

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique  
Université Ferhat Abbas de Sétif



## THESE

Présentée à la faculté des sciences  
Département de Physique  
Pour l'obtention du diplôme de  
Doctorat ès Science

Option : Physique du solide  
Par

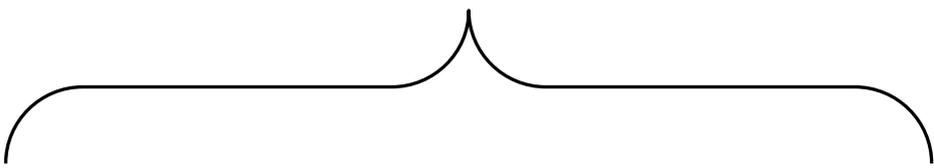
**Mr. HADDADI KHELIFA**

## THÈME

*Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des  
composés antiperovskites de type  $XN\text{Ca}_3$ .*

Soutenue publiquement le 24/04/2013 devant le jury composé de:

Dr F. ALI SAHRAOUI	Pr, Université de Sétif 1	Président
Dr L. LOUAIL	Pr, Université de Sétif 1	Rapporteur
Dr K. BOUAMAMA	Pr, Université de Sétif 1	Examineur
Dr M. SAMAH	Pr, Université de Bejaia	Examineur
Dr Z. CHARIFI	Pr, Université de M'sila	Examineur
Dr A. NOURI	Pr, Université de Oum Bouaghi	Examineur



*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 présents ou partis :*

*À mes parents.*

*À ma petite belle fille Serine.*

*À mes frères : Belkacem, Mounir, Nacer.*

*À ma chère femme et à sa famille.*

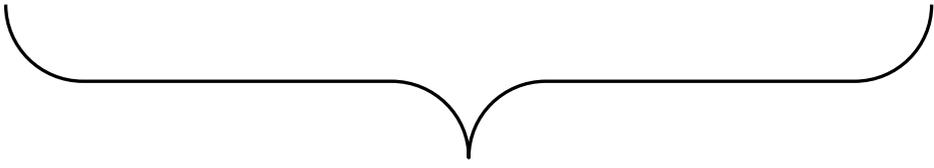
*Aux filles de mon oncle Abdelouahab (rabi yerahmou),  
Dounia et Nassima, et à sa femme Fouzia.*

*À mes oncles Laid et Nouredine et à leurs familles.*

*À mes tantes et à leurs fils et filles.*

*Ce manuscrit est dédié aussi à mes amis, enseignants à l'université de Sétif 1 : Mounir Reffas, Medkour Youcef, Amer Saoudi, Fahima Arab, Mebarek Boukelkoul, Jalal Cherrad,... à Foudil Rahal, et Fares Zerrarga.*

*Tous ceux qui me sont chers...*





## ملخص

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرورية و الحرارية، في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة (PP) و الأمواج المستوية (PW)، للمركبات المعرفة باسم "les antiperovskites" :  $X^{\text{IV}}\text{NCa}_3$  مع  $X^{\text{IV}}$  يوافق كل من العناصر الكيميائية (Ge، Sn و Pb) ، أيضا المركبات  $X^{\text{V}}\text{NCa}_3$  مع  $X^{\text{V}}$  يوافق كل من العناصر الكيميائية (P، As، Sb و Bi). الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرورية للمركبات المدروسة تم حسابها باستعمال تقريبين لطاقة التبادل-الارتباط (EXC): تقريب الكثافة المحلية (LDA-PZ) و تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE)، باستعمال البرنامج "CASTEP". لدراسة الخصائص الحرارية استعملنا البرنامج GIBBS الذي يعتمد على النموذج الشبه توافقي لـ Debye. قمنا بدراسة تأثير الضغط على الخصائص البنيوية للمركبات المدروسة من أجل  $T = 0 \text{ K}$  و ضغوط بين 0 و 40 GPa. كما قمنا أيضا بدراسة تأثير الضغط على الخصائص الإلكترونية من خلال حساب مستويات الطاقة، كثافة الحالات (DOS) و مخططات التوزيع الإلكترونية لكل مركب. الخصائص المرورية لكل مركب تمت دراستها بإسهاب في الحالتين monocristal و polycrystal. لدراسة الخصائص الحرارية للمركبات المدروسة قمنا بحساب تطور أبعاد البنيوية، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية في الضغط الثابت و السعة الحرارية في درجة الحرارة الثابتة، ودرجة حرارة Debye، تحت تأثير كل من الضغط و درجة الحرارة.

# Résumé

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, au sein du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs), des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés antipérovskites :  $X^{IV}NCa_3$  avec  $X^{IV} \equiv Ge, Sn$  et  $Pb$  et  $X^VNCa_3$  avec  $X^V \equiv P, As, Sb$  et  $Bi$ . Les propriétés structurales, élastiques et électroniques ont été calculées avec les deux approximations pour l'énergie d'échange-corrélation : l'approximation de la densité locale de Ceperley et Alder paramétrisée par Perdew et Zunger (LDA-PZ) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), en utilisant le code CASTEP. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Les géométries d'équilibres des systèmes étudiés ont été optimisées à  $T = 0$  K pour des pressions entre 0 et 40 GPa via CASTEP. L'étude, sous l'effet de la pression, de la structure électronique et les propriétés de liaison chimique des composés sujets de ce manuscrit a été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques, les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS) et les cartes de distribution de charges électroniques de valence. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés sous l'effet de la pression, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin, i.e., les constantes élastiques anisotropes  $C_{ij}$ . Les valeurs numériques obtenues pour les  $C_{ij}$  ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, vérifier leurs stabilités mécaniques dans la structure antipérovskite et ainsi pour déterminer les vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions principales. En utilisant toujours les valeurs des  $C_{ij}$  et basant sur les approximations de Voigt-Reuss-Hill, nous avons exploré les propriétés élastiques des composés étudiés en état polycristallin : les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité  $B$ , module de cisaillement  $G$ , module de Young  $E$  et rapport de poisson  $\eta$ ). L'étude des propriétés élastiques a été complétée par le calcul des vitesses d'ondes acoustiques isotropes et la température de Debye. Afin d'explorer le comportement thermodynamique des antipérovskites  $X^{IV}NCa_3$  et  $X^VNCa_3$  sous pression et température, nous avons calculé la variation avec la température pour différentes pressions des paramètres de réseau, le module de compressibilité, le coefficient d'expansion thermique, la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  et à volume constant  $C_V$ , et ainsi que la température de Debye.



