

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Par :

NOURI Abderrahmane

THEME

**Etude des propriétés physiques des anti pérovskites
 $X\text{NCa}_3$ (X=Sb, Bi)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. HELIFA B.

Mr. BENGHIA A.

Mr. BOUROUROU Y.

Mr. ARAR R.

Pr.

MCA

MCA

MCB

Président

Examineur

Examineur

Promoteur

Année Universitaire 2022/2023

Résumé

Dans cette étude nous avons traité le calcul des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des deux composés $X\text{NCa}_3$ ($X = \text{Sb, Bi}$) connus sous le nom d'anti pérovskites en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Intégré au logiciel de simulation (FP-LAPW) connu sous le nom de WIEN2k. Les résultats obtenus ont montré que les deux composés étudiés sont des semi-conducteurs avec une bande d'énergie interdite (Gap) directe ($\Gamma-\Gamma$) de valeur 0,800 eV et 0,806 eV (GGA-PBE) pour SbNCa_3 et BiNCa_3 respectivement.

L'étude mécanique a prouvé que les deux composés sont mécaniquement stables et fragiles, et ont des liaisons majoritairement ioniques.

Mots clé : anti-pérovskites, propriétés électroniques, propriétés mécaniques, DFT, semi-conducteurs.

Abstract

In this study we treated the calculation of the structural, electronic and mechanical properties of the two compounds $X\text{NCa}_3$ ($X = \text{Sb, Bi}$) known under the name of anti-perovskites using the density functional theory (DFT) Integrated in the software simulation (FP-LAPW) known as WIEN2k. The results obtained showed that the two studied compounds are semiconductors with a direct ($\Gamma-\Gamma$) energy band gap (Gap) of value 0.800 eV and 0.806 eV (GGA-PBE) for SbNCa_3 and BiNCa_3 respectively.

The mechanical study proved that the two compounds are mechanically stable and fragile, and have mainly ionic bonds.

Key words: anti-perovskites, electronic properties, mechanical properties, DFT, semiconductors.

ملخص

تطرقنا في هذه الدراسة الى حساب الخصائص البنيوية، الالكترونية والميكانيكية للمركبين $X\text{NCa}_3$ ($X = \text{Sb, Bi}$) المعروفين باسم anti pérovskites باستخدام النظرية الدالية للكثافة (DFT) المدمجة في برنامج المحاكات (FP-LAPW) المعروف باسم WIEN2k. اظهرت النتائج المتحصل عليها ان المركبين قيد الدراسة عبارة عن انصاف نواقل ذات عصابة طاقة ممنوعة (Gap) مباشرة ($\Gamma-\Gamma$) مقدارها على الترتيب 0,800 eV و 0,806 eV (GGA-PBE) من اجل SbNCa_3 و BiNCa_3 .

الدراسة الميكانيكية اثبتت ان المركبين مستقرين ميكانيكيا هشة وذات روابط يغلب عليها الطابع الايوني.

الكلمات المفتوحة : anti pérovskites ، الخصائص الالكترونية ، الخصائص الميكانيكية ، النظرية الدالية للكثافة (DFT) ، انصاف النواقل.

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui nous a dotées de la merveilleuse faculté de raisonnement, de m'avoir donnée le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.

J'exprime tout ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur, Mr. **ARAR R**, je le remercie d'avoir géré mon travail et pour ses conseils avisés sur le traitement de mon sujet avec beaucoup de patience. Merci d'avoir été aussi disponible pendant ce travail et pour tous les conseils et les discussions que nous avons pu avoir avec cette bonne humeur quotidienne ce qui m'a permis d'acquérir une certaine autonomie.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Pr. **HELIFA B**, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Merci aux Mrs. **BENGHIA A**, et **BOUROUROU Y**, d'avoir accepté d'examiner mon projet de fin d'études.

Mes remerciements vont à tous les membres du **Laboratoire des Matériaux pour Application et Valorisation aux Energie Renouvelables (LMAVER)** spécialement Mrs. **MAABED S**, et **BOUCHENAF A M**, pour leurs coups de main technique que pour les discussions qui m'ont beaucoup aidé pour bien maîtriser le code Wien2k et le programme Origin.

Je remercie sincèrement Mr. **BOULABDA H**, pour son soutien durant la réalisation de ce travail.

Mes derniers remerciements vont à tous les étudiants de master physique des matériaux sans oublier les membres du départements des Sciences de la matière.

Dédicaces

Ce travail est dédié à ceux et celles qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours. En particulier je le dédie aux membres de ma famille :

À mes parents.

À ma fiancée Soufi.

À mon frère : Abdallah.

À ma sœur : Imane.

Ce manuscrit est dédié aussi à mes amis et tous ceux qui me sont chers...

Merci à tous...

NOUR ABDERRAHMANE

Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Table des matières	iii
Liste des tableaux	v
Liste des figures	vi
Liste des abréviations	vii
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : RAPPEL THÉORIQUE

I. 1. Introduction.....	7
I. 2. Equation de Schrödinger	7
I. 3. Résolution de l'équation du Schrödinger	8
I.3.1 Approximation de Born Oppenheimer (1927)	9
I.3.2 Approximation de Hartree (1928)	9
I.3.3 Approximation de Hartree-Fock (1930).....	10
I. 4. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT	10
I. 5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham.....	11
I.5.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
I.5.2 Théorème de Kohn et Sham (1965)	12
I.5.3 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	13
I. 6. La fonctionnelle d'échange-corrélation	14
I.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	15
I.6.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	15
I.6.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin.....	16
I.6.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard.....	17

I.6.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	17
I. 7. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	19
I.7.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	19
I.7.2 Principe de la méthode LAPW	22
I.7.3 Concept de la méthode FP-LAPW	23
I. 8. Le code Wien2k	24
I. 9. Conclusion	27
Références bibliographiques	28

CHAPITRE II : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

II. 1. Introduction	30
II. 2. Détails de calcul	30
II. 3. Propriétés structurales	32
II. 4. Propriétés électroniques	34
II.4.1 Structures de bandes d'énergie	35
II.4.2 Densité d'états	37
II. 5. Propriétés optiques	40
II. 5.1 La fonction diélectrique	40
II. 5.2 L'indice de réfraction	42
II. 5.3 Le Coefficient d'absorption	43
II. 5.4 La réflectivité	44
II. 6. Propriétés élastiques	45
II. 7. Conclusion	48
Références bibliographiques	49
Conclusion Générale	52

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
TABLEAU. II.1	Les paramètres structuraux a_0 , B_0 , B_p et V_0 .	34
TABLEAU. II.2	Les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité calculés utilisant l'approximation GGA.	47
TABLEAU. II.3	Facteur d'anisotropie A, le module de cisaillement G, le module de Young Y, le coefficient de Poisson ν , le facteur de Pugh B/G et le dérivé de module de compressibilité calculés en utilisant GGA	48

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure. I.1	Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.	14
Figure. I.2	Représentation des régions Muffin-Tin « MT ».	20
Figure. I.3	Organigramme du code Wien2K.	26
Figure. II.1	La Structure cristalline du composé $SbNCa_3$	31
Figure. II.2	La Structure cristalline du composé $BiNCa_3$.	31
Figure. II.3	La variation de l'énergie totale du composé $BiNCa_3$ en fonction du volume.	33
Figure. II.4	La variation de l'énergie totale du composé $SbNCa_3$ en fonction du volume.	33
Figure. II.5	Première zone de Brillouin avec les k-vecteurs du groupe spatial Pm-3m (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques).	35
Figure. II.6	Structure de bandes électroniques des matériaux $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ calculées à 0 GPa avec la GGA-PBE et la TB-mBJ.	36
Figure. II.7	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ calculées en employant la GGA et la TB-Mbj.	39
Figure II.8	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.	41
Figure II.9	L'indice de réfraction Pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.	43
Figure II.10	Le coefficient d'absorption pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.	44
Figure II.11	La réflectivité pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.	45

LISTE DES ABREVIATIONS

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « En anglais : **Density Functional Theory** »

SCF : Auto-Cohérente « En Anglais : **Self-Consistent Field** ».

LDA : Approximation de la Densité Locale « En Anglais : **Local Density Approximation** ».

LSDA : Approximation de la Densité de Spin Locale « En anglais : **Local Spin Density Approximation** ».

GGA : Approximation du Gradient Généralisé « En anglais : **Generalized Gradient Approximation**).

mBJ : Potentiel de Becke-Johnson modifié «En anglais : **Modified Becke-Johnson Potentiel**).

APW : Ondes Planes Augmentées « En anglais : **Augmented Plane Wave** ».

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « En anglais : **Linearized Augmented Plane wave** ».

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « En anglais : **Full Potential Linearized Augmented Plane Waves** ».

LAPW+LO : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « En anglais : **Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals** ».

EOS: Equation d'état « En anglais: **Equation of state**».

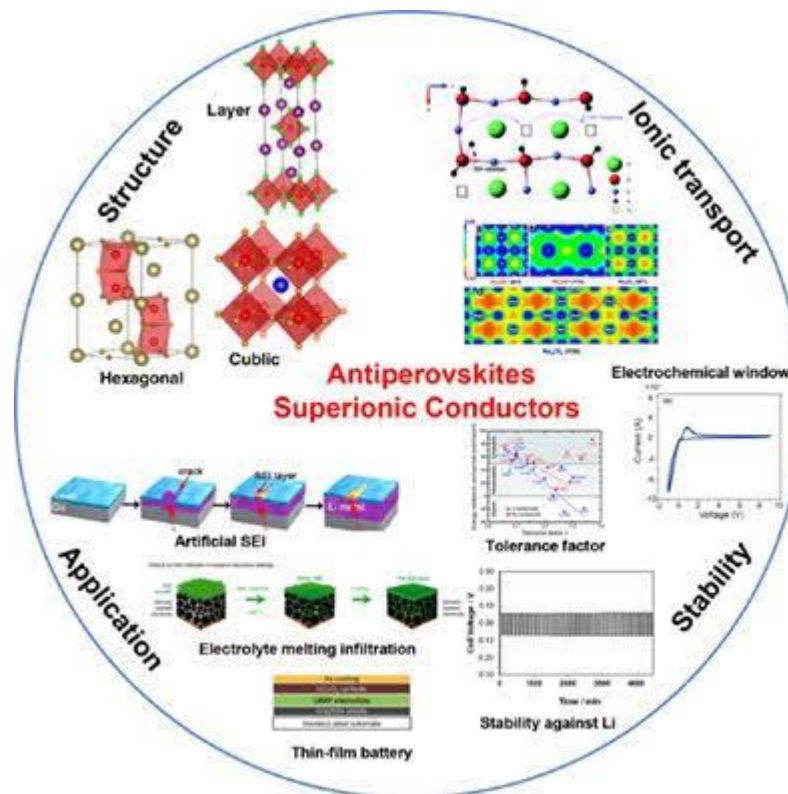
SB : Structures des **B**andes.

DOS : Densités des Etats « En anglais : **Density Of States DOS** ».

TDOS/PDOS : Densité d'états totale / partielle « En anglais : **Total / Partial density of States** ».

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale



La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Particulièrement depuis un siècle : électronique (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD, etc.), automobile (moteurs, carrosserie, phares, etc.), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, etc. Habituellement, La physique est fortement corrélée aux avancées technologiques qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, L'un des meilleurs exemples que je puisse donner est la recherche de matériaux dits "super durs". Ces matériaux sont actuellement essentiellement du diamant et du nitrure de bore cubique.

