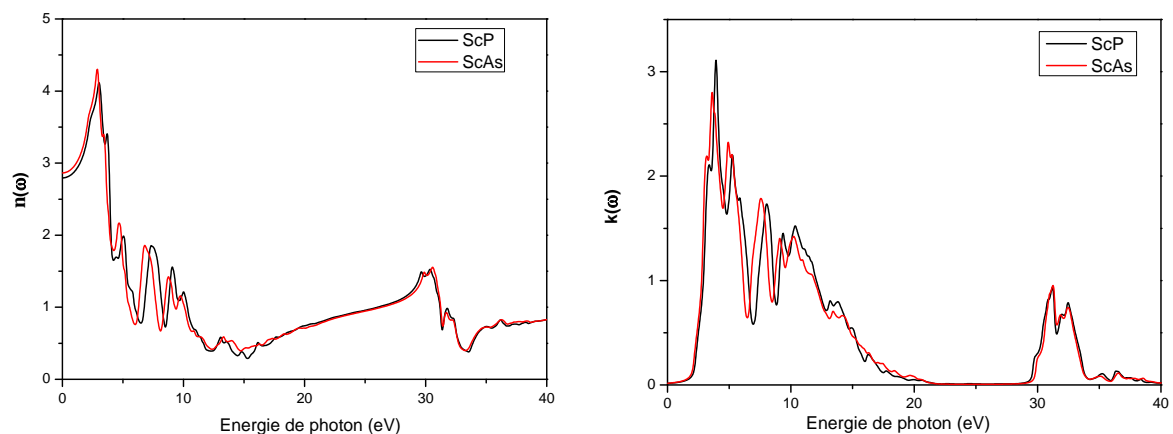


Figure III-5. Indices de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons (eV) pour les composés ScAs et ScP dans la phase Zinc blende, obtenus à l'aide de la méthode mBJ-GGA.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ atteint des valeurs supérieures à $2,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, avec deux zones d'absorption principales: la première entre 3 et 8 eV, et la seconde autour de 30–35 eV. Ces pics indiquent une bonne efficacité d'absorption dans l'UV, rendant ces matériaux intéressants pour des applications telles que les filtres UV, les détecteurs optiques, ou les couches actives dans les dispositifs photovoltaïques.

Les composés ScP et ScAs dans la structure zinc blende présentent une réponse optique marquée dans l'ultraviolet, avec une polarisation forte, un indice élevé, et une absorption efficace. Leur comportement optoélectronique suggère un potentiel réel pour les technologies photoniques avancées, bien que des validations expérimentales soient encore nécessaires pour confirmer ces prévisions théoriques.

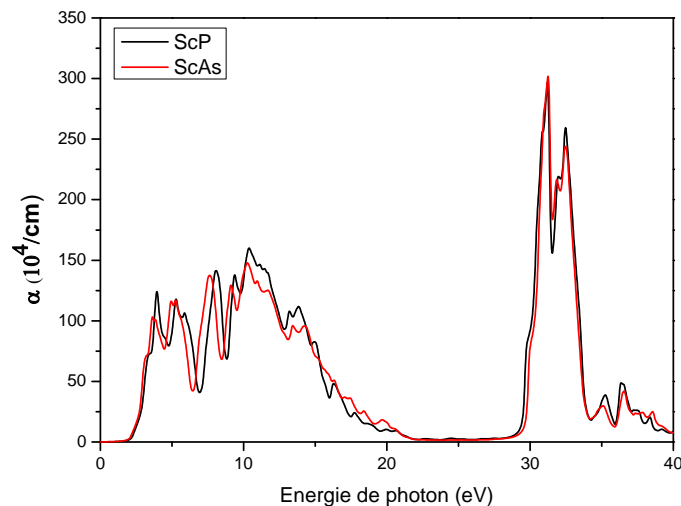


Figure III-6. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons (eV) pour les composés ScAs et ScP dans la phase Zinc blende, obtenu à l'aide de la méthode mBJ-GGA.