# Abstract

This manuscript presents a theoretical study, within the density functional theory framework (DFT) and the pseudopotentials with planes waves approach, of the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties for the antiperovskites compounds  $X^{\text{IV}}\text{NCA}_3$  with  $X^{\text{IV}} \equiv \text{Ge, Sn et Pb et } X^{\text{V}}\text{NCA}_3$  with  $X^{\text{V}} \equiv \text{P, As, Sb et Bi}$ . The structural, elastic and electronic properties have been calculated within the two approximations for exchange-correlation energy: local density approximation of Ceperley and Alder parameterized by Perdew and Zunger (LDA-PZ) and the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), by using the CASTEP package. The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program which is based on the quasi-harmonic model of Debye. The equilibrium geometries of the studied materials have been optimized at 0 K for different pressure values between 0 and 40 GPa by using the CASTEP package. The study of the electronic structure and the chemical bonding properties of the considered compounds, under pressure effect, have been performed through the calculation of the band structure, total and partial electronic density of states diagrams (TDOS and PDOS) and the valence electronic charge distribution maps. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants  $C_{ij}$ . The obtained numerical values of  $C_{ij}$  have been then used to estimate the elastic anisotropy, verify the mechanical stability of the antiperovskite structure, and also to calculate the sound waves velocities in the principles directions. Based on the Voigt-Reuss-Hill method values, we have investigated the elastic properties of the considered material in polycrystallin state by using the calculated anisotropic elastic constants  $C_{ij}$ : the isotropic elastic moduli including bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\eta$  have been calculated. The elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic waves velocities and Debye temperature. In order to investigate the thermodynamic properties of  $X^{\text{IV}}\text{NCA}_3$  and  $X^{\text{V}}\text{NCA}_3$  antiperovskites under pressure and temperature effect, we have calculated the variation of the lattice parameters, bulk modulus and thermal expansion coefficient, heat capacity at constant volume  $C_V$ , heat capacity at constant pressure  $C_P$  and Debye temperature as function of temperature for different pressure values.



# **Remerciements**

*Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon Directeur de thèse, le professeur Louail Layachi, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications et surtout ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.*

*Je remercie vivement le Prof. Ali Sahraoui d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci aux Profs. Khaled Bouamama, Samah Madani, Charifi Zoulikha, Nouiri Abdelkader d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.*

*Je remercie chaleureusement le professeur Abdelmadjid Bouhemadou de l'université de Sétif, avec qui j'ai travaillé pendant ces quatre années et j'ai réalisé tous mes travaux scientifiques, je le remercie notamment d'avoir été disponible et prêt à avoir des discussions scientifiques à toutes heures et prêt à m'aider à tous moments. Je le remercie finalement pour m'avoir appris énormément de choses très importantes en physique et dans la vie.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Foudil Rahal d'avoir accepté de m'aider à corriger ce manuscrit. Je le remercie pour toutes ses bonnes remarques et pour toutes les améliorations qui lui ont été apportées à cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance et mes frères (Belkacem, Mounir et Nacer) ainsi qu'à tous les membres du laboratoire ENMC à l'université de Sétif, mes amis les plus proches d'avoir m'aider chacun à sa manière : Mounir Reffas, Mebarek Boukelkoul, Fahima Arab, Youcef Medkour, Amer saoudi.*

*Ma dernière pensée va à ma femme, Asma, qui a su me supporter et me soutenir et à notre fille, Serine, à qui je dédie cette thèse de doctorat.*

---

## Publications dans des périodiques à comité de lecture

---

- 1) **Structural and elastic properties under pressure effect of the cubic antiperovskite compounds  $ANCa_3$  ( $A = P, As, Sb, \text{ and } Bi$ ).**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed, D. Maouche  
Physics Letters A 373 (2009) 1777–1781.
- 2) **Structural, elastic and electronic properties of  $XNCa_3$  ( $X = Ge, Sn \text{ and } Pb$ ) compounds.**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Y. Medkour  
Solid State Communications 149 (2009) 619-624
- 3) **Prediction study of the structural, elastic and electronic properties of  $ANSr_3$  ( $A = As, Sb \text{ and } Bi$ ).**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, F. Rahal, S. Maabed  
Computational Materials Science, Volume 46 (2009) 881-886
- 4) **Structural, elastic, electronic, optical and thermal properties of  $c\text{-SiGe}_2N_4$ .**  
A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, R. Khenata, and K. Haddadi  
Eur. Phys. J. B 71 (2009) 185–194
- 5) **Ab initio investigation of the structural, elastic and electronic properties of the anti-perovskite  $TiNca_3$ .**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail  
Solid State Communications, Volume 150 (2010) 932-937
- 6) **Structural, elastic and electronic properties of the hexagonal anti-perovskites  $SbNBa_3$  and  $BiNBa_3$**   
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail  
Computational Materials Science 48 (2010) 711–718
- 7) **Structural, elastic, electronic and thermal properties of the cubic perovskite-type  $BaSnO_3$ .**  
A. Bouhemadou, K. Haddadi  
Solid State Sciences, Volume 12 (2010) 630-636

- 
- 8) **First-principles study of the structural, elastic and electronic properties of the anti-perovskites  $\text{SnBSc}_3$  and  $\text{PbBSc}_3$**   
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail  
Journal of Alloys and Compounds 504 (2010) 296–302
  
  - 9) **Inverse-perovskite oxides  $\text{Ca}_3\text{EO}$  with  $E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ : Structural, elastic and thermal properties**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Bin-Omran  
Solid State Communications 150 (2010) 1995–2000
  
  - 10) **Structural, elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of  $\text{CaMg}_2\text{N}_2$  and  $\text{SrMg}_2\text{N}_2$ : First-principles calculations**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran  
Computational Materials Science 53 (2012) 204–213
  
  - 11) **Structural, elastic and thermodynamic properties under pressure and temperature effects of  $\text{MgIn}_2\text{S}_4$  and  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$**   
A. Bouhemadou, K. Haddadi, R. Khenata, D. Rached, S. Bin-Omran  
Physica B: Condensed Matter, Volume 407 (2012) 2295-2300
  
  - 12) **Density functional study of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of  $\text{ACRu}_3$  ( $A = \text{V, Nb and Ta}$ ) compounds**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, M. Maamache  
Intermetallics, Volume 19 (2011) 476-485
  
  - 13) **First-principles investigation of the ternary scandium based inverse-perovskite carbides  $\text{Sc}_3\text{AC}$  ( $A = \text{Al, Ga, In and Tl}$ ).**  
K. Haddadi, A. Bouhemadou, F. Zerarga, S. Bin-Omran  
Solid State Sciences, Volume 14 (2012) 1175-1185.
  
  - 14) **Ab initio investigations of structural, elastic and electronic properties of  $\text{ZnSiP}_2$ : Pressure effect.**  
F. Arab, F. Ali Sahraoui, K. Haddadi, L. Louail  
Computational Materials Science, Volume 65 (2012) 520-527.

# Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

**LDA** Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

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

**GGA** Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

**APW** Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

**PP** Pseudopotentiel (*Pseudo-potential*)

**US-PP** Pseudopotentiels ultradoux (*Ultrasoft pseudopotential*)

**PW** Onde plane (*Plane Wave*)

**ZB** Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

$E_{XC}$  Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)

**EOS** Equation d'état (*Equation of state*)

$B_0$  Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

$B'_0$  Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

$E_F$  Energie de Fermi (*Fermi energy*)

$E_g$  Bande interdite (*Energy band gap*)

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

**TDOS/PDOS** Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

**SG** Groupe d'espace (*Space Group*)

$G$  Module de cisaillement (*Shear modulus*)

$E$  Module de Young (*Young Modulus*)

$\eta$  Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*)

$C_{ijkl}$  Tenseur des constantes élastiques

$S_{ijkl}$  Tenseur des constantes de déformabilités

$A_Z$  Facteur d'anisotropie de Zener (*Zener anisotropy factor*)

$A_E$  Facteur d'anisotropie de Every (*Every anisotropy factor*)

# TABLE DES MATIERES

Résumé	
Abstract	
ملخص	
Remerciements	
Publications dans des périodiques à comités de lecture	
Nomenclature	
<b>1. INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
1.1 Contexte général	5
1.2 Objectif de la thèse	8
1.3 Structuration de la thèse	9
Bibliographies	11
<b>2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b>	<b>17</b>
2.1 Equation de Schrödinger	21
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	23
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
2.3.1 Définitions essentielles	25
2.3.1.1 Notion de la densité électronique	25
2.3.1.2 La densité de pair	26
2.3.1.3 Notion du trou d'échange-corrélation	28
2.3.1.3.1 Trou d'échange de Fermi	30
2.3.1.3.2 Trou de Coulomb	31
2.3.2 Théorème de Thomas-Fermi	31
2.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	33
2.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	33
2.3.3.2 Approche de Kohn-Sham	40
2.3.3.3 Extension de la DFT aux systèmes à spin polarisé, la SDFT	43
2.3.3.4 Energie d'échange-corrélation dans la méthode de Kohn-Sham	45
2.3.3.4.1 La corrélation cinétique-connexion adiabatique	45

2.3.3.5	Approximations de l'échange-corrélation dans la	48
2.3.3.5.1	Approximation de la densité locale (LDA)	48
2.3.3.5.2	Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	50
2.3.3.5.3	Approximation du gradient généralisé (GGA)	52
	Bibliographies	57
<b>3.</b>	<b>L'APPROCHE D'ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS</b>	<b>61</b>
3.1	Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham	65
3.1.1	Équations de Kohn-Sham à résoudre	65
3.1.2	Les principales implémentations de la DFT	65
3.1.3	La base des fonctions d'ondes	66
3.1.4	Le champ self-consistent dans la DFT	68
3.2	Les méthodes employées dans la présente thèse	70
3.2.1	L'approche d'ondes planes	70
3.2.1.1	Symétrie cristalline et théorème de Bloch	71
3.2.1.1.1	Les systèmes périodiques	71
3.2.1.1.2	Théorème de Bloch	71
3.2.1.2	Développement des $\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})$ sur la base d'ondes planes	72
3.2.1.3	Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes	74
3.2.1.4	Echantillonnage de la zone de Brillouin	75
3.2.2	L'approche des pseudopotentiels (PP)	77
3.2.2.1	Pourquoi les pseudopotentiels	78
3.2.2.2	Concept des pseudopotentiels	78
3.2.2.3	Théorie des pseudopotentiels	80
3.2.2.4	Construction et génération d'un pseudopotentiel <i>ab initio</i>	82
3.2.2.5	Les pseudopotentiels à normes conservées	83
3.2.2.6	Génération d'un pseudopotentiel <i>ab-initio</i>	85
3.2.2.7	Corrections non linéaires de cœur (NLCC)	86
3.2.2.8	La forme séparable d'un pseudopotentiel atomique	88
3.2.2.8.1	La forme séparable de Kleinman-Bylander	88
3.2.2.8.2	La forme séparable généralisée	89
3.2.2.9	Pseudopotentiels ultradoux (US-PP)	90
	Bibliographies	96

<b>4. DESCRIPTION DU CODE CASTEP ET DETAILS DE CALCULS</b>	99
4.1 Présentation du code CASTEP	103
4.2 Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP	103
4.3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP	104
4.4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états	106
4.4.1 Structure de bandes électroniques	106
4.4.2 Densité d'états électroniques	108
4.4.3 Calcul des charges	109
4.4.4 Méthode de calcul des constantes élastiques	109
4.5 Paramètres de calculs	110
4.6 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques	111
Bibliographies	115
<b>5. ÉTUDE DES ANTIPEROVSKITES <math>X^{IV}NCa_3</math> ; <math>X^{IV} \equiv Ge, Sn</math> ET <math>Pb</math>.</b>	119
5.1 Introduction	123
5.2 Propriétés structurales	123
5.2.1 Propriétés structurales à pression nulle	124
5.2.2 Équation d'état des matériaux $X^{IV}NCa_3$	125
5.3 Propriétés électroniques	130
5.3.1 Propriétés électroniques à pression nulle	130
5.3.1.1 Structure de bandes électroniques	130
5.3.1.2 Densité d'états électroniques	132
5.3.1.3 Densité de charge et analyse de populations de Mulliken	135
5.3.1.3.1 Analyse de population de Mulliken	135
5.3.1.3.2 Densité de charges électroniques de valence	137
5.3.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques	139
5.3.2.1 Structure de bandes électroniques	139
5.3.2.2 Densités d'états électroniques	141
5.3.2.3 Analyse de population de Mulliken et densité de charge	144
5.3.2.3.1 Analyse de population de Mulliken	144
5.3.2.3.2 Densité de charges électroniques de valence sous pression	144
5.4 Propriétés élastiques	146
5.4.1 Propriétés élastiques à pression nulle	147
5.4.1.1 Constantes élastiques $C_{ij}$	147

5.4.1.2 Stabilité mécanique	148
5.4.1.3 Anisotropie élastique	149
5.4.1.4 Vitesses d'ondes élastiques	149
5.4.1.5 Propriétés élastique des $X^{\text{IV}}\text{NCa}_3$ en phase polycristalline ; l'élasticité isotrope	151
5.4.1.6 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	153
5.4.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques	154
5.4.2.1 Effet de la pression sur les $C_{ij}$	155
5.4.2.2 Stabilité mécanique sous pression	157
5.4.2.3 Evolution de l'anisotropie élastique en pression	159
5.4.2.4 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes	160
5.4.2.5 Température de Debye sous pression	164
5.5 Etude des propriétés thermodynamiques	165
5.5.1 Paramètre de maille sous température	166
5.5.2 Module de compressibilité	168
5.5.3 Coefficient d'expansion thermique	170
5.5.4 La capacité calorifique	173
5.5.4.1 La capacité calorifique à volume constante	173
5.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante	175
5.5.5 Température de Debye	177
5.6 Conclusion	179
Bibliographies	182
<b>6. ÉTUDE DES ANTIPEROVSKITES <math>X^{\text{V}}\text{NCa}_3</math> ; <math>X^{\text{V}} \equiv \text{P, As, Sb ET Bi}</math></b>	<b>185</b>
6.1 Introduction	189
6.2 Propriétés structurales	190
6.2.1 Propriétés structurales à l'équilibre	190
6.2.2 Équation d'état des matériaux $X^{\text{V}}\text{NCa}_3$	191
6.3 Propriétés électroniques	197
6.3.1 Structure électronique à 0 GPa	197
6.3.1.1 Structure de bandes électroniques	197
6.3.1.2 Densité d'états électroniques	201
6.3.1.3 Analyse des liaisons chimiques	204
6.3.1.3.1 Analyse de population de Mulliken	204