La technologie des matériaux, l'ingénierie et la science atteignent un seuil d'importance pour l'avenir de la science et de la technologie. La science des matériaux est un domaine interdisciplinaire qui s'intéresse à la compréhension et à l'application des propriétés de la matière. Elle consiste à établir un lien entre les propriétés souhaitées et les performances relatives d'un

matériau dans une application donnée. L'attention des chercheurs s'étant concentrée ces dernières années sur de nouveaux domaines tels que la nanotechnologie, les biomatériaux et les systèmes électroniques, optiques et thermoélectriques, cela comprend l'étude de la grande variété de classes de matériaux. De ce fait les matériaux possédants une structure pérovskite suscitent depuis plus de deux décennies un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques ainsi que leur comportement optique particulier.

Les matériaux de type pérovskite font l'objet de nombreuses études. Ces composés attirent l'intérêt de chimistes et physiciens du solide à cause de leurs propriétés physiques remarquables fréquemment rencontrés (supraconductivité à haute température, piézoélectricité, magnétorésistance géante (GMR), pouvoir thermoélectrique important). D'autre part, ces matériaux peuvent être de bon conducteurs mixtes (conduction électronique et par ions oxydes), d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour piles à combustibles ou comme membrane pour la séparation de l'oxygène.

De nombreux matériaux adoptent une structure de type pérovskite avec la formule ABX_3 , où A et B sont des cations, tandis que X est un anion. Le premier matériau pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule $CaTiO_3$. Il fut découvert par Gustav Rose en 1839 dans les Montagnes d'Oural en Russie, qui le nomma pérovskite d'après le minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856). Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure où A étant le cation le plus gros, B étant le cation le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxygéné, fluor et, en quelques cas, chlore, brome, iode, soufre. Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale ABX_3 . Les pérovskites ont différents types comme simple pérovskites ($KMnF_3$ [2] et $SrTiO_3$ [3]), anti pérovskites ($SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ [1]), pérovskites inverses ($(Eu_3O)In$ et $(Eu_3O)Sn$ [4]), doubles pérovskites ($SrLaVMoO_6$ [5]) et anti pérovskites doubles ($Na_6FCl(SO_4)_2$ [6]) en fonction de la composition et de la chimie des éléments constitutifs du matériau. Des structures différentes se retrouvent dans tous ces types comme cubique [7], orthorhombique [8], tétragonal [9], rhomboédrique [10] et hexagonal [11]. Les matériaux de type anti pérovskites font l'objet de nombreuses études. Ces composés attirent l'intérêt de chimistes et physiciens du solide à cause de leurs propriétés physiques remarquables. Les matériaux anti-pérovskites sont des composés inorganiques, ayant une structure de type pérovskite avec les positions des anions et des cations interchangées [12]. Dans cette structure, l'atome métallique A occupé la position de l'anion de la structure idéale de pérovskite, alors que les 2 atomes X occupent les positions octaédriques XA_6 et les atomes B occupent les sommets du cube [13].

En 1992 Cherm, Vennos, Disalvo [14] ont rapporté la synthèse des MNCa_3 par mélange et compression des poudres de Ca_3N_2 et des éléments du groupe V ou du groupe IV, dans une pastille et par la suite on chauffe la pastille à 100C° dans un courant sec du gaz de N_2 .

Peu de temps après, Papaconstantopoulos et Pickett [15] ont étudié les propriétés structurale et électronique du composés BiNCa_3 et PbNCa_3 , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (APW), quelques années après, Vansant et ses collaborateurs [16] ont étudié les propriétés structurale et électronique des composés BiNCa_3 et AsNCa_3 , en utilisant la méthode pseudo potentiel et d'onde plane (PP-PW). Beznosikov [17] a étudié les propriétés structurales de certains nitrures anti pérovskite et récemment, Bouhemadou et al. [18,19] ont étudié les propriétés élastiques sous pression de ces composés en utilisant la méthode (PP-PW) et les propriétés optiques par la méthode (FP-LAPW).

Pour comprendre les phénomènes physiques qui régissent les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, il est indispensable de faire appel à la physique quantique : c'est dans ce cadre que doivent s'inscrire les simulations numériques. Les simulations numériques sont devenues incontournables dans tous les domaines de la science et de la technologie. La modélisation ou simulation numérique a pris depuis ces dernières années une place de plus en plus grande dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie et la biologie, mais également pour des systèmes humains, comme l'économie ou les sciences sociales. Ces outils numériques initialement développés comme une aide à la compréhension des phénomènes sont progressivement devenus des outils prédictifs. Actuellement, les modélisations et simulations numériques permettent d'effectuer des expériences à moindre coût ou même des expérimentations impossibles à réaliser. Ces simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » reposent sur la « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT), qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cristal en fonction de sa densité électronique. Les équations qui sont à la base de cette théorie ont été établies par Pierre Hohenberg [20], Walter Kohn et Lu Sham [21] dans les années 1960. Ces équations sont à l'origine de la plupart des codes de calcul de la structure électronique utilisés pour étudier les matériaux cristallins. Leur résolution donne accès à l'énergie totale du cristal, à la densité d'états, ainsi qu'au moment magnétique des différents atomes. L'une des méthodes les plus performantes pour des calculs de la structure électronique de la matière condensée dans un état fondamental est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total « FP-LAPW » implémenté dans le code Wien2K. Le code WIEN2k est parmi les codes qui subissent des mises à jour continues et qui s'adaptent à la rapidité pour l'évolution de la recherche scientifique moderne.

En résumé, le travail présenté s'inscrit dans le cadre de l'étude des matériaux anti pérovskites qui présentent un intérêt particulier à cause de leurs excellentes propriétés, en utilisant les simulations quantiques de premiers principes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2K, à notre connaissance, il existe peu d'études concernant ces matériaux, donc l'objectif principal de ce mémoire est une investigation détaillée de différentes propriétés des matériaux anti pérovskites SbNCa_3 et BiNCa_3 en raison, de leurs diverses applications technologiques.

Après cette introduction générale donnant des informations sur les différents axes de notre travail, le reste du manuscrit est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présente un aperçu général sur le formalisme du calcul des propriétés basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k.
- Le deuxième chapitre englobe tous les principaux résultats trouvés pour les matériaux anti pérovskites SbNCa_3 et BiNCa_3 . Les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques seront exposées et interprétées d'une manière très rigoureuse et les résultats trouvés lors de l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques des matériaux SbNCa_3 et BiNCa_3 .

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats et les perspectives à envisager.

References:

- [1] M. Y. Chern, D. A. Vennos, and F. J. DiSalvo. *Journal of Solid-State Chemistry*, 96, 415–425 (1992)
- [2] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, and G. Borstel. *Computational Materials Science*, 29, 165–178 (2004).
- [3] M. Rizwan¹, A. Adnan, U. Zahid Usman, N. R. Khalid¹, H. B. Jin³, C. B. Cao, *Physica B: Condensed Matter*.552, 52-57(2019)
- [4] M. Kirchner, W. Schnelle, and R. Niewa. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632, 559–564 (2006)
- [5] H. Gotoh, Y. Takeda, H. Asano, J. Zhong, A. Rajanikanth, and K. Hono. *Applied Physics Express*, 2 (2009).
- [6] A. Pabst, *Zeitschrift für Kristallographie*, 89, 514–517 (1934).
- [7] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz. *Material Chemistry and Physics*, 91, 185–191 (2005).
- [8] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot. *Physical Review Letters*, 102 (2009).
- [9] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin et al. *Chemistry of Materials*,16, 3267–3273 (2004)
- [10] J. Frantti, Y. Fujioka, J. Zhang et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1137967–7972(2009).
- [11] T. Tohei, H. Moriwake, H. Murata et al. *Physical Review B*, 79(2009).
- [12] S. V. Krivovichev. *Zeitschrift für Kristallographie*, 223, 109–113 (2008).
- [13] M. Sieberer, P. Mohn, and J. Redinger. *Physical Review B*, 75 (2007)
- [14] M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *Solid State Chem.* 96 (1992) 415.
- [15] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 4008.
- [16] P. R. Vansant, P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7615.

- [17] B. V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* 44 (2003) 885.
- [18] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed, D. Maouche, *Phys. Lett. A* 373 (2009) 1777.
- [19] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, Ali H. Reshak, M. Rabah, *Computational Materials Science* 46 (2009) 1051-1057.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864(1964).
- [21] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965).

CHAPITRE I : RAPPEL THÉORIQUE

I. 1 INTRODUCTION

Au cours des dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été la méthode dominante pour la simulation de la mécanique quantique des systèmes périodiques. Cette méthode a été adoptée par les chimistes et est devenue très largement utilisée pour la simulation des surfaces d'énergies dans les molécules. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie de l'état fondamental dans laquelle l'accent est mis sur la densité de charge en tant que quantité physique adéquate. La DFT s'est avérée très efficace pour décrire les propriétés structurales et électroniques dans une vaste classe de matériaux, allant des atomes et molécules à des cristaux simples. De plus, la DFT est simple en termes de calcul. Pour ces raisons, elle est devenue un outil commun dans les calculs des premiers principes visant à décrire ou même à prédire les propriétés des systèmes moléculaires et de la matière condensée. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [13-14]. Au milieu des années 1960 viendront les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [16] pour établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. La DFT a été développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [5].

I.2 EQUATION DE SCHRÖDINGER

L'équation de Schrödinger, parfois appelée l'équation d'onde de Schrödinger, est une équation différentielle partielle indépendante de temps. L'équation de Schrödinger indépendante [1-4] du temps peut être exprimée en raccourci mathématique comme : l'équation qui s'applique aux électrons voyageant à des vitesses non relativistes (cela nécessite des ajustements avant de pouvoir appliquer les éléments de masse élevée.) L'équation Schrödinger est représentée comme suit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{I.1}$$

Avec :

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien,

ψ : La fonction d'onde du système.

E : Energie du système.

I.3 RESOLUTION DE L'EQUATION DU SCHRÖDINGER

La résolution de l'équation de Schrödinger, qui correspond simplement à la recherche des valeurs et des vecteurs propres de H, revient à diagonaliser l'Hamiltonien qui sera représenté par la forme suivante :

$$\widehat{H}_{total} = \widehat{T}_n + \widehat{V}_{n-n} + \widehat{V}_{n-e} + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{T}_e \quad \text{I.2}$$

Où

$$\widehat{T}_n = -\sum_a \frac{1}{2M_a} \nabla_{R_a}^2 : \text{est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\widehat{T}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 : \text{est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\widehat{V}_{n-n} = \sum_{\alpha} \sum_{\substack{\beta \\ \beta > \alpha}} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} : \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux.}$$

$$\widehat{V}_{n-e} = -\sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} : \text{est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\widehat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{j < i} \frac{1}{|r_i - r_j|} : \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons.}$$

Avec

- ∇_i : l'opérateur gradient de la particule i.

- $R (\alpha = 1 \dots N)$ sont les positions des noyaux, N est le nombre d'atomes dans le système.

- $r_i (i = 1 \dots n.)$ représente les coordonnées des électrons, n est le nombre d'électrons.

- Les indices α et β se rapportent aux noyaux et les indices i et j aux électrons.