III. 7 Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des composés ScAs et ScP ont été étudiées afin d'évaluer leur potentiel à convertir l'énergie thermique en énergie électrique, une capacité essentielle pour les technologies à haut rendement énergétique. Les matériaux thermoélectriques jouent un rôle clé dans les applications énergétiques durables, notamment dans la valorisation de la chaleur résiduelle d'origine industrielle ou environnementale [17]. Les composés de type III-V et Half-Heusler, en particulier, suscitent un vif intérêt grâce à leurs propriétés électroniques et structurales favorables, capables de maintenir un bon compromis entre la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité

thermique. Ces trois paramètres déterminent ensemble le facteur de mérite thermoélectrique ZT , défini par l'expression [18]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{III-12})$$

où S est le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, κ la conductivité thermique totale et T la température absolue. La conductivité thermique est constituée de deux contributions, électronique (electronic thermal conductivity) (κ_e) et du réseau (lattice thermal conductivity) (κ_L), soit $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$.

Dans notre cas, n'ayant pas de données expérimentales ni théoriques précises sur κ_L , seule la contribution électronique

$$ZT = \frac{(ZT)_e}{\left(1 + \frac{\kappa_L}{\kappa_e}\right)} \quad \text{where } (ZT)_e = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e} T \quad (\text{III-13})$$

est analysée. Celle-ci représente une limite supérieure du rendement réel attendu, car $ZT < (ZT)_e$ dans tous les cas pratiques.

L'analyse des propriétés thermoélectriques calculées pour les composés ScP et ScAs dans la phase Rock salt (NaCl-type) met en évidence des comportements intéressants mais encore limités par rapport aux matériaux de référence. Dans la limite intrinsèque, le potentiel chimique se situe près du milieu de la bande interdite. En cas de dopage de type n, le potentiel chimique se déplace vers la bande de conduction, tandis qu'il se déplace vers la bande de valence dans le cas d'un dopage de type p. Une valeur positive du coefficient de Seebeck (S) est associée à un dopage de type p, tandis qu'une valeur négative de S correspond à un matériau dopé de type n. Selon la figure III-7, les coefficients de Seebeck obtenus varient entre $\pm 2 \times 10^{-5}$ V/K et $\pm 4 \times 10^{-5}$ V/K selon la température (300, 600 et 800 K) et le dopage (p ou n), avec un maximum atteint à haute température (800 K) pour les deux composés. Toutefois, les valeurs du $(ZT)_e$ restent modestes (~ 0.03 à 0.05) (voir figure III-7), ce qui limite leur efficacité globale. La conductivité thermique électronique κ_e ainsi que la conductivité électrique σ/τ sont présentées sur la figure III-9, elles suivent une tendance attendue: elles augmentent avec la température, mais leur pic reste centré autour du niveau de Fermi.

Le facteur de puissance $PF = S^2 \sigma$, qui exprime la capacité d'un matériau à convertir un gradient thermique en énergie électrique exploitable, est représenté sur la figure III-8 pour les composés ScAs et ScP. Il atteint pour les deux composés ses maxima à haute température (800 K), avec des pics d'environ 4×10^{-11} W.K⁻².m⁻¹.s⁻¹. Cela indique un bon compromis entre

un coefficient de Seebeck modéré et une conductivité électrique relativement élevée. Plus la température augmente, plus PF augmente, ce qui est une tendance attendue pour des semi-conducteurs de type n ou p modérément dopés. La conductivité électrique normalisée σ/τ , exprimée en $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, se maintient dans une plage de $\sim 6 \times 10^{20}$, relativement stable vis-à-vis de la variation du potentiel chimique, avec un comportement symétrique autour du niveau de Fermi ($\mu - E_F = 0$). Cette stabilité est un indicateur d'un transport électronique dominant et régulier dans la bande de conduction ou de valence, selon le type de dopage. Quant à la conductivité thermique électronique κ_e/τ , exprimée en $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, elle montre une évolution similaire à σ/τ , comme le prévoit la relation de Wiedemann-Franz ($\kappa_e = L\sigma T$). Les valeurs atteignent $\sim 1,2 \times 10^{-16} \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 800 K, avec une symétrie relative par rapport au centre du gap. Cette faible valeur de κ_e est favorable à l'amélioration du facteur ZT, à condition que la composante du réseau κ_L soit également réduite par des techniques telles que la nanostructuration ou l'introduction contrôlée de défauts.