6.3.1.3.2 Densité de charges électroniques	205
6.3.1.4 Masse effective des électrons et des trous	208
6.3.2 Effet de la pression sur propriétés électroniques	210
6.3.2.1 Structure de bande d'énergie et densités d'états sous pression	210
6.3.2.2 Liaisons interatomiques sous pression	216
6.3.2.2.1 Analyse de population de Mulliken	216
6.3.2.2.2 Densité de charges électroniques	217
6.4 Propriétés élastiques et quelques propriétés relatives	219
6.4.1 Propriétés élastiques à pression nulle	219
6.4.1.1 Propriétés élastiques des $X^V\text{NCa}_3$ en phase monocristalline	219
6.4.1.1.1 Constantes élastiques anisotropes $C_{ij}$	219
6.4.1.1.2 Stabilité mécanique	220
6.4.1.1.3 Anisotropie élastique	221
6.4.1.1.4 Vitesses d'ondes élastiques	221
6.4.1.2 Propriétés élastiques des composés $X^V\text{NCa}_3$ en état polycristallin	222
6.4.1.2.1 Modules d'élasticité isotropes	222
6.4.1.2.2 Vitesses d'ondes élastiques isotropes et température de Debye	224
6.4.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques	224
6.4.2.1 Effet de la pression sur les $C_{ij}$	224
6.4.2.2 Evolution de l'anisotropie élastique avec la pression	228
6.4.2.3 Stabilité mécanique des $X^V\text{NCa}_3$ en structure cubique sous pression	228
6.4.2.4 Modules d'élasticité isotropes sous pression	231
6.4.2.5 Température de Debye sous l'effet de la pression	235
6.5 Propriétés thermodynamiques	236
6.5.1 Paramètre de maille sous température	236
6.5.2 Module de compressibilité	239
6.5.3 Coefficient d'expansion thermique	242
6.5.4 La capacité calorifique	244
6.5.4.1 La capacité calorifique à volume constant	244
6.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante	247
6.5.5 Température de Debye	249
6.6 Conclusion	252
Bibliographies	255

---

<b>7. ÉTUDE DES PROPRIETES DE <math>\text{PNCa}_3</math> ET <math>\text{AsNCa}_3</math> EN STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE</b>	<b>257</b>
7.1 Introduction	261
7.2 Propriétés structurales de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en phase orthorhombique	261
7.2.1 Structure orthorhombique ( $Pbnm$ , #62)	261
7.2.2 Calcul de la géométrie d'équilibre à 0 GPa et 0 K	263
7.2.3 Equation d'états et stabilité structurale	264
7.2.4 Effet de la pression sur les paramètres structuraux	266
7.3 Propriétés électroniques	269
7.3.1 Propriétés électroniques à 0 GPa	269
7.3.1.1 Structure de bandes électroniques	269
7.3.1.2 Densité d'états électroniques	272
7.3.1.3 Analyse des liaisons chimiques	273
7.3.1.3.1 Analyse de population de Mulliken	273
7.3.1.3.2 Densité de charge page	275
7.3.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques	276
7.3.2.1 Structure de bande sous pression	276
7.3.2.2 Liaisons interatomiques sous pression	279
7.3.2.2.1 Analyse de population de Mulliken	279
7.3.2.2.2 Densité de charge à 40 GPa	280
7.4 PROPRIETES ELASTIQUES	281
7.4.1 Propriétés élastiques de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en état monocristallin	281
7.4.1.1 Constantes élastiques anisotropes, $C_{ij}$	281
7.4.1.2 Quantification de l'anisotropie élastique	282
7.4.1.3 Stabilité mécanique de la structure orthorhombique	283
7.4.1.4 Vitesses d'ondes élastiques anisotropes	283
7.4.1.5 Compressibilités linéaires pour la structure orthorhombique	284
7.4.2 Propriétés élastiques de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en état polycristallin	286
7.4.2.1 Modules d'élasticité isotropes	286
7.4.2.2 Vitesses d'ondes élastiques isotropes et température de Debye	288
7.5 Etude des propriétés thermodynamique	289
7.5.1 Le volume en fonction de la température	289
7.5.2 Module de compressibilité	290
7.5.3 Coefficient d'expansion thermique	292

---

7.5.4 La capacité calorifique	294
7.5.4.1 La capacité calorifique à volume constant	294
7.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante	295
7.5.5 Température de Debye	297
7.6 Conclusion	298
Bibliographies	300
<b>8. CONCLUSION GENERALE</b>	<b>301</b>
8.1 Conclusion sur les antipérovskites $X^{IV}NCa_3$ ( $X^{IV} \equiv Ge, Sn$ et $Pb$ )	305
8.2 Conclusion sur les antipérovskites $X^VNCa_3$ ( $X^V \equiv P, As, Sb$ et $Bi$ )	306
8.3 Conclusion sur $PNCa_3$ et $AsNCa_3$ en structure orthorhombiques	307
8.4 Perspectives	308
<b>ANNEXES</b>	<b>309</b>
<b>A. METHODE DE HARTREE-FOCK</b>	<b>311</b>
A.1 APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK (SCF)	315
A.1.1 Produit de Hartree	315
A.1.2 Méthode de Hartree-Fock	319
Bibliographies	326
<b>B. APPROXIMATIONS AU-DELA DE GGA ET LDA POUR <math>E_{XC}</math></b>	<b>327</b>
B.1 Fonctionnelles méta-GGA	331
B.2 Fonctionnelles hybrides	332
B.3 Fonctionnelles non locales (ADA et WDA)	334
Bibliographies	335
<b>C. NOTION DE MASSE EFFECTIVE</b>	<b>337</b>
C.1 La masse effective des électrons	341
C.2 La masse effective des trous	342
<b>D. RAPPELLE SUR L'ELASTICITE LINEAIRE</b>	<b>343</b>
D.1 Elasticité linéaire et loi de Hooke généralisée	349
D.1.1 Comportement élastique des monocristaux - l'élasticité anisotrope	349
D.1.1.1 Tenseurs de contraintes et tenseur de déformations	350
D.1.1.2 Tenseur de constantes d'élasticité (constantes de souplesse)	351