L'équation de Schrödinger à plusieurs corps est très difficile à résoudre. L'objectif extrême de la plupart des approches de la chimie quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps. Pratiquement, pour les systèmes poly électroniques, cette tâche s'effectue en deux étapes primordiales :

La première approximation est l'approximation de Born-Oppenheimer qui est le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique. Cette approximation permet de ramener le système poly électronique à un problème de 'N électrons'

La deuxième approximation est celle de Hartree-Fock qui consiste à adopter des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, introduite par Max Born et J. Robert Oppenheimer en 1927, sépare le mouvement des électrons dans une molécule du mouvement des noyaux. La séparation est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et se déplacent plus lentement. Par conséquent, même si les noyaux se déplacent, les électrons peuvent répondre à leurs nouvelles positions presque instantanément. Il est permis de considérer les noyaux comme stationnaires dans un arrangement donné et ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons dans ce cadre stationnaire des noyaux. Afin d'explorer comment l'énergie de la molécule change au fur et à mesure que les noyaux changent de position, une série d'arrangements statiques peut être sélectionnés et l'équation de Schrödinger sera résolue pour les électrons dans chaque arrangement stationnaire [5]. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien de l'équation (II.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [6] peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$\widehat{H}_{el} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{n-e} + \widehat{V}_{e-e} \quad \text{I.3}$$

I.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants (1928) [6]. Le potentiel de Hartree signifie que l'électron considéré subit un champ électrostatique des noyaux et un champ électrostatique moyen créé par tous les électrons restants. L'approximation de Hartree réduit le problème à un grand nombre de particules à un problème à un seul électron dans l'équation de Schrödinger. De ce fait, la fonction d'onde Ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes Ψ_i à un seul électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{I.4}$$

I.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [7] est une extension de l'approximation de Hartree pour inclure la symétrie de permutation de la fonction d'onde qui conduit à l'interaction d'échange. Dû au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que la fonction d'onde totale pour le système doit être antisymétrique sous l'échange de particules. La théorie de Hartree Fock est l'une des théories approximatives les plus simples pour résoudre l'Hamiltonien à plusieurs corps. Elle est basée sur une approximation simple de la véritable fonction d'onde à plusieurs corps : que la fonction d'onde est donnée par un seul déterminant de Slater [8] de N spin-orbital :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_1) \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) \dots & \Psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad \text{I.5}$$

De nombreuses approches ont été développées pour aller au-delà de la méthode d'Hartree-Fock et prendre en considération des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (méthodes DFT) [9-12] qui consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono électronique.

I.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE (DFT)

La DFT a été très populaire pour les calculs en physique des solides depuis les années 1970. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique de calcul utilisée pour prédire les propriétés des molécules et des matériaux. C'est une méthode d'étude de la structure électronique des systèmes à plusieurs corps et elle repose sur la détermination de la densité électronique d'un système donné plutôt que sur sa fonction d'onde. Le formalisme de densité fonctionnelle (DF) montre que l'état fondamental et d'autres propriétés d'un système d'électrons dans un champ externe peuvent être déterminés à partir de la connaissance de la distribution de densité électronique $n(r)$ seule. Fermi [13] et Thomas [14] ont reconnu la nature fondamentale de la densité de l'électron et l'ont appliqué aux atomes, et Dirac [15] a montré comment les effets d'échange pourraient être incorporés dans cette image. La grande importance de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham [16- 21].

I.5. THEOREMES DE HOHENBERG-KOHN ET DE KOHN-SHAM

I. 5.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964). Les théorèmes concernent tout système constitué d'électrons se déplaçant sous l'influence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème1 : Hohenberg et Kohn ont proposé leur premier théorème, qui souligne que l'énergie de l'état fondamental dépend uniquement de la densité électronique, ce qui signifie qu'il s'agit d'une fonction de densité électronique. L'énergie de l'état fondamental d'un système peut s'écrire sous la forme :

$$E = [\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) d_r + F[\rho(r)] \quad \text{I.6}$$

Où

$\rho(r)$: la densité électronique.

$F[\rho(r)]$: une fonctionnelle de ρ , indépendante de V_{ext} (universelle).

$\int V_{ext}(r) \rho(r) d_r$: représente l'interaction noyaux-électrons.

Théorème2 : Leur deuxième théorème a prouvé qu'en minimisant l'énergie du système en fonction de la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue.

$$E = \min E[\rho(r)] \quad \text{I.7}$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F[\rho(r)]$ est composée en deux termes :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad \text{I.8}$$

Telle que :

$T[\rho(r)]$: L'énergie cinétique.

$V_{ee}[\rho(r)]$: L'interaction électron-électron.

Le problème est de déterminer ces deux termes inconnus T et V_{ee} . W. Kohn et L. J. Sham [22-27] ont présenté l'équation suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{ga\kappa}[\rho(r)] + E_h[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{I.9}$$

Où

$T_{ga\kappa}$: l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions.

E_H : l'interaction coulombienne d'Hartree.

E_{xc} : l'énergie d'échange-corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques à N-corps, qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [28-32]. L'égalité entre les équations (II.8) et (II.9) donne :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_h[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_{ga\kappa}[\rho(r)]\} \quad \text{I.10}$$

Le problème à deux inconnues est devenu donc un problème à une inconnue : E_{xc} . L'une des méthodes utilisées pour résoudre ce problème est la formulation de Kohn-Sham.

I. 5.2 Théorème de Kohn et Sham

L'état fondamental du système d'interaction est uniquement défini par la densité de l'état fondamental n , Kohn et Sham introduisent la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui rend le problème sous la forme d'un système de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn- Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad \text{I.11}$$

Où :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad : \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\rho E_{xc}[\rho(r)]}{\rho(r)} \quad : \text{Le potentiel d'échange-corrélation.}$$

- La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r)$$

Avec ε_i et $\varphi_i(r)$, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{I.12}$$

L'équation (II.12) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (II.11) et $\varphi_i(r)$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

I. 5.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente « **ou Self-Consistent Field SCF** », l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(r)$ avec l'équation (I.10) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (I.11) pour φ_i dans la dernière procédure, les solutions sont réinjectées dans l'équation (I.12) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$... et ainsi de suite. La procédure itérative continue jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

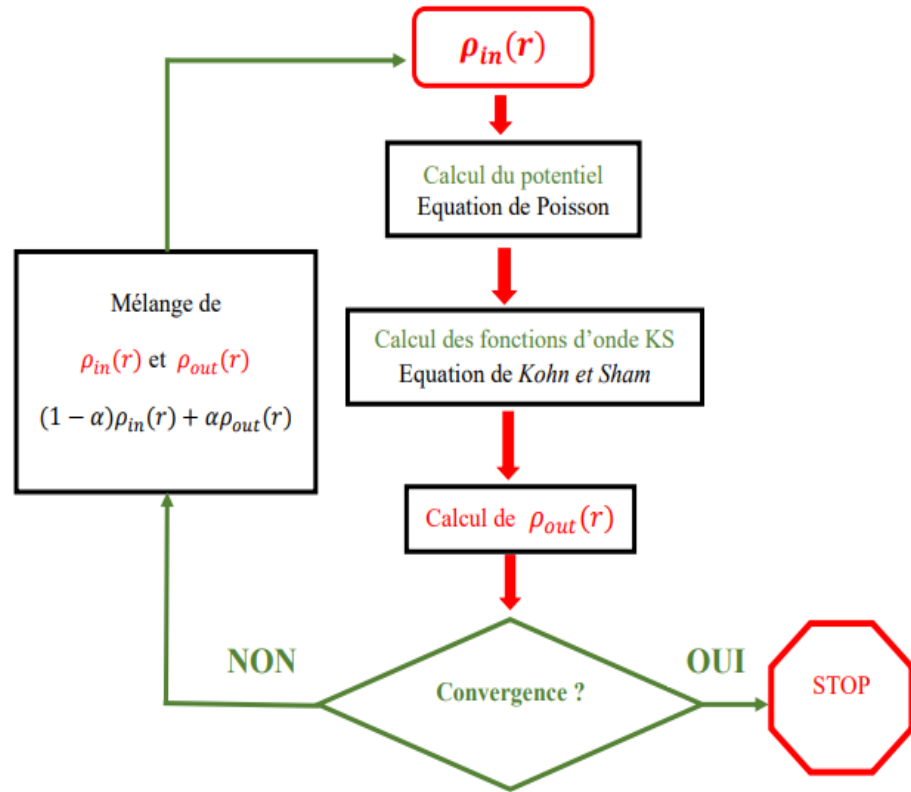


Figure. I.1: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

I.6. LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRELATION

Les équations de Kohn-Sham sont donc très exactes : aucune approximation n'a encore été faite ; nous avons simplement cartographié le système entièrement en interaction sur un système auxiliaire non-interactif qui produit la même densité de l'état fondamental. Comme mentionné précédemment, l'énergie cinétique de Kohn-Sham n'est pas la véritable énergie cinétique ; nous pouvons utiliser cela pour définir formellement l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc} [n(r)] = T [n(r)] - T_s [n(r)] + E_{ee} [n(r)] - E_h [n(r)] \quad \text{I.13}$$

Où $T_s [n(r)]$ et $E_{ee} [n(r)]$ sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron.

La définition ci-dessus est telle qu'elle garantit que la formulation de Kohn-Sham est exacte. Cependant, la forme réelle de E_{xc} n'est pas connue ; Nous devons donc introduire des fonctionnelles approximatives basées sur la densité électronique pour décrire ce terme. Deux

approximations communes (sous diverses formes) sont utilisées : l'approximation de densité locale (LDA) [33] et l'approximation du gradient généralisée (GGA) [34].

I. 6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approche, un système inhomogène réel est divisé en volumes infinitésimaux, et la densité d'électrons dans chacun des volumes est considérée comme constante. L'énergie d'échange pour la densité dans chaque volume est alors supposée être l'énergie d'échange obtenue à partir du gaz électronique uniforme pour cette densité. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation totale du système peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] d^3r \quad \text{I.14}$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $n(r)$.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[n(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[n(r)] \quad \text{I.15}$$

L'expression analytique de l'énergie d'échange est connue exactement d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [35] :

$$\varepsilon_x^s[n(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.16}$$

Les fonctionnelles LDA modernes ont tendance à être extrêmement similaires, ne diffèrent que par la façon dont leurs contributions de corrélation ont été ajustées aux données de gaz d'électrons libres à corps multiples. Les fonctionnelles Perdew-Zunger (PZ) [36], Perdew-Wang (PW) [37] et Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [38] sont toutes des fonctionnelles LDA courantes.

I. 6.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La densité uniforme locale (LDA) à chaque point donné n'est pas une approximation raisonnable pour les densités électroniques, et que le gradient de densité ($\nabla n(r)$) doit être inclus. La GGA est souvent appelé fonctionnelle "semi-locale" en raison de sa dépendance au $\nabla n(r)$. Pour de nombreuses propriétés, par exemple des géométries et des énergies de molécules et de solides à l'état fondamental, la GGA peut donner de meilleurs résultats que la LDA. En particulier pour

les liaisons covalentes et les systèmes faiblement liés, les résultats de la GGA sont de loin supérieurs à la LDA. La forme de la fonctionnelle de l'approximation GGA est considérée comme une correction de l'échange et de la corrélation de la LDA. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{I.17}$$

Où $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B [39], PW (Perdew-Wang) [40] ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [41] et P [42] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [43] sont construites de cette manière.

I. 6.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham [44] est largement utilisée pour les calculs de structure électronique auto-cohérente des propriétés de l'état fondamental des atomes, des molécules, et des solides. Dans cette théorie, seule l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} comme fonctionnelle des densités de spin électronique ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} doit être approchée.

Les fonctionnelles les plus populaires ont une forme appropriée pour des densités variant lentement : l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) [45,46]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad \text{I.18}$$

Et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [47] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad \text{I.19}$$

ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} symbolise respectivement les densités électroniques de spin up et down.

En comparaison avec la LSDA, la GGA tend à améliorer les énergies totales [47], les énergies d'atomisation [47-49], les barrières énergétiques et les différences d'énergie structurale [50-52]. La GGA élargisse et assouplisse les liaisons [49], un effet qui corrige parfois [53] et parfois sur-corrige [54] la prédiction de la LSDA. En règle générale, la GGA favorise davantage l'inhomogénéité de densité que la LSDA.