Comparativement, les monocouches de ScP et ScAs dans une structure en feuillet (puckered) présentent des performances nettement supérieures, avec un ZT approchant 0.9 à haute température lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée, comme l'ont rapporté Kaur et al. [19]. Par ailleurs, les alliages Half-Heusler comme Fe_2ScP et Fe_2ScAs montrent également de fortes performances thermoélectriques, en particulier avec un Seebeck supérieur à 700 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour Fe_2ScP à 200 K [20], grâce à une bande de conduction plate induisant une grande masse effective et donc une forte densité d'états. Cela montre que les composés étudiés ici, bien que prometteurs, nécessitent des optimisations (dopage, ingénierie de la structure, nanostructuration) pour rivaliser avec les meilleurs matériaux connus.

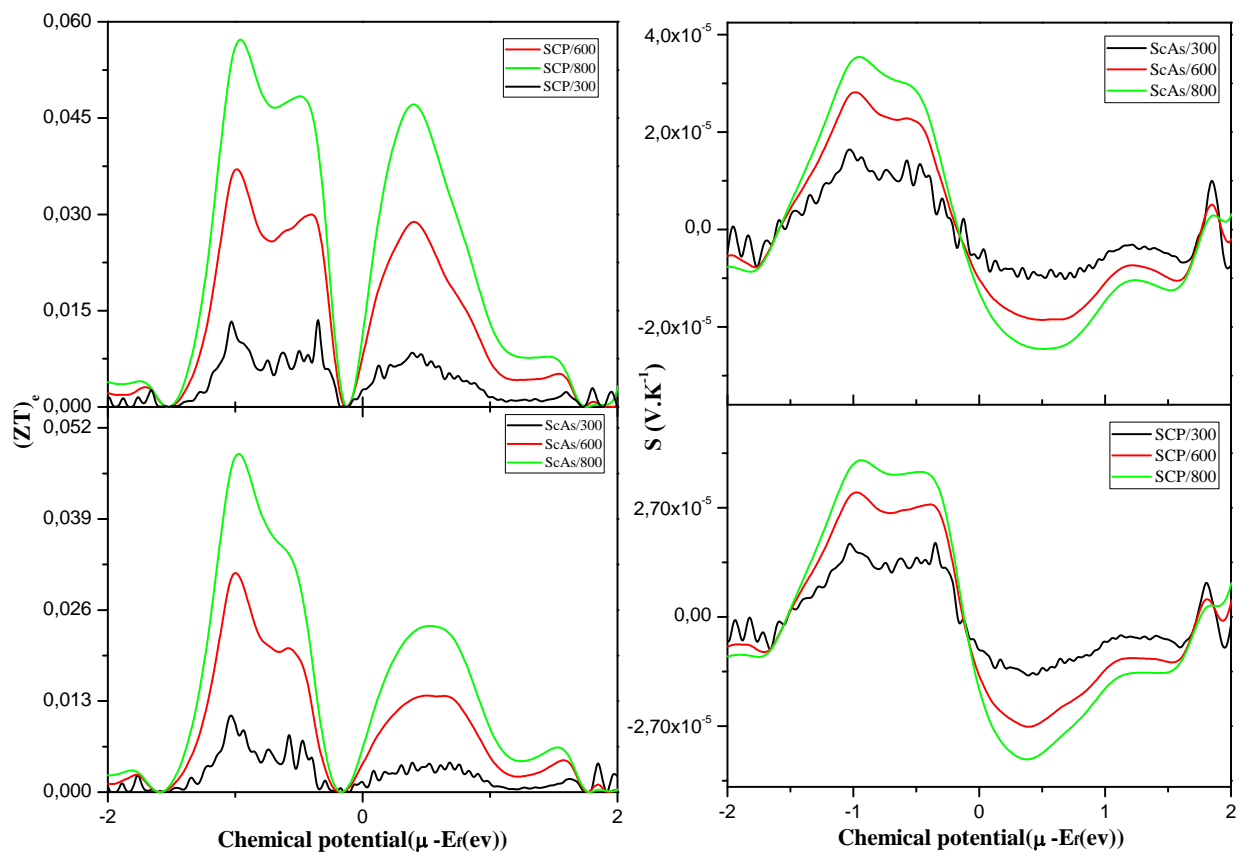


Figure III-7. Le facteur de mérite thermoélectrique $(ZT)_e$ et le coefficient de Seebeck S en fonction du potentiel chimique à 300, 600 et 800 K pour les composés ScAs et ScP dans la phase Rock salt (NaCl-type).