D.1.1.2.1 Symétries des tenseurs de contraintes et de déformations	351
D.1.1.2.2 Des considérations énergétiques	351
D.1.1.3 Effet de la symétrie matérielle	352
D.1.1.3.1 Cas des matériaux isotropes	353
D.1.1.3.2 Crystal à symétrie cubique	353
D.1.1.3.3 Cas d'un système orthorhombique	353
D.2 Vitesses d'ondes élastiques anisotropes	354
D.2.1 Cas d'un système cubique	357
D.2.2 Cas de la structure orthorhombique	358
D.3 L'élasticité linéaire isotrope - L'élasticité des polycristaux	358
D.3.1 Modules élastiques isotropes	359
D.3.1.1 Module de Young et coefficient de Poisson	359
D.3.1.2 Module de compressibilité B et module de cisaillement G	361
D.3.1.2.1 Module de compressibilité	361
D.3.1.2.2 Module de cisaillement	362
D.3.2 Méthodes de calcul ab-initio des modules d'élasticité isotropes	363
D.3.2.1 Méthode de Voigt (Voigt, 1928)	364
D.3.2.2 Méthode de Reuss (Reuss, 1929)	364
D.3.2.3 Méthode de Hill (1952)	365
D.3.2.3.1 Cas des systèmes avec symétrie cubique et symétrie orthorhombique	365
D.3.2.4 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	366
Bibliographies	367
<b>E. PROPRIETES THERMODYNAMIQUE</b>	<b>369</b>
E.1 Les propriétés thermodynamique des cristaux	373
E.1.1 Le phonon	373
E.1.2 Capacité de Chaleur et Chaleur Spécifique	373
E.1.3 Loi de Dulong-Petit	373
E.2 Energie interne de vibration de noyau	374
E.3 Modèles de Debye et d'Einstein pour la densité d'états de phonon	375
E.3.1 Modèle d'Einstein de la densité d'états	375
E.3.2 Modèle de Debye de la densité d'états	376
E.3.2.1 Energie vibrationnelle et température de Debye	378

E.3.2.2 La capacité calorifique	379
E.3.2.3 La contribution électronique à la capacité calorifique	381
Bibliographies	384

# TABLE DES FIGURES

Figure 3.1: Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT.	66
Figure 3.2: Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	70
Figure 3.3: Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.	79
Figure 4.1: Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple ( $Pm-3m$ ) et les points- $k$ de haute symétrie. ( $g_1$ , $g_2$ et $g_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque).	108
Figure 4.2 : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique ( $Pbnm$ ) et les points- $k$ de haute symétrie. ( $g_1$ , $g_2$ et $g_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque).	108
Figure 5.1: Structure de $GeNCa_3$ comme un prototype de la structure antipérovskite cubique simple.	124
Figure 5.2: Energie en fonction de volume pour $GeNCa_3$ , obtenue dans le cadre des deux approximations GGA et LDA.	126
Figure 5.3: Energie en fonction de volume pour $SnNCa_3$ , obtenue dans le cadre des deux approximations GGA et LDA.	127
Figure 5.4: Energie en fonction de volume pour $PbNCa_3$ , obtenue dans le cadre des deux approximations GGA et LDA.	127
Figure 5.5: Equations d'états $P(V)$ , issues des calculs GGA et LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, pour $GeNCa_3$ .	128
Figure 5.6: Equations d'états $P(V)$ , issues des calculs GGA et LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, pour $SnNCa_3$ .	129
Figure 5.7: Equations d'états $P(V)$ , issues des calculs GGA et LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, pour $PbNCa_3$ .	129
Figure 5.8: Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de $GeNCa_3$ calculées à 0 GPa avec GGA et LDA.	131
Figure 5.9: Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de $SnNCa_3$ calculées avec GGA et LDA à 0 GPa.	131
Figure 5.10: Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de $PbNCa_3$ calculées avec GGA et LDA à 0 GPa.	132

Figure 5.11: <i>Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour GeNCa<sub>3</sub>, calculées en employant la GGA.</i>	134
Figure 5.12: <i>Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SnNCa<sub>3</sub>, calculées en employant la GGA.</i>	134
Figure 5.13: <i>Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour PbNCa<sub>3</sub>, calculées en employant la GGA.</i>	135
Figure 5.14: <i>Distribution de Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour GeNCa<sub>3</sub>, calculée par la GGA à 0 GPa.</i>	138
Figure 5.15: <i>Distribution de Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour SnNCa<sub>3</sub>, calculée par la GGA à 0 GPa.</i>	138
Figure 5.16 : <i>Distribution de Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour PbNCa<sub>3</sub>, calculée par la GGA à 0 GPa.</i>	139
Figure 5.17: <i>Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électronique totale (à droite) de GeNCa<sub>3</sub> calculées à 40 GPa avec la GGA, comparées aux résultats obtenus à 0 GPa.</i>	140
Figure 5.18: <i>Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de SnNCa<sub>3</sub> calculées à 40 GPa avec la GGA, comparés aux résultats obtenus à 0 GPa.</i>	140
Figure 5.19: <i>Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électronique totale (à droite) de PbNCa<sub>3</sub> calculées 40 GPa avec la GGA, comparées aux résultats obtenus à 0 GPa.</i>	141
Figure 5.20: <i>Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour GeNCa<sub>3</sub>, calculées par la GGA à 40 GPa.</i>	142
Figure 5.21: <i>Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SnNCa<sub>3</sub>, calculées par la GGA à 40 GPa.</i>	142
Figure 5.22: <i>Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour PbNCa<sub>3</sub>, calculées par la GGA à 40 GPa.</i>	143
Figure 5.23: <i>Distribution de Charges électroniques dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour GeNCa<sub>3</sub>, calculée par la GGA à 40 GPa.</i>	145
Figure 5.24: <i>Distribution de Charges électroniques dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour SnNCa<sub>3</sub>, calculée par la GGA à 40 GPa.</i>	145
Figure 5.25: <i>Distribution de Charges électroniques dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour PbNCa<sub>3</sub>, calculée par la GGA à 40 GPa.</i>	145