I. 6.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard

L'idée de base de $DFT + U$ est de traiter l'interaction de Coulomb forte sur site des électrons localisés, qui n'est pas correctement décrite par les deux approximations LDA ou GGA , avec un terme supplémentaire dit terme de Hubbard. Les interactions de Coulomb sur site sont particulièrement fortes pour les électrons d et f localisés, mais peuvent également être importantes pour les orbitales p localisées. La force des interactions sur site est généralement décrite par les paramètres U (sur site Coulomb) et J (échange sur site). Ces paramètres U et J peuvent être extraits de calculs ab-initio, mais sont généralement obtenus de manière semi empirique. Les corrections $DFT + U$ peuvent être introduites dans les calculs ab-initio de différentes manières. Les deux branches principales sont celles introduites par Liechtenstein et al. [45], dans laquelle U et J entrent comme corrections indépendantes dans les calculs, et celui proposé par Anasimov et al. [46], où un seul paramètre efficace, $U_{eff} = U - J$, rend compte de l'interaction coulombienne, négligeant ainsi les termes multipolaires supérieurs. L'énergie de la fonctionnelle $DFT+U$ est donnée par :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad \text{I.20}$$

$\hat{n}_{m,\sigma}$ sont les numéros d'occupation des orbitales localisées identifiés par l'indice d'état m et par le spin σ .

I. 6.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Les approximations de la fonctionnelles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA) sont le choix standard pour l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc} = E_x + E_c$ pour effectuer des calculs sur des solides périodiques avec la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité [47] de Kohn-Sham, dont les équations sont :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{KS}(r) \right) \psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}(r) \quad \text{I.21}$$

Où

$\psi_{i,\sigma}$: sont les fonctions d'onde à un électron.

$v_{eff,\sigma}^{KS}$: est le potentiel effectif de kohn et sham qui égale la somme de trois termes :

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad \text{I.22}$$

Avec $V_{ext}, V_H, V_{xc,\sigma}$ sont le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange - corrélation (xc), respectivement. Dans ce cas, le dernier terme ($V_{xc,\sigma}$) doit être approximé tandis que les deux autres termes sont calculés avec précision. Les approximations populaires pour l'énergie d'échange-corrélation sont les *LDA* et *GGA*. Bien que la méthode de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité soit une méthode rapide et fiable pour calculer la structure électronique, les propriétés de l'état excité comme la bande interdite sont fortement sous-estimées pour de nombreux semi-conducteurs et isolants. Récemment, Tran et Blaha [48] ont proposé un système alternatif pour améliorer le calcul de la bande interdite dans la DFT en modifiant le potentiel de Becke-Johnson qui est comme suit :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{I.23}$$

Où

$\rho_\sigma(r)$: est la densité des électrons,

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad \text{I.24}$$

$t_\sigma(r)$: est la densité de l'énergie cinétique,

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \quad \text{I.25}$$

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad \text{I.26}$$

$V_{x,\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [49] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme x_σ dans l'équation (I.26) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r), \nabla_{\rho_\sigma}(r), \nabla_{\rho_\sigma}^2(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.27}$$

L'indice σ est la notation de spin. Tran et Blaha ont introduit un paramètre « c » pour modifier les pondérations relatives des deux termes du potentiel BJ et le potentiel modifié (TB-mBJ) :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{I.28}$$

Dans l'équation (I.45), une prescription pour calculer c est donnée par :

$$c = a + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.29}$$

V_{cell} : est le volume de la maille élémentaire ; α et β : sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$) ; Les mérites et les limites de cette prescription sont discutés dans la référence [50].

I.7. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES

La méthode LAPW (lineared augmented plane wave) est une approche de structure électronique couramment utilisée pour les calculs fonctionnels de densité et est implémentée dans plusieurs codes informatiques largement utilisés, tels que WIEN2k, ELK, FLEUR et autres. Elle est généralement considérée comme l'approche la plus précise pour effectuer des calculs fonctionnels de densité. Cette présentation fournit une vue d'ensemble pratique de la LAPW et des méthodes connexes basées sur les ondes planes augmentées. L'accent est mis sur les aspects de la méthodologie qui affectent les calculs dans la pratique. L'objectif est de fournir des informations utiles aux chercheurs effectuant des calculs LAPW en utilisant les codes existants.

I. 7.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [51] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions (Figure II-2) :

- La région Muffin-Tin (MT), prise près du noyau atomique, définie par des sphères « Muffin-Tin » (MT) de rayon R_a . Où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- La région interstitielle (I) située entre les atomes, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

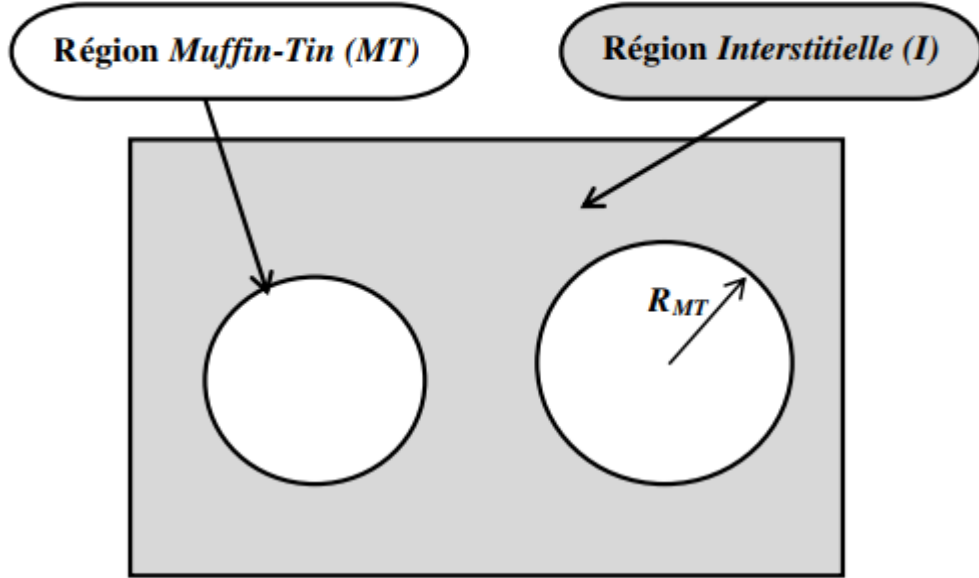


Figure. I.2 : Représentation des régions Muffin-Tin « MT ».

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \text{pour } r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) & \text{pour } r < R_a \end{cases} \quad \text{I.30}$$

Où

R_a est le rayon de la sphère MT, Ω est le volume de la maille unitaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . \mathbf{G} est le vecteur de l'espace réciproque. \mathbf{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). \mathbf{r} est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère et $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{I.31}$$

Avec E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales définies par cette équation (I.32) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la frontière de la sphère [52, 53]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{I.32}$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions [53-56] en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, cependant, les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_1(R_a)} \sum C_G j_l(|K+G|R_a) Y_{lm}(K+G) \quad \text{I.33}$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère MT.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont appelés les coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_a)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.34). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_a)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Pour défaire ce problème, plusieurs modifications

à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen [51, 57].

I. 7.2 Principe de la méthode LAPW

En 1975, Anderson [58] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [59, 60]. Cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et $Y_{lm}(r)$ de leurs dérivées $U'_l(r)$ et $Y'_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ et $Y_{lm}(r)$ sont définies exactement comme dans la méthode APW et la fonction $U'_l(r)$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU'_l(r) = rU_l(r) \quad \text{I. 34}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U'_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \rightarrow R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U'_l(r)] Y_{lm}(r) \rightarrow R_a \end{cases} \quad \text{I.35}$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients A_{lm} pour la fonction radiale U_l .

Dans la méthode LAPW, les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur des sphères, les fonctions sont des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle. La fonction radiale peut être développée en fonction de sa dérivée au voisinage de E_l par :

$$U_l(E+r) = U_l(E_l+r) + (E-E_l)U'_l(E,r) + 0((E-E_l)^2) \quad \text{I.36}$$

Où $0((E - E_l)^2)$: est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie de bande, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Mais, malgré cet ordre d'erreur, les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de E_l , de traiter toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_l = 0$ à la surface de la sphère, sa dérivée sera $U_l' \neq 0$. Par conséquent, le problème de la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Dans le but de généraliser la méthode LAPW, Takeda et Kubler ont proposé d'utiliser les N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour garantir la convergence demande un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard.

I. 7.3 Concept de la méthode FP-LAPW

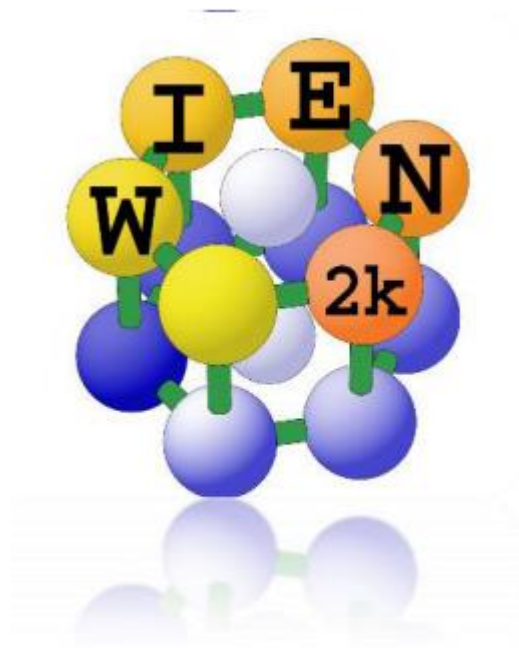
Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{I.36}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{I.37}$$

I. 8. LE CODE WIEN2K



Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par P. Blaha et K. Schwartz [61,62] de l'institut de chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. Le code Wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. La procédure de calcul passe par :

Initialisation

Dans l'initialisation, la première étape est de créer un fichier d'entrée case.struct. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier case.struct on peut effectuer l'initialisation par la commande `init_lapw`, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont :

NN : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifier le chevauchement des sphères muffin tin. **SGROUP** : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non

équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé case. struct-sgroup.

SYMMETRY : est un programme qui génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier case. struct_st, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par DSTART et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

KGEN : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans Z.B.

DSTART : génère une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'selfconsistent') par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

a) Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées. Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée (Figure II-3). Ce cycle passe par les étapes suivantes :

LAPW0 : calcul le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.

ORB : calcul le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.

LAPW1 : trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.

LAPW2 : calcul l'énergie de Fermi et les densités de valence.

LAPWDM : calcul la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales générés par ORB.

LCORE : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

MIXER : Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, les densités d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme ci-dessous (Figure II-3).

b) Détermination des propriétés

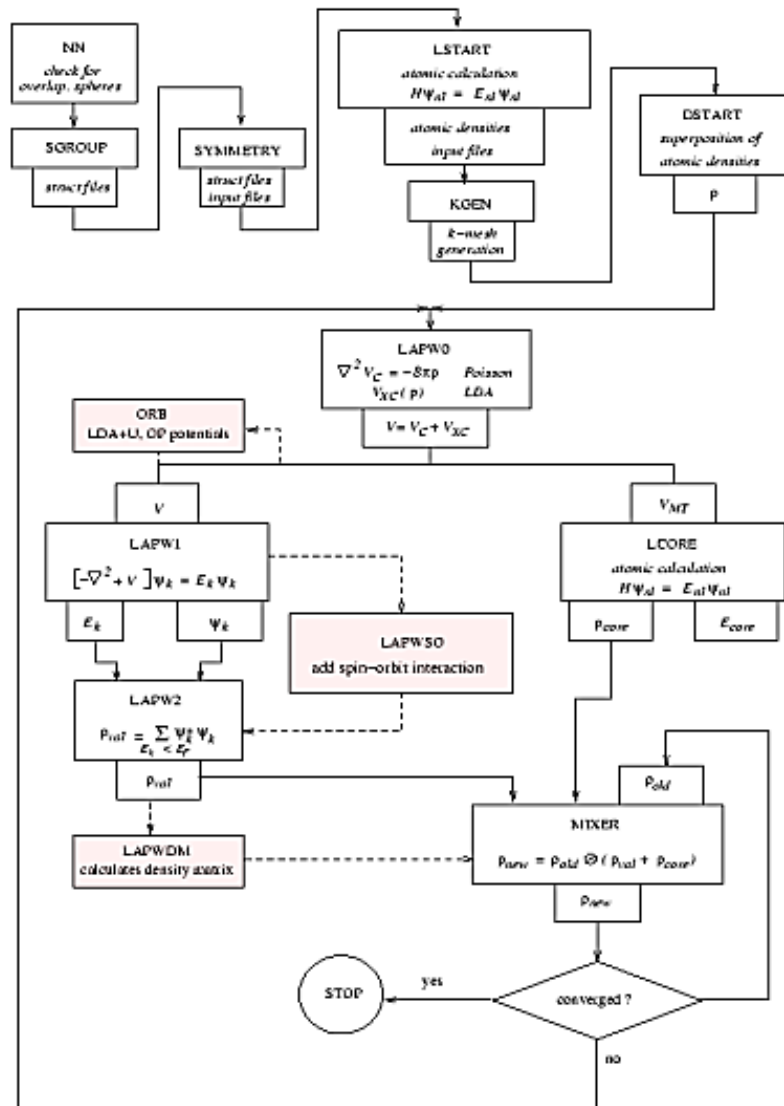


Figure. I.3: Organigramme du code Wien2K.