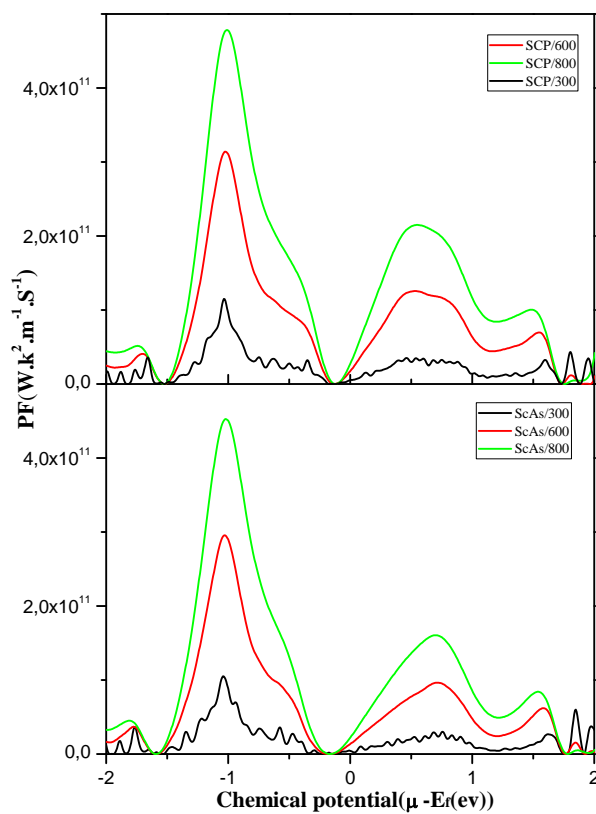


Figure III-8: Le facteur de puissance (PF) en fonction du potentiel chimique à 300, 600 et 800 K pour les composés ScAs et ScP dans la phase Rock salt (NaCl-type).