Figure 5.26: <i>Variation des constantes élastiques <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math>, <math>C_{44}</math> et <math>C'</math> avec la pression pour <math>GeNCa_3</math>. Les résultats sont obtenus avec la GGA.</i>	156
Figure 5.27: <i>Variation des constantes élastiques <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math>, <math>C_{44}</math> et <math>C'</math> avec la pression pour <math>SnNCa_3</math>. Les résultats sont obtenus avec la GGA.</i>	156
Figure 5.28: <i>Variation des constantes élastiques <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math>, <math>C_{44}</math> et <math>C'</math> avec la pression pour <math>PbNCa_3</math>. Les résultats sont obtenus avec la GGA.</i>	157
Figure 5.29: <i>Graphiques montrant l'évolution des conditions de stabilité mécanique <math>M_1</math>, <math>M_2</math> et <math>M_3</math> en fonction de la pression pour <math>GeNCa_3</math>, obtenus à partir des calculs de type GGA.</i>	158
Figure 5.30: <i>Graphiques montrant l'évolution des conditions de stabilité mécanique <math>M_1</math>, <math>M_2</math> et <math>M_3</math> en fonction de la pression pour <math>SnNCa_3</math>, obtenus à partir des calculs de type GGA.</i>	158
Figure 5.31: <i>Graphiques montrant l'évolution des conditions de stabilité mécanique <math>M_1</math>, <math>M_2</math> et <math>M_3</math> en fonction de la pression pour <math>PbNCa_3</math>.</i>	159
Figure 5.32: <i>Variation du facteur d'anisotropie élastique de Zener <math>A_Z</math> avec la pression pour <math>GeNCa_3</math>, <math>SnNCa_3</math> et <math>PbNCa_3</math>.</i>	160
Figure 5.33: <i>Variation des modules d'élasticité isotropes <math>B</math>, <math>G</math> et <math>E</math> avec la pression pour le cas de <math>GeNCa_3</math>.</i>	161
Figure 5.34: <i>Variation des modules d'élasticité isotropes <math>B</math>, <math>G</math> et <math>E</math> avec la pression pour le cas de <math>SnNCa_3</math>.</i>	161
Figure 5.35: <i>Variation des modules d'élasticité isotropes <math>B</math>, <math>G</math> et <math>E</math> avec la pression pour le cas de <math>PbNCa_3</math>.</i>	162
Figure 5.36: <i>Variation du rapport <math>B/G</math> en pression pour <math>GeNCa_3</math>, <math>SnNCa_3</math> et <math>PbNCa_3</math>, obtenue avec la GGA.</i>	163
Figure 5.37: <i>Rapport de Poisson en fonction de la pression pour <math>GeNCa_3</math>, <math>SnNCa_3</math> et <math>PbNCa_3</math>.</i>	164
Figure 5.38: <i>Evolution de la température de Debye avec la pression pour <math>GeNCa_3</math>, <math>SnNCa_3</math> et <math>PbNCa_3</math>, les résultats sont obtenus en utilisant la GGA.</i>	165
Figure 5.39: <i>Paramètre de réseau de <math>GeNCa_3</math> en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	166
Figure 5.40: <i>Paramètre de réseau de <math>SnNCa_3</math> en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	167
Figure 5.41: <i>Paramètre de réseau de <math>PbNCa_3</math> en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	167
Figure 5.42: <i>Variation du module de compressibilité <math>B</math> de <math>GeNCa_3</math> en fonction de la température à différentes pression ; 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	169

Figure 5.43: <i>Variation du module de compressibilité <math>B</math> de <math>\text{SnNCa}_3</math> en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	169
Figure 5.44: <i>Variation du module de compressibilité <math>B</math> de <math>\text{PbNCa}_3</math> en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	170
Figure 5.45: <i>Variation du coefficient d'expansion thermique de <math>\text{GeNCa}_3</math> en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	171
Figure 5.46: <i>Variation du coefficient d'expansion thermique de <math>\text{SnNCa}_3</math> en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	172
Figure 5.47: <i>Variation du coefficient d'expansion thermique de <math>\text{PbNCa}_3</math> en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	172
Figure 5.48: <i>Changement de la capacité calorifique à volume constante (<math>C_V</math>) de <math>\text{GeNCa}_3</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	173
Figure 5.490: <i>Changement de la capacité calorifique à volume constante (<math>C_V</math>) de <math>\text{PbNCa}_3</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	174
Figure 5.50: <i>Changement de la capacité calorifique à pression constante (<math>C_P</math>) de <math>\text{PbNCa}_3</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	176
Figure 5.51: <i>Variation de la température de Debye de <math>\text{GeNCa}_3</math> avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	178
Figure 5.525: <i>Variation de la température de Debye de <math>\text{SnNCa}_3</math> avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	178
Figure 5.53: <i>Variation de la température de Debye de <math>\text{PbNCa}_3</math> avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	179
Figure 6.1: <i>Energie totale en fonction de volume pour <math>\text{PNCa}_3</math>, obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.</i>	192
Figure 6.2: <i>Energie totale en fonction de volume pour <math>\text{AsNCa}_3</math>, obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.</i>	192
Figure 6.3: <i>Energie totale en fonction de volume pour <math>\text{SbNCa}_3</math>, obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.</i>	193
Figure 6.4: <i>Energie totale en fonction de volume pour <math>\text{BiNCa}_3</math>, obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.</i>	193
Figure 6.5 : <i>Equation d'état <math>P(V)</math> pour <math>\text{PNCa}_3</math>, obtenue à partir des calculs GGA et LDA.</i>	195
Figure 6.6: <i>Equation d'état <math>P(V)</math> pour <math>\text{AsNCa}_3</math>, obtenue à partir des calculs GGA et LDA.</i>	195
Figure 6.7: <i>Equation d'état <math>P(V)</math> pour <math>\text{SbNCa}_3</math>, obtenue à partir des calculs GGA et LDA.</i>	196

Figure 6.8: <i>Equation d'état <math>P(V)</math> pour <math>\text{BiNCa}_3</math>, obtenue à partir des calculs GGA et LDA.</i>	196
Figure 6.9: <i>Structure de bandes électroniques de <math>\text{PNCa}_3</math> calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.</i>	199
Figure 6.10: <i>Structure de bandes électroniques de <math>\text{AsNCa}_3</math> calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.</i>	199
Figure 6.11: <i>Structure de bandes électroniques de <math>\text{SbNCa}_3</math> calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.</i>	200
Figure 6.12: <i>Structure de bandes électroniques de <math>\text{BiNCa}_3</math> calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.</i>	200
Figure 6.13 : <i>Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour <math>\text{PNCa}_3</math>, calculée à 0 GPa en utilisant GGA.</i>	202
Figure 6.14: <i>Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour <math>\text{AsNCa}_3</math>, calculée à 0 GPa en utilisant la GGA.</i>	202
Figure 6.15: <i>Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour <math>\text{SbNCa}_3</math>, calculée à 0 GPa en utilisant la GGA.</i>	203
Figure 6.16: <i>Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour <math>\text{BiNCa}_3</math>, calculée à 0 GPa en utilisant la GGA.</i>	203
Figure 6.17: <i>Densité de charge (en <math>e/\text{Å}^3</math>) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour <math>\text{PNCa}_3</math>.</i>	206
Figure 6.18: <i>Densité de charge (en <math>e/\text{Å}^3</math>) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour <math>\text{AsNCa}_3</math>.</i>	207
Figure 6.19: <i>Densité de charge (en <math>e/\text{Å}^3</math>) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour <math>\text{SbNCa}_3</math>.</i>	207
Figure 6.20: <i>Densité de charge (en <math>e/\text{Å}^3</math>) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour <math>\text{BiNCa}_3</math>.</i>	207
Figure 6.21: <i>Représentation simplifiée des limite de bandes pour le semiconducteur à gap direct <math>\text{SbNCa}_3</math>, comme un prototype des antipérovskites étudiés <math>X^V\text{NCa}_3</math> (le spectre est calculé par GGA).</i>	209
Figure 6.22: <i>Bande interdite de <math>\text{PNCa}_3</math> suivant les directions <math>\Gamma-\Gamma</math>, <math>\Gamma-X</math> et <math>\Gamma-R</math> en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.</i>	211
Figure 6.23: <i>Bande interdite de <math>\text{AsNCa}_3</math> suivant les directions <math>\Gamma-\Gamma</math>, <math>\Gamma-X</math> et <math>\Gamma-R</math> en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.</i>	211
Figure 6.24: <i>Bande interdite de <math>\text{SbNCa}_3</math> suivant les directions <math>\Gamma-\Gamma</math>, <math>\Gamma-X</math> et <math>\Gamma-R</math> en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.</i>	212