I. 9. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les détails de calcul qui nous servira tout au long de ce travail. Nous avons décrit les principales méthodes et les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à une étude ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nécessitant un certain nombre d'approximations telles que l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée « TB-mBJ », qui permet d'éliminer la sous-estimation des énergies de gap. Nous avons aussi donné un aperçu sur le principe de fonctionnement du code utilisé dans notre mémoire qui est le Wien2k développé par P. Blaha et K. Schwartz de l'Université Technique de Vienne.

Le chapitre suivant va être consacré aux résultats et leurs interprétation.

REFERENCES

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79, 361 (1926).
- [2] I. N. Levine. 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund. Dover Publications. New York, (1996).
- [4] A. R. Leach. Addison Wesley Longman Limited, (1996).
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [6] D R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 89-110(1928).
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [8] J. C. Slater. *J.Phys. Rev. B.*36 ,57 (1930).
- [9] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [10] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 699 (1998).
- [11] W. Koch and M. C. Holthausen, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [12] H. Paulsen and A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.* 235, 197 (2004).
- [13] E. Fermi. *Rend.Accad.Naz.Lincei.* 6, 602 (1927).
- [14] L. H. Thomas. *Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [15] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, 376-385 (1930).
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B.* 136 864-870, (1994).
- [18] L. J. Sham and W. Kohn. *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).
- [19] J. Harris and R. O. Jones, *J. Phys. F4*, 1170 (1974).
- [20] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [21] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [22] C. O. Alonbladh and A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A.* 29, 2322 (1984).
- [23] A. Savin, H. Stolle and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).
- [24] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 46, 12947 (1992).
- [26] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951)
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [29] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, 3098 (1988)
- [31] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 54, 16533-16539 (1996)
- [32] C. Adamo et V. Barone, *J. Chem. Phys.*108, 664 (1998)
- [33] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B.*33, 8800-8802 (1986)

- [34] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77, 3865-3868 (1996)
- [35] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Springer-Verlag, Berlin, (1990)
- [36] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567 (1967).
- [37] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).
- [38] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B46, 6671 (1992); 48, 4978(E) (1993).
- [39] D. Becke, J. Chem. Phys. 96, 2155 (1992).
- [40] E. I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela, and D. R. Salahub, Int. J. Quantum Chem. S29, 61 (1995)
- [41] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. 70, 3971 (1993)
- [42] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 76, 660 (1996)
- [43] V. Ozolins and M. Körling, Phys. Rev. B 48, 18 304 (1993).
- [44] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B 50,14 947 (1994).
- [45] A. I. Liechtenstein, V.I.Anisimov and J.Zaane, Phys.Rev.B, 52, R5467 (1995).
- [46] S. L.Dudarev, G.A.Botton, S.Y.Savrasov, C.J.Humphreys and A.P.Sutton, Phys.Rev.B, 57, 1505 (1998).
- [47] Hohenberg P and Kohn W Phys. Rev. 136, B864(1964).
- [48] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [49] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [50] D.Koller , Tran F and Blaha P , Phys. Rev. B 83,195134 (2011).
- [51] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [52] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [53] V. Heine and M. J. G. Lee.Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [54] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [55] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1985).
- [56] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [57] D. D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. F5, 2041 (1975)
- [58] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665 (1979).
- [59] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [60] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [61] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [62] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001)
- [63] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

CHAPITRE II : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

II. 1. INTRODUCTION

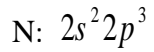
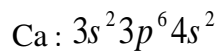
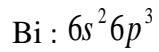
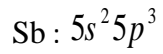
Les anti-pérovskites cubiques ont un immense intérêt technologique en raison de leur grande stabilité et de leur grande dureté, ce qui les rend utiles dans les milieux à haute température, pour les outils de coupage, et dans les applications de revêtement dur. Ces composés possèdent une large gamme de propriétés telles que les propriétés supraconductrices, magnétiques, semi-conductrices et métalliques [1-5].

L'objectif de travail dans cette première partie est d'utiliser des calculs ab-initio pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques des deux ternaires contenant un atome Azote (N): XNCa_3 ($X = \text{Sb, Bi}$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

II. 2. DETAILS DE CALCUL

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6-8], implémentés dans le code WIEN2K [9]. Les constantes de réseau expérimentales sont de 4,8541 Å et 4,8884 Å pour SbNCa_3 et BiNCa_3 , respectivement [10]. De plus, pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) développée par Perdew-Burke-Eenzerhof (PBE) [11]. Le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [12-16] a été utilisé pour obtenir un gap énergétique plus proche de la valeur expérimentale. Les deux anti-pérovskites considérés XNCa_3 ($X = \text{Sb, Bi}$) ont été étudiés dans une structure idéale anti-pérovskite cubique (groupe spatial 221 : Pm-3m). Après l'étude de convergence, nous avons utilisé un maillage de 1000 K-points dans l'ensemble de la zone de Brillouin pour effectuer des calculs de champ auto-cohérent (SCF). La séparation d'énergie entre les états du cœur et états de valence a été maintenue à -6,0 Ry. Les fonctions d'onde plane sont limitées à $\text{RMT} * \text{KMax}$ optimisé de valeur égale à 8,0, où RMT est le plus petit rayon de la sphère MT et KMax est le maximum du vecteur d'onde K. Les rayons MT sont pris comme étant 2,50 (u.a) pour Sb, 2,25 (u.a) pour N, 2,35 (u.a) pour Ca et 2,50 (u.a) pour Bi.

Configuration électronique de valence des atomes qui constituent les composés étudiés sont :



Structures cristallographiques

Notre étude est consacrée aux semi-conducteurs SbNCa_3 et BiNCa_3 , qui cristallisent dans une structure anti-pérovskite idéale. Les atomes du bismuth Bi et l'antimoine Sb occupent les positions (0, 0, 0), les atomes d'azote N occupent les positions (0.5, 0.5, 0.5), les atomes du calcium occupent les positions (0, 0.5, 0.5). Ces structures sont illustrées dans les **figures (5.1) et (5.2)**.

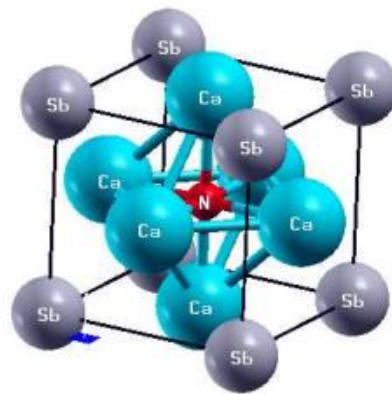


Figure. II.1: la Structure cristalline du composé SbNCa_3 .

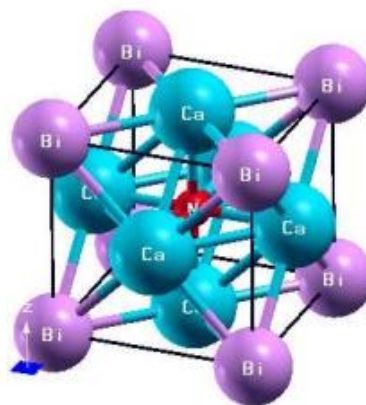


Figure. II.2: la Structure cristalline du composé BiNCa_3 .

II. 3. Les propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier, car la connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (élastique, diélectrique, vibrationnelle, électronique)

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique, le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille (au voisinage du paramètre expérimentale) puis on ajuste les points $E_{tot}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Birch Murnaghan [17] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad \text{II. 1}$$

avec E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B : le module de compressibilité, B' : la dérivée première du module de compressibilité, V : le volume de la maille et V_0 : le volume initial de la maille. Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, tandis que B est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{II. 2}$$

Le volume est lié à la pression, P , par la relation suivante :

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

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ est illustrée sur les **figures (II.3) et (II.4)**, telle que la ligne continue représente le meilleur ajustement des points, $E_{tot}(V)$, à l'aide de l'équation d'état de Birch Murnaghan.

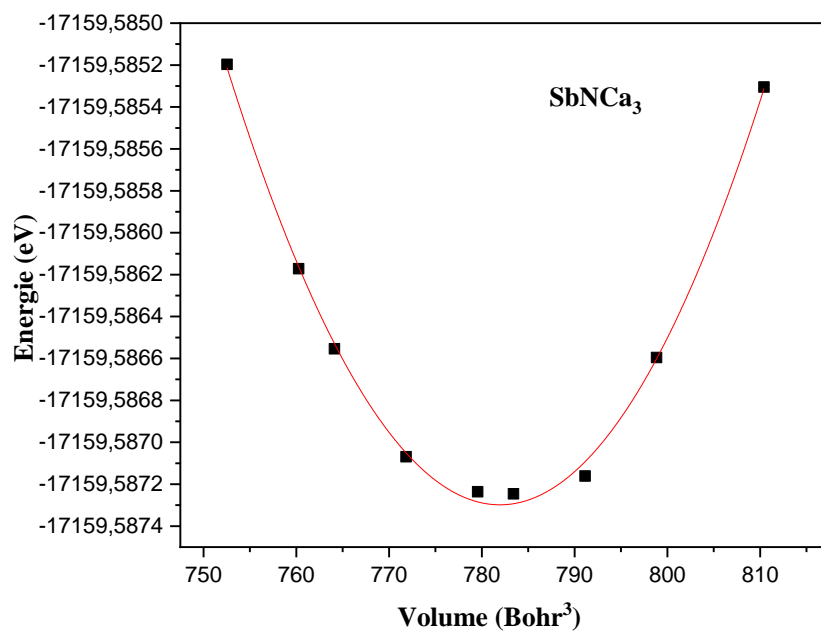


Figure. II.3: La variation de l'énergie totale du composé $BiNCa_3$ en fonction du volume.