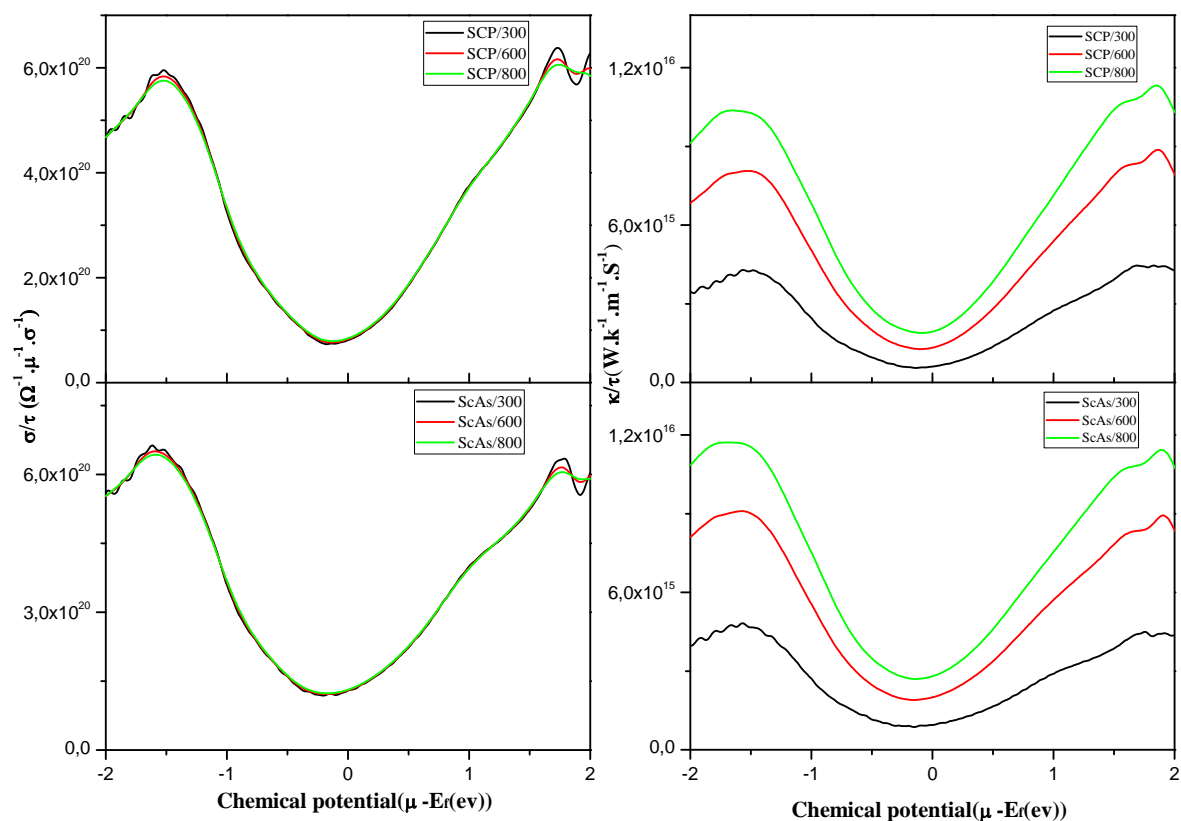


Figure III-9. La conductivité électrique (σ/τ) et la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) en fonction du potentiel chimique aux températures de 300, 600 et 800 K pour les composés ScAs et ScP dans la phase Rock salt (NaCl-type).

Références

- [1] O K. Andersen, Phys. Rev. B42 (1975) 3063.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136 (1964) 864. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, " Phys. Rev. Lett. PRL **102** (2009) 226401, DOI:10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [6] Tebboune, A., Rached, D., Benzair, A., Sekkal, N., & Belbachir, A. H. "Structural and electronic properties of ScSb, ScAs, ScP and ScN". *phys. stat. sol. (b)* 243, No. 12, (2006) 2788 – 2795 / DOI:10.1002/pssb.200541356.
- [7] Isah, I., & Isah, M. "First-Principle Study of Zinc Sulfide (Zinc Blende, Rock Salt and Wurtzite): Stability, Phase Transition and Structural Parameters". *International Research Journal of Science and Technology*, 2(1) (2020), 313–318.
- [8] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures, " Proceedings of the National Academy of Sciences, **30**(9) (1944) 244–247, doi:10.1073/pnas.30.9.244.
- [9] Vikas Nayak and U. P. Verma, "Study of structural and electronic properties of ScN and ScAs in rocksalt and zinblende structure: A DFT approach", *Advanced Materials and Radiation Physics (AMRP-2015)* 1675, 030054 (2015); doi: 10.1063/1.4929270
- [10] A. Benamrani , S. Daoud, P.K. Saini, "Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of ScP Compound: DFT Study", *J. NANO- ELECTRON. PHYS.* 13, 01008 (2021), DOI: 10.21272/jnep.13(1).01008
- [11] M. Born, "Proceedings of the Cambridge Philosophical Society: Mathematical and Physical Sciences, " *Cambridge Philos. Soc.* **36** (1940)160.
- [12] B. B. Karki, L. Stixrude, R. M. Wentzcovitch, "High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles, " *Rev. Geophys.* **39**(4) (2001) 507–534.
- [13] W. Voigt, " *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)*, " Leipzig: B.G. Teubner, (1928).
- [14] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, " *Z. für Angew. Math. Mech.*, **9**(1) (1929) 49–58.
- [15] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate, " *Proc. Phys. Soc., Section A*, **65**(5), (1952) 349–354.

- [16] S. F. Pugh, XCII. “Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and J. Sci.*, Series 7, **45**(367) (1954) 823–843.
- [17] C. Gayner, K. K. Kar, “Recent advances in thermoelectric materials,” *Prog. Mater. Sci.* **83**, (2016) 330-382, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.002>.
- [18] D.M. Rowe, “CRC handbook of thermoelectrics, macro to nano,” CRC Press, Taylor & Francis Group, (2006)
- [19] Kaur, K., Murali, D., & Nanda, B. R. K. Stretchable and dynamically stable promising two-dimensional thermoelectric materials: ScP and ScAs. *J. Mater. Chem. A*, 7, (2019). 12604-12615. <https://doi.org/10.1039/C9TA02520D>
- [20] Sharma, S. K., & Pandey, S. K. Investigation of the electronic and thermoelectric properties of Fe₂ScX (X = P, As, Sb) full Heusler alloys by using first principles calculations. *Prog. Mater. Sci.* **83**, (2014) 1406-3425

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude théorique des composés ScP et ScAs a permis de caractériser de manière complète leurs propriétés physiques fondamentales et d'évaluer leur potentiel applicatif dans différents domaines technologiques.