Figure 6.25: <i>Bande interdite de BiNCa<sub>3</sub> suivant les directions <math>\Gamma-\Gamma</math>, <math>\Gamma-X</math> et <math>\Gamma-R</math> en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.</i>	212
Figure 6.26: <i>Structure de bandes et densité d'états électroniques pour PNCa<sub>3</sub> calculée à 40 GPa en utilisant GGA.</i>	214
Figure 6.27: <i>Structure de bandes et densité d'états électroniques pour AsNCa<sub>3</sub> calculées à 40 GPa en utilisant GGA.</i>	214
Figure 6.28: <i>Structure de bandes et densité d'états électroniques pour SbNCa<sub>3</sub> calculée à 40 GPa en utilisant GGA.</i>	215
Figure 6.29: <i>Structure de bandes et densité d'états électroniques pour BiNCa<sub>3</sub> calculées à 40 GPa en utilisant GGA.</i>	215
Figure 6.30: <i>Carte de densité de charge (en <math>e/A^3</math>) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour PNCa<sub>3</sub>, calculée à 40 GPa utilisant GGA.</i>	218
Figure 6.31: <i>Carte de densité de charge (en <math>e/A^3</math>) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour AsNCa<sub>3</sub>, calculée à 40 GPa utilisant GGA.</i>	218
Figure 6.32: <i>Carte de densité de charge (en <math>e/A^3</math>) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour SbNCa<sub>3</sub>, calculée à 40 GPa utilisant GGA.</i>	218
Figure 6.33: <i>Carte de densité de charge (en <math>e/A^3</math>) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour BiNCa<sub>3</sub>, calculée à 40 GPa utilisant GGA.</i>	219
Figure 6.34: <i>Constantes élastiques anisotropes <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math>, et constante de cisaillement tétragonal <math>C'</math> de PNCa<sub>3</sub> en fonction de la pression, calculées par la GGA.</i>	225
Figure 6.35: <i>Constantes élastiques anisotropes <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math>, et constante de cisaillement tétragonal <math>C'</math> de AsNCa<sub>3</sub> en fonction de la pression, calculées par la GGA.</i>	226
Figure 6.36: <i>Constantes élastiques anisotropes <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math>, et constante de cisaillement tétragonal <math>C'</math> de SbNCa<sub>3</sub> en fonction de la pression, calculées par la GGA.</i>	226
Figure 6.37: <i>Constantes élastiques anisotropes <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math>, et constante de cisaillement tétragonal <math>C'</math> de BiNCa<sub>3</sub> en fonction de la pression, calculées par la GGA.</i>	227
Figure 6.38: <i>Evolution du paramètre d'anisotropie de Zener <math>A_Z</math> en pression pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculée dans le cadre de la GGA.</i>	228
Figure 6.39: <i>Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour PNCa<sub>3</sub>, calculés avec la GGA.</i>	229
Figure 6.40: <i>Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour AsNCa<sub>3</sub>, calculés avec la GGA.</i>	229
Figure 6.41: <i>Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour SbNCa<sub>3</sub>, calculés avec la GGA.</i>	230

Figure 6.42: Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour $\text{BiNCa}_3$ , calculés avec la GGA.	230
Figure 6.43 : Modules d'élasticité isotropes ( $B$ , $G$ et $E$ ) de $\text{PNCa}_3$ sous pression, calculés par la GGA.	231
Figure 6.44: Modules d'élasticité isotropes ( $B$ , $G$ et $E$ ) de $\text{AsNCa}_3$ sous pression, calculés par la GGA.	232
Figure 6.45: Modules d'élasticité isotropes ( $B$ , $G$ et $E$ ) de $\text{SbNCa}_3$ sous pression, calculés par la GGA.	232
Figure 6.46: Modules d'élasticité isotropes ( $B$ , $G$ et $E$ ) de $\text{BiNCa}_3$ sous pression, calculés par la GGA.	233
Figure 6.47: Rapport de Poisson, $\eta$ , de $\text{PNCa}_3$ , $\text{AsNCa}_3$ , $\text{SbNCa}_3$ et $\text{BiNCa}_3$ en fonction de la pression, les résultats sont calculés en utilisant la GGA.	234
Figure 6.48: Module de compressibilité/module de cisaillement, $B/G$ , en fonction de la pression, pour $\text{PNCa}_3$ , $\text{AsNCa}_3$ , $\text{SbNCa}_3$ et $\text{BiNCa}_3$ . Les résultats sont obtenus avec la GGA.	235
Figure 6.49: Température de Debye en fonction de la pression pour $\text{PNCa}_3$ , $\text{AsNCa}_3$ , $\text{SbNCa}_3$ et $\text{BiNCa}_3$ , calculée avec la GGA.	236
Figure 6.50: Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour $\text{PNCa}_3$ .	237
Figure 6.51: Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour $\text{AsNCa}_3$ .	237
Figure 6.52: Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour $\text{SbNCa}_3$ .	238
Figure 6.53: Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour $\text{BiNCa}_3$ .	238
Figure 6.54: Variation du module de compressibilité $B$ de $\text{PNCa}_3$ en fonction de la température pour différentes pressions.	240
Figure 6.55: Variation du module de compressibilité $B$ de $\text{AsNCa}_3$ en fonction de la température pour différentes pressions.	240
Figure 6.56: Variation du module de compressibilité $B$ de $\text{SbNCa}_3$ en fonction de la température pour différentes pressions.	241
Figure 6.57: Variation du module de compressibilité $B$ de $\text{SbNCa}_3$ en fonction de la température pour différentes pressions.	241

Figure 6.58: <i>Variation du coefficient d'expansion thermique de <math>\text{PNCa}_3</math> en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	242
Figure 6.59: <i>Variation du coefficient d'expansion thermique de <math>\text{AsNCa}_3</math> en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	243
Figure 6.60: <i>Variation du coefficient d'expansion thermique de <math>\text{SbNCa}_3</math> en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	243
Figure 6.61: <i>Variation du coefficient d'expansion thermique de <math>\text{BiNCa}_3</math> en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.</i>	244
Figure 6.62: <i>Changement de la capacité calorifique à volume constante <math>C_V</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{PNCa}_3</math>.</i>	245
Figure 6.63 : <i>Changement de la capacité calorifique à volume constante <math>C_V</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{AsNCa}_3</math>.</i>	245
Figure 6.64: <i>Changement de la capacité calorifique à volume constante <math>C_V</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{SbNCa}_3</math>.</i>	246
Figure 6.65: <i>Changement de la capacité calorifique à volume constante <math>C_V</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{BiNCa}_3</math>.</i>	246
Figure 6.66: <i>Changement de la capacité calorifique à pression constante <math>C_P</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{PNCa}_3</math>.</i>	247
Figure 6.67: <i>Changement de la capacité calorifique à pression constante <math>C_P</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{AsNCa}_3</math>.</i>	248
Figure 6.68: <i>Changement de la capacité calorifique à pression constante <math>C_P</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{SbNCa}_3</math>.</i>	248
Figure 6.69: <i>Changement de la capacité calorifique à pression constante <math>C_P</math> en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{BiNCa}_3</math>.</i>	249
Figure 6.70: <i>Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{PNCa}_3</math>.</i>	250
Figure 6.71: <i>Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{AsNCa}_3</math>.</i>	251
Figure 6.72: <i>Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{SbNCa}_3</math>.</i>	251
Figure 6.73: <i>Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour <math>\text{BiNCa}_3</math>.</i>	252
Figure 7.1: <i>Structure antipérovskite orthorhombique, groupe d'espace <math>\text{Pbnm}</math> : #62.</i>	262