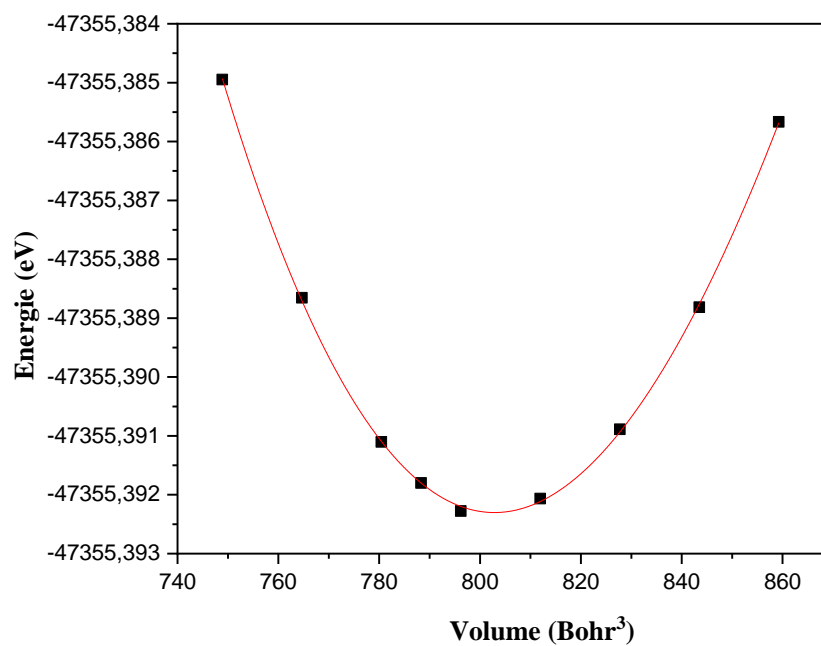


Figure. II.4: La variation de l'énergie totale du composé $SbNCa_3$ en fonction du volume.

Par ailleurs, les résultats obtenus liés aux paramètres structuraux tels que : le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa dérivée B_p et le volume V_0 sont regroupés sur le **Tableau II.2** avec les valeurs expérimentales.

TABLEAU. II.1 : Les paramètres structuraux a_0 , B_0 , B_p et V_0 .

PARAMETRES	METHODE	<i>SbNCa₃</i>	<i>BiNCa₃</i>
a_0 (Å)		4.8728	4.9169
	Exp	4,8541	4,888
B_0 (GPa)	GGA/PBE	57.9061	53.3712
B_p		A4.7696	4.9764
V_0 (Å ³)		115.7006	118.8705

Les paramètres de maille obtenus sont : 4.8728 Å pour *SbNCa₃* et 4.9169 Å pour *BiNCa₃*, ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales [6,8]. D'après le **Tableau II.1**, la valeur du paramètre de maille a_0 augmente avec l'augmentation du rayon atomique de l'élément X : a_0 (*BiNCa₃*) > a_0 (*SbNCa₃*); Sachant que ($R_{Sb} = 1,35$ Å) > ($R_{Bi} = 2,45$ Å) [18]. Lorsqu'on compare les résultats obtenus du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE, les résultats calculés s'écartent des données expérimentales dans les limites de 0,05% pour *SbNCa₃* et de 0,09% pour *BiNCa₃* [6,19]. Notons qu'aucun résultat expérimental concernant le module de compressibilité (B_0) et de sa dérivée de pression (B_p) pour les composés *XNCa₃* n'est disponible dans la littérature.

II. 4. PROPRIETES ELECTRONIQUES

Dans le but d'explorer la structure électronique, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'état de nos matériaux en utilisant, les deux méthodes GGA-PBE et mBJ-GGA.

II.4.1 Structures de bandes d'énergie

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche utile de visualiser la différence entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs et de tracer les énergies disponibles pour les électrons dans les matériaux. Au lieu d'avoir des énergies discrètes comme dans le cas des atomes libres, les états énergétiques disponibles forment des bandes d'énergie. Un paramètre important dans la théorie des bandes est le niveau de Fermi, la plus haute énergie occupée par les électrons du système à la température 0 K. La position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction est un facteur crucial dans la détermination des propriétés électroniques. L'étude de la structure de bandes électronique est une étape très importante car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles des matériaux dans différents domaines. Les calculs des structures de bandes pour nos composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure cubique simple, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille optimisés. La zone de Brillouin a une importance particulière en physique des matériaux. Cette zone est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de Wigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin caractérisé par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie : Γ , L, U, X, W, K ; appelés points critiques. Ces points sont liés à des directions, elles-mêmes décrites par des symboles.

(Voir Fig II.5). Les quatre points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau cubique possèdent les coordonnées suivantes ; Γ (0 0 0), R (0.5 0.5 0.5), M (0.5 0.5 0) et X (0.5 0 0).

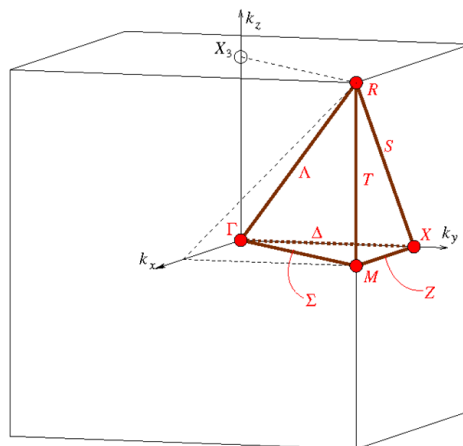
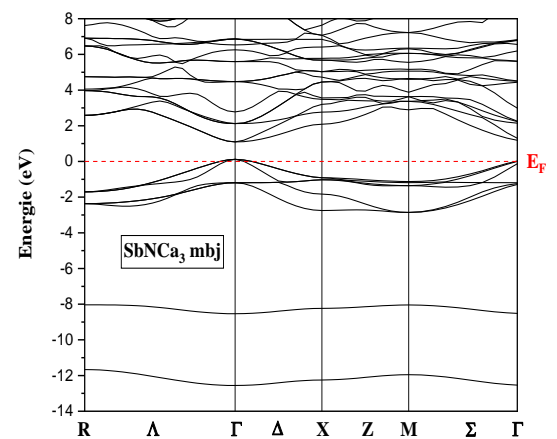
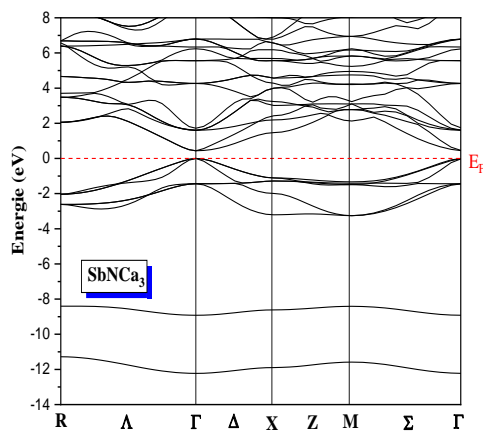


Figure. II.5: Première zone de Brillouin avec les k-vecteurs du groupe spatial Pm-3m (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques) [20].

La **Figure II.6** représente les structures de bandes électroniques des deux anti pérovskites $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure cubique simple, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA. On observe que le maximum de la bande de valence (VBM) se situe au point Γ , alors que le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ , donc $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ indique une bande interdite directe (Γ - Γ) de valeurs 0,800 eV et 0,806 eV par la GGA-PBE et 1,256 eV et 1,286 eV lors de l'utilisation de TB-mBJ, respectivement. En conséquence, les deux anti pérovskites $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ sont des matériaux semi-conducteurs à gap direct.

$SbNCa_3$



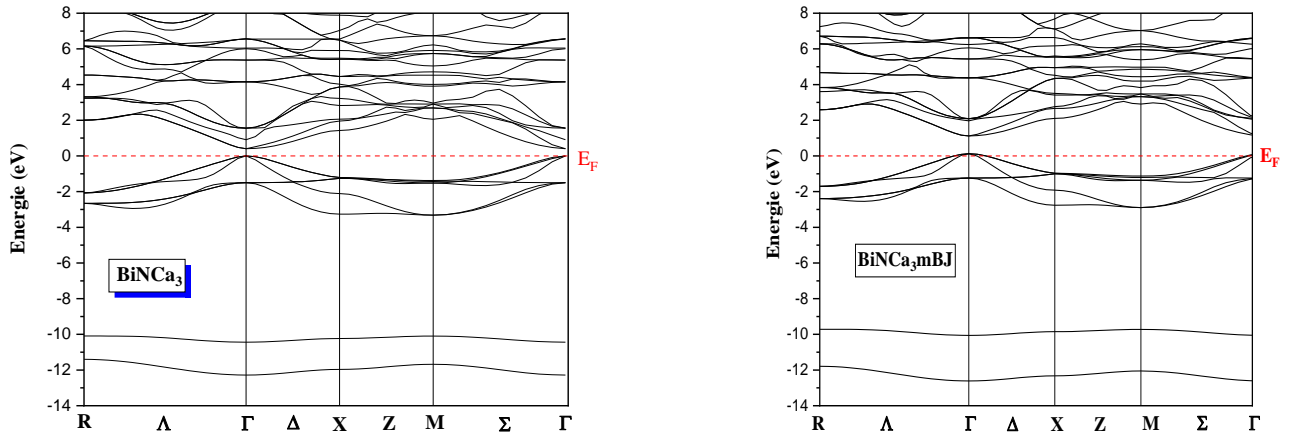


Figure. II.6 : Structure de bandes électroniques des matériaux $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ calculées à 0 GPa avec la GGA-PBE et la TB-mBJ.

II.4.2 Densité d'états (DOS)

La densité des états électronique (*Density Of States* « *DOS* ») est l'une des propriétés électroniques les plus intéressante dans la physique de l'état solide. Plusieurs propriétés telles que la chaleur spécifique, la susceptibilité paramagnétique et d'autres phénomènes de transport des solides dépendent de cette fonction. En effet, les calculs de la densité électronique des états nous permettent de déterminer la distribution générale des états en fonction de l'énergie, de connaître la nature et les états responsables des liaisons, le type d'hybridation, de déterminer le caractère prédominant pour chaque région et peuvent également déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs [21]. Pour mieux comprendre la structure des bandes électronique de nos matériaux, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : partial density of state) avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ projetées entre -4 et 8 eV. Le niveau d'énergie 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure II.7**. Les caractéristiques générales des densités d'états des deux composés présentent une ressemblance, à l'exception des valeurs de l'énergie de la bande interdite et de la position des pics.

Pour les deux anti pérovskites considérés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$, on observe que ces deux matériaux présentent un comportement semi-conducteur avec des valeurs différentes de l'énergie de gap relatif à la méthode utilisé GGA et mBJ-GGA. En appliquant la méthode GGA-PBE, la densité d'état totale des deux composés montre clairement l'existence de la bande de valence comme le montre la **Figure (II.6 (a, c))** dans l'intervalle d'énergie compris entre $[-4\text{eV}, 0\text{eV}]$. Les états de valence sont principalement formés par les états N-p fortement hybridés avec les états Sb/Bi-p. La bande de conduction est dominée par les états Ca-d avec une mixture des états Sb/Bi et N-p montrant une hybridation.

Alors que, lors de l'utilisation de l'approximation TB-mBJ, la bande de valence des deux anti pérovskites $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ est composée de trois régions comme le montre la **Figure (II.7 (b-d))**. La première région comprise entre $[-3.47\text{eV}, -2.95\text{eV}]$ est constituée principalement par l'état d de Calcium. La seconde région est située à environ $[-2.70\text{eV}, 1.70\text{eV}]$ provient de l'état s de Calcium.

II. 5. PROPRIETES OPTIQUES :

Les propriétés optiques sont très utiles pour identifier le caractère interne de matériau. Dans cette section, nous présentons les calculs de la fonction diélectrique (partie réelle et imaginaire), l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la réflectivité et la fonction perte d'énergie pour les deux matériaux $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ pour avoir la réponse de nos matériaux à l'application d'un champ électromagnétique.

II. 5.1 La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est connue pour décrire la réponse optique du milieu à toutes les énergies de photons $E = h\nu$.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{II. 4}$$

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau et elle est directement liée à la structure de bande électronique du matériau, tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu. La fonction diélectrique (partie réelle et imaginaire) est représentée sur la **Figure III.6**.

Le gap optique obtenu à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est de 0,8(1,256) eV et 0,806(1,286) eV pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ en utilisant l'approximation GGA-PBE (TB-mBJ).