Propriétés structurales et mécaniques

L'analyse des propriétés structurales révèle que les deux composés présentent une stabilité thermodynamique dans les phases étudiées, avec une préférence énergétique pour la structure rocksalt, plus dense et mécaniquement plus rigide. Les paramètres de maille calculés (5.95 Å pour ScP et 6.12 Å pour ScAs en structure zinc blende) sont en bon accord avec les données de la littérature, validant notre approche méthodologique.

Les propriétés élastiques confirment la stabilité mécanique des deux composés, avec des modules de compressibilité plus élevés pour ScP (116 GPa) que pour ScAs (95 GPa) en structure rocksalt. Le rapport $B/G \approx 1.7$ classe ces matériaux comme mécaniquement stables mais de nature plutôt fragile selon le critère de Pugh.

Propriétés électroniques et optiques

L'étude des structures de bandes électroniques révèle un comportement diamétralement opposé entre les deux phases cristallines. En structure zinc blende, les deux composés présentent un caractère semiconducteur avec des gaps directs de 2.1 eV pour ScP et 1.7 eV pour ScAs, obtenus avec l'approximation mBJ-GGA. Ces valeurs, supérieures à celles calculées avec les fonctionnelles LDA/GGA classiques, positionnent ces matériaux dans la gamme spectrale visible-UV proche, intéressante pour les applications optoélectroniques.

En revanche, la structure rocksalt conduit à un comportement semi-métallique avec chevauchement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi, excluant toute application électronique nécessitant un gap énergétique.

Les propriétés optiques en structure zinc blende montrent une réponse marquée dans l'ultraviolet, avec des indices de réfraction élevés (4.0-4.3) et des coefficients d'absorption supérieurs à $2.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, suggérant un potentiel pour les dispositifs photoniques UV.

Propriétés thermoélectriques

L'analyse thermoélectrique en structure rocksalt révèle des performances modestes avec des facteurs de mérite électroniques $(ZT)_e$ de l'ordre de 0.03-0.05. Bien que les coefficients de Seebeck atteignent $\pm 40 \text{ } \mu\text{V/K}$ à haute température (800 K), les valeurs de ZT restent limitées par rapport aux matériaux thermoélectriques de référence.

Ces résultats suggèrent que des optimisations (dopage contrôlé, nanostructuration, ingénierie de défauts) seraient nécessaires pour améliorer significativement les performances thermoélectriques de ces composés.

Perspectives et recommandations

Cette étude théorique établit une base solide pour la compréhension des propriétés fondamentales des composés ScP et ScAs. Les résultats obtenus orientent vers plusieurs perspectives prometteuses:

- 1. Applications optoélectroniques:** La structure zinc blende, bien que métastable, présente des propriétés électroniques et optiques intéressantes pour les dispositifs UV. Des techniques de croissance épitaxiale ou de dépôt contrôlé pourraient permettre la stabilisation de cette phase.
- 2. Optimisation thermoélectrique:** L'amélioration des performances thermoélectriques pourrait être obtenue par dopage optimal, réduction de la conductivité thermique du réseau, ou exploration de structures nanocristallines.
- 3. Validation expérimentale:** La synthèse et la caractérisation expérimentale de ces composés demeurent essentielles pour confirmer les prédictions théoriques, particulièrement concernant la stabilité de la phase zinc blende et les propriétés optiques.
- 4. Exploration d'alliages:** L'étude de solutions solides $\text{ScP}_{1-x}\text{As}_x$ pourrait permettre l'ingénierie de gaps électroniques sur mesure pour des applications spécifiques.

En conclusion, cette étude démontre que les composés ScP et ScAs possèdent des propriétés physiques intéressantes qui, moyennant des optimisations appropriées, pourraient conduire à des applications technologiques innovantes dans les domaines de l'optoélectronique et de la conversion d'énergie.