La polarisabilité électronique d'un matériau peut être comprise à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est très importante à la fréquence zéro.

La valeur de la constante diélectrique à fréquence zéro $\varepsilon_1(0)$ est 10,30 (11,75) pour $SbNCa_3$ ($BiNCa_3$). $\varepsilon_1(\omega)$ augmente en fonction de l'énergie jusqu'à atteindre un pic 12,70(13,25) correspondant à l'énergie 1,97(0,69) eV puis elle diminue jusqu'à un minimum négatif à la valeur -5,26(5,71) correspondant à l'énergie 4,476(4,34) eV pour $SbNCa_3$ ($BiNCa_3$). Après ce point, la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ augmente avec quelques variations.

Une valeur faible du gap produit une valeur importante de $\varepsilon_1(0)$ ce qui est en accord avec nos résultats obtenus par l'approximation GGA.

La partie imaginaire montre un point critique E_0 aux alentours de 0,8 eV pour les deux matériaux ce qui confirme la bande interdite.

Après ce point, on a le seuil E_1 de transition de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour les hautes Energie, $\epsilon_2(\omega)$ ne cesse d'augmenter et montre une lente croissance $E_2 = 9,661(10,438)$ eV pour $SbNCa_3$ ($BiNCa_3$) pour $SbNCa_3$ (une augmentation différente pour $BiNCa_3$). Au-delà de ce point la fonction augmente. L'intervalle d'énergie entre 2,87 et 3,42 eV montre une absorption constante pour $SbNCa_3$ et une faible augmentation pour $BiNCa_3$. Après ce point, on remarque une augmentation abrupte pour les deux matériaux jusqu'à atteindre un pic $E_3 = 4,1$ eV.

On note en outre que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique diminue jusqu'à ce qu'elle devienne négative après 4eV (l'onde électromagnétique est amortie dans ces régions, un amortissement qui peut être expliqué par la forte absorption dans cette même région) figure (II.8 b).

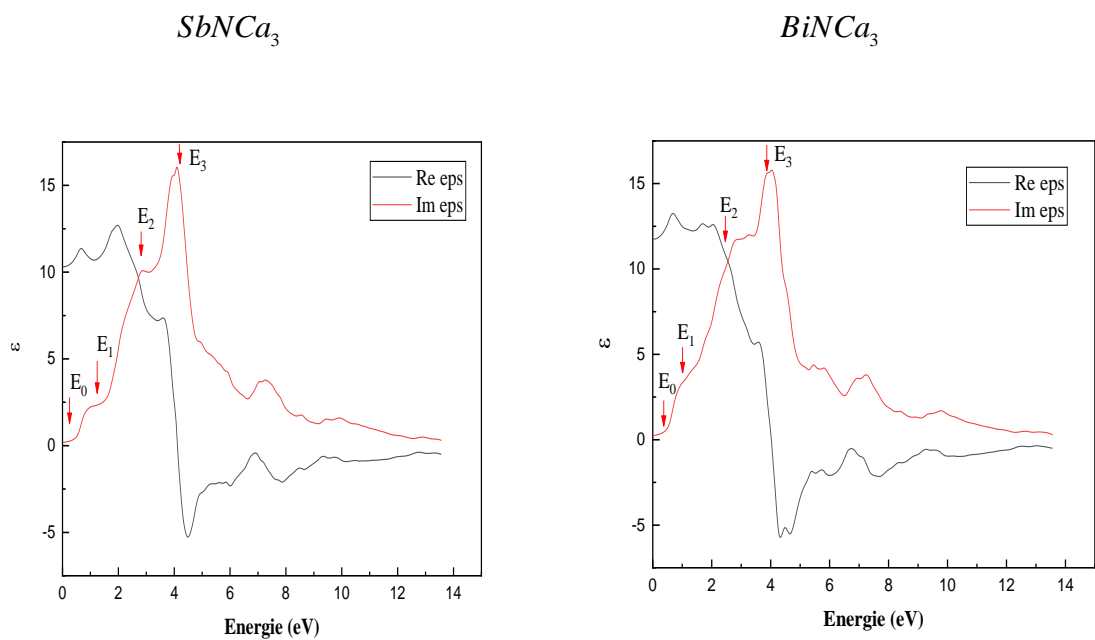


Figure II.8 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

II. 5.2 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'un matériau est habituellement rencontré sous sa forme réelle. Néanmoins, on peut le rencontrer sous sa forme complexe.

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{II. 5}$$

Avec N l'indice de réfraction complexe, n l'indice de réfraction réel, k le coefficient d'extinction du matériau (lié au coefficient d'absorption).

L'indice de réfraction caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et il est directement relié à la valeur diélectrique du matériau.

Le coefficient d'extinction d'un matériau, est une mesure qui caractérise la capacité du matériau à absorber une onde électromagnétique à une longueur d'onde particulière. Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont définies par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{II. 6}$$

$$k(\omega) = \left\{ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{II. 7}$$

Pour les faibles fréquences ($\omega \approx 0$) la relation III. 6 devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad \text{II.8}$$

Nous montrons dans les figures (III. 8) les courbes de variations de l'indice de réfraction pour composés pérovskites $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$..

L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ dans la plage d'énergie 0-15 eV est représenté sur la figure **II.9**. D'après la figure la valeur moyenne de $n(0)$ est égale à 3,22(3,43) pour $SbNCa_3$ ($BiNCa_3$).

L'indice de réfraction maximum se trouve à l'énergie 2,02(2,09) eV pour $SbNCa_3$ ($BiNCa_3$). Après cette valeur de crête, l'indice de réfraction diminue par rapport aux énergies plus élevées, ceci est dû au fait que les photons de plus haute énergie sont absorbés par le matériau et que le matériau devient progressivement opaque.

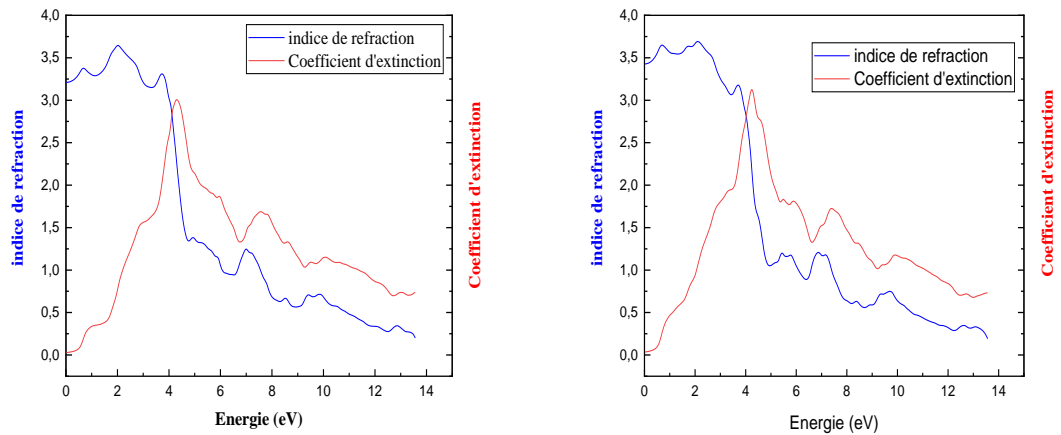


Figure II.9 : L'indice de réfraction Pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

II. 5.3 Le Coefficient d'absorption :

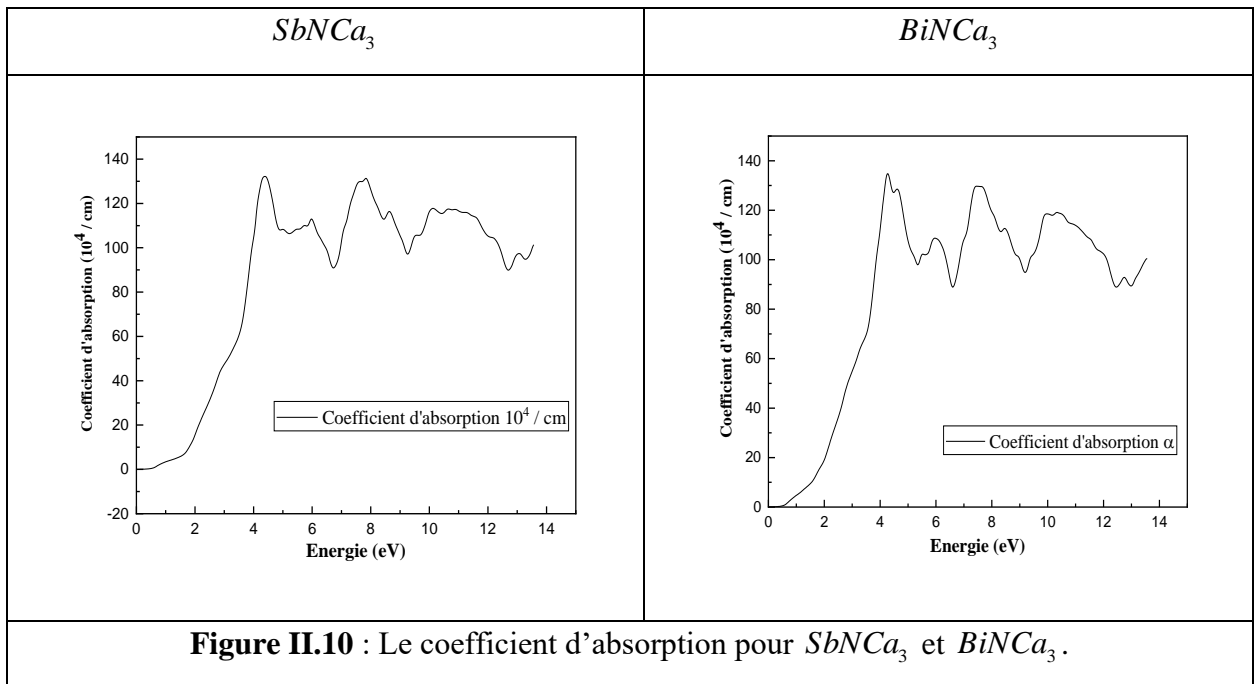
Le flux de photons qui se propage dans le solide décroît suivant une loi exponentielle proportionnellement à la distance parcourue x , décrite par la relation :

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-a(\lambda)x} \quad \text{II. 9}$$

Le coefficient d'absorption $a(\omega)$ dépend de la partie imaginaire, de l'indice de réfraction complexe $k(\omega)$:

$$a(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad \text{II. 10}$$

Les spectres d'absorption sont montrés dans les **figures II.10** le seuil d'absorption commence à $E = 0$ eV pour $SbNCa_3$ et à $E = 0,5$ eV pour $BiNCa_3$. Ce seuil représente la transition des électrons du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction qui est vide. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental.



II. 5.4 La réflectivité :

Le coefficient de réflexion est un paramètre très important car il caractérise la puissance réfléchie à l'interface du solide, il est en fonction de l'indice de réfraction et est donné par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + K}{(n + 1)^2 + K} \quad \text{II. 11}$$

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur les figures (II-11). La réflectivité de fréquence zéro est de 0,275 pour $SbNCa_3$ et 0,30 pour $BiNCa_3$. La valeur de réflectivité maximale est d'environ 59,8 (60,69) % ce qui se produit à 13,55(13,53) eV pour $SbNCa_3$ ($BiNCa_3$).

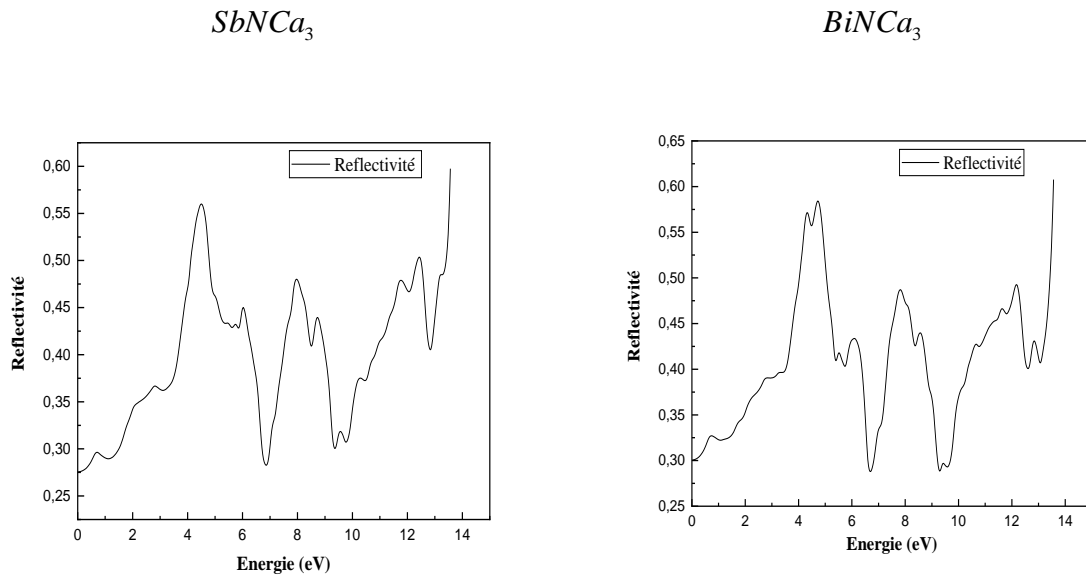


Figure II.11 : La réflectivité pour $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$.

II. 6. PROPRIETES ELASTIQUES

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. L'élasticité est la propriété des matériaux solides de retrouver leur forme et leur taille d'origine après élimination des forces qui les déforment. Les matières solides se déforment lorsque les forces adéquates sont appliquées sur eux. Cette déformation est décrite par des propriétés élastiques à travers les constantes C_{ij} , qui traduisent la réponse mécanique à la déformation du matériau (contrainte et déformation) au sein du régime élastique. Les constantes élastiques C_{ij} jouent un rôle critique en fournissant des informations valables sur la stabilité structurale, les caractéristiques de liaison et le caractère anisotrope, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. Nous considérons trois types de déformation avec un module d'élasticité spécifique pour chacun :

1. Le module de Young mesure la résistance d'un solide à une modification de sa longueur.
2. Le module de cisaillement mesure la résistance au mouvement des plans dans un solide parallèle les uns aux autres.
3. Le module de compressibilité mesure la résistance des solides aux modifications de leur volume.

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} :

- La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales.
- La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique, comme exemple la constante de cisaillement tétragonal C' , qui présente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan $[110]$ le long de la direction $[110]$, peut être estimé en combinant entre C_{12} et de C_{11} via la relation : $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$.
- La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan $[100]$ suivant la direction $[010]$.

Dans ce travail, nous suivons la méthode introduite par T. Charpin [22] qui consiste à appliquer une déformation donnée et à en déduire la contrainte implémentée dans le code WIEN2K.

Les valeurs des constantes C_{ij} obtenues sont résumées dans le tableau III.3. Ces résultats montrent clairement que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement [23].

Les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les deux anti-pérovskites $XNCa_3$ sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [24] :

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{12} < B < C_{11}.$$

Le calcul du module de compressibilité B_0 est lié aux constantes élastiques par la relation suivante:

$$B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad \text{III. 12}$$

TABLEAU. II.2: les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité calculés utilisant l'approximation GGA.

Composés	Méthode	C_{11} GPa	C_{12} GPa	C_{44} GPa	B_0 GPa
$SbNCa_3$	GGA / PBE	119,855783	24,489170	48,637106	56,278041
$BiNCa_3$		113,576895	24,028325	49,492056	53,8778483

On remarque que le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques données dans le **Tableau II.2** possède presque la même valeur que celle obtenue à partir des propriétés structurales (**Tableau.II.1**) pour les deux matériaux étudiés. Le module de compressibilité des composés $XNCa_3$ augmente dans la séquence : $B (BiNCa_3) < B (SbNCa_3)$, ce qui est en bon accord avec la relation entre B et les paramètres de maille ($B \sim Vol^{-1}$ [25,26]). Cette simple tendance (un paramètre de maille plus grand conduit à un module de compressibilité plus petit) a été démontrée également pour divers matériaux de type pérovskite [27,28, 29-31]. En conséquence, montre $SbNCa_3$ une compressibilité minimale $\beta = 1 / B$, alors que $BiNCa_3$ adopte la compressibilité maximale.

De plus, d'autres propriétés élastiques importantes pour diverses applications technologiques sont déterminées, telles que le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , qui sont habituellement mesurés pour les matériaux polycristallins lors de la recherche de leur dureté. Elles sont calculées à partir des constantes élastiques selon les expressions suivantes [32-34] :

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad \text{II. 13}$$

$$E = 9BG / (3B + G) \quad \text{II. 14}$$

$$\nu = (3B - Y) / 6B \quad \text{II. 15}$$

Les limites de Reuss et de Voigt [35-37] pour le module de cisaillement G sont données par :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \quad \text{II. 16}$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44} / \{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})\} \quad \text{II. 17}$$

$$G = (G_V + G_R) / 2 \quad \text{II. 18}$$

Les valeurs calculées du facteur anisotrope de Zener A , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson ν , du dérivé de module de compressibilité β et de l'indicateur de Pugh (B / G) pour les composés $XNCa_3$ ($X=Sb, Bi$) sont énumérées dans le **Tableau III.3**.

D'après ce tableau, on peut mentionner les points suivants :

1. Le facteur d'anisotrope A calculé est différent à l'unité pour les deux composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$, ce qui confirme l'anisotropie mécanique des deux composés.
2. Le coefficient de Poisson (ν) des deux composés est inférieur à 0.26, ce qui nous permet de dire que, selon la règle de Frantsevich [38], nos composés sont des matériaux fragiles, et aussi que la nature des liaisons est à caractère ionique.
3. La fragilité de nos composés est également affirmée par le facteur B / G selon le critère de Pugh [39].
4. Les faibles valeurs des modules de Young indiquent que ces matériaux sont de natures fragiles.

TABLEAU. II.3 : facteur d'anisotrope A , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le facteur de Pugh B/G et le dérivé de module de compressibilité calculés en utilisant GGA

Composé	Méthode	A	G(GPa)	E(GPa)	B/G	ν	β
$SbNCa_3$	GGA-PBE	1,02	48,255	112,59	1,17	0,17	0,018
$BiNCa_3$		1,10	47,55	110,22	1,13	0,15	0,019

II. 7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des anti pérovskites cubique $XNCa_3$ ($X=Sb, Bi$) en utilisant la méthode d'onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) de la densité fonctionnelle de la théorie DFT. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être résumés comme suit :

- Pour la structure de bande électronique et la densité d'états, l'approximation TB-mBJ a amélioré la valeur de la bande interdite comparée à la GGA-PBE. De plus, ces résultats

montrent que les deux composés $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ ont un comportement semi-conducteur à gap direct.

- L'étude de propriété optique a révélé que nos matériaux ont une bonne absorption dans le domaine de l'ultraviolet.
- Les constants élastiques calculés obéissent aux conditions de stabilité mécanique. Selon les modules élastiques déterminés, nos matériaux sont de nature anisotropie et fragile.

REFERENCES

- [1] G.Vaitheeswaran, V.Kanchana , A. Svane and A. Delin. *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 326214 (2007)
- [2] S.Ram and V.Kanchana .*Solid State Commun.* 181, 54(2014)
- [3] J. Ramanna, Yedukondalu N, K. Ramesh Babu and G. Vaitheeswaran. *Solid State Sci.* 20, 120(2013)
- [4] V. Kanchana and S. Ram. *Intermetallics.* 23, 39(2012)
- [5] V. Kanchana. *EPL J.* 87, 26006 (2009)
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964)
- [7] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* 140, 1133(1965).
- [8] J.C. Slater. *Adv. Quant. Chem.* 6, 1 (1972)
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *Wien, Austria* (2001).
- [10] G. K. Wertheim, R. L. Cohen, Ci. Crecelius, K. W. West and J. H. Werniok, *Phys. Rev. B.* 20, 860 (1979).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [12] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* B33-B34, 8822 (1986).
- [13] J. P. Perdew, *Electronic structure of solids.*11, (1991).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, *Int J Quantum Chem.* 57, 309(1996).
- [15] C. Azahaf, H. Zaari, A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, *Opt. Quantum Electron.* 47, 2889 (2015).
- [16] M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Acta Cryst. B.* 26, 1970(2008).
- [17] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 30 (1994) 244.
- [18] R.L Moreira and A. Dias. *J. Phys. Chem. Solids* 68 1617(2007)
- [19] A.F. Holleman and E. Wiberg. *Walter de Gruyter & Co.* 703, 47(1960).

- [20] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek. *Acta Cryst. A*.70 (2014)
- [21] M. Sachs., *Solid State Theory*, (New York, McGraw-Hill Book Company,).159-160; 238-242 (1963).
- [22] Thomas Charpin, Lab.Géométraux de l'IPGP, Paris, France.
- [23] V.V. Bannikov, I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *J. Struct. Chem.* 51, 170(2010).
- [24] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, New York, (1972).
- [25] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 32, 7988 (1985).
- [26] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 49, 5828 (1994).
- [27] V.V. Bannikov, I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *Phys. Solid State.* 49, 1626 (2007).
- [28] B.V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* 44, 885 (2003).
- [29] R.D. King-Smith and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B.* 49, 5828 (1994).
- [30] I.R. Shein, V.V. Bannikov and A.L. Ivanovskii, *Physica C.* 468, 1(2008).
- [31] V.V. Bannikov, I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *J. Struct. Chem.* 51, 170(2010).
- [32] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds.I* (1995).
- [33] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, (1928).
- [34] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [35] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond.* 65, 909(1953)
- [36] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, (1928).
- [37] A. Reuss and *Z. Angew, Mater. Phys.* 9, 49(1929).
- [38] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, and S.A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators*, ed. I.N. Frantsevich (Kiev: Naukova Dumka,). 60 (1983).
- [39] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optique et élastiques des anti-pérovskites SbNCa_3 et BiNCa_3 , en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et pour avoir une bonne estimation du gap on a utilisé l'approche de Tran et Blaha (TB-mBJ).

Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

Tout d'abord, notre étude a porté en premier lieu sur les propriétés structurales des matériaux choisis. On a pu ainsi déterminer les paramètres des mailles à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée (B_P) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques antérieurs.

Ensuite, Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré que les deux anti-pérovskites SbNCa_3 et BiNCa_3 sont des semi-conducteurs avec un gap direct (Γ - Γ) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ...

L'étude des propriétés optique a révélé que nos matériaux ont une bonne absorption dans le domaine de l'ultraviolet.

Les valeurs des constantes élastiques, calculées à 0 GPa avec l'approche GGA-PBE obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure anti-pérovskite cubique. Plusieurs paramètres élastiques ont été ainsi calculés, comme le module d'élasticité isotrope, le module de compressibilité B, le module de cisaillement G et le coefficient de poisson (ν). Les modules de compressibilités des deux composés XNCa_3 vérifient la proportionnalité inverse avec le volume. En calculant les rapports B/G et en se basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que SbNCa_3 et BiNCa_3 sont classés comme des matériaux fragiles.

En dernier, on peut dire que les résultats obtenus sur les propriétés physiques de ces matériaux sont très nombreux et leur exploitation n'est pas encore terminée. Nous avons essayé d'exposer dans notre mémoire les caractéristiques principales des matériaux anti-pérovskites et de

nombreux détails pourront être éclaircis par une analyse approfondie sur d'autres propriétés non exploitées.