- Figure 7.2: *Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans les deux phases : orthorhombique et cubique pour le composé  $\text{PNCa}_3$ . Les courbes sont obtenues avec la GGA.* 265
- Figure 7.3: *Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans les deux phases : orthorhombique et cubique pour le composé  $\text{AsNCa}_3$ . Les courbes sont obtenues avec la GGA.* 266
- Figure 7.4: *Evolution des paramètres de réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$  avec de la pression pour  $\text{PNCa}_3$ , calculés en employant la GGA ( $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K).* 268
- Figure 7.5: *Evolution des paramètres de réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$  avec de la pression pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculés en employant la GGA ( $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K).* 268
- Figure 7.6: *Volume relative  $V/V_0$  en fonction de la pression pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$ , calculé par GGA ( $V_0$  d'équilibre le volume calculé à 0 GPa et 0 K).* 269
- Figure 7.7: *Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale (à droite) pour  $\text{PNCa}_3$ , calculées dans l'approximation GGA et LDA.* 271
- Figure 7.8: *Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale (à droite) pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculées dans l'approximation GGA et LDA.* 271
- Figure 7.9: *Densités d'états électroniques totales TDOS et partiels PDOS pour  $\text{PNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculées à 0 GPa dans l'approximation GGA.* 272
- Figure 7.10: *Densités d'états électroniques totales TDOS et partiels PDOS pour  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculées à 0 GPa dans l'approximation GGA.* 273
- Figure 7.11: *Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) de  $\text{PNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$ , calculée sur le plan (100) en employant la GGA. Les atomes dont leurs symboles sont écrits en couleur blanche appartiennent originalement au plan (-100) parallèle à (100).* 275
- Figure 7.12: *Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) pour  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$ , calculé sur le plan (100) en employant la GGA. Les atomes dont leurs symboles sont écrits en couleur blanche appartiennent originalement au plan (-100) parallèle à (100).* 276
- Figure 7.13: *Bande interdite suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-Y$  et  $\Gamma-X$  en fonction de la pression, obtenue pour de  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique dans la GGA.* 278
- Figure 7.14: *Bande interdite suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-Y$  et  $\Gamma-X$  en fonction de la pression, obtenue pour de  $\text{PNCa}_3$  en phase orthorhombique dans la GGA.* 278
- Figure 7.15: *Carte de distribution de charges électroniques (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur le plan (100) pour  $\text{PNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.* 280
- Figure 7.16: *Carte de distribution de charges électroniques (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur le plan (100) pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.* 281

Figure 7.17 : Variation du volume en fonction de la température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour $\text{PNCa}_3$ en structure orthorhombique.	289
Figure 7.18: Variation du volume en fonction de la température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour $\text{AsNCa}_3$ en structure orthorhombique.	290
Figure 7.19: Variation du module de compressibilité $B$ de $\text{PNCa}_3$ en structure $\text{Pbnm}$ en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	291
Figure 7.20: Variation du module de compressibilité $B$ de $\text{AsNCa}_3$ en structure $\text{Pbnm}$ en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	292
Figure 7.21: Variation du coefficient d'expansion thermique de $\text{PNCa}_3$ en structure $\text{Pbnm}$ en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	293
Figure 7.22: Variation du coefficient d'expansion thermique de $\text{AsNCa}_3$ en structure $\text{Pbnm}$ en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	293
Figure 7.23: Changement de la capacité calorifique à volume constante $C_V$ de $\text{PNCa}_3$ en phase $\text{Pbnm}$ avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	294
Figure 7.24: Changement de la capacité calorifique à volume constante $C_V$ de $\text{AsNCa}_3$ en phase $\text{Pbnm}$ avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	295
Figure 7.25: Changement de la capacité calorifique à pression constante $C_P$ de $\text{PNCa}_3$ en phase $\text{Pbnm}$ avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	296
Figure 7.26: Changement de la capacité calorifique à pression constante $C_P$ de $\text{AsNCa}_3$ en phase $\text{Pbnm}$ avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	296
Figure 7.27: Variation de la température de Debye de $\text{PNCa}_3$ en structure $\text{Pbnm}$ avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	297
Figure 7.28: Variation de la température de Debye de $\text{PNCa}_3$ en structure $\text{Pbnm}$ avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.	298
Figure D.1: Vitesses d'ondes élastiques suivant les directions [100], [110] et [111] pour les systèmes à symétrie cubique.	237
Figure D.2: Représentation schématique des différents modules d'élasticité isotropes : module de Young $E$ , module de cisaillement $G$ et module de compressibilité $B$ .	363
Figure E.1: Explication de la dépendance en $T^3$ . À une température $T$ , seuls les modes dans la sphère de rayon $k_T$ seront excités.	380

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 5.1: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille  $a$ , la densité et distances interatomiques  $d$ , pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ . 125

Tableau 5.2: Volume d'équilibre  $V_0$ , énergie totale  $E_{\text{tot}}$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , obtenus par lissage des équations d'états  $E(V)$  et  $P(V)$  (les valeurs entre parenthèse) via les équations d'état de Birch et de Birch-Murnaghan. 126

Tableau 5.3: Densités d'états totales (TDOS) et atomiques (PDOS) au niveau de Fermi  $N(E_F)$  (en états/eV/maille) pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , calculées à 0 GPa avec GGA et LDA 133

Tableau 5.4: Charges partielles et totales et charges transférées pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , issues de l'analyse de population de Mulliken. 137

Tableau 5.5: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et atomiques (PDOS)  $N(E_F)$  (en états/eV/maille), calculées pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  à 40 GPa avec GGA et LDA. 143

Tableau 5.6: Effet de la pression sur le transfert de charges inter-atomes pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ ; les résultats sont obtenus à partir des calculs GGA. 144

Tableau 5.7: Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ ,  $C'$  et facteur d'anisotropie de Zener  $A_Z$  pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , calculées en utilisant la GGA et LDA à 0 GPa. 148

Tableau 5.8: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , calculées avec la GGA et LDA. 150

Tableau 5.9: Modules d'élasticité isotropes ;  $B_R$ ,  $B_V$ ,  $B_H$ ,  $G_R$ ,  $G_V$ ,  $G_H$ ,  $E$  et  $\sigma$  pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , calculés à 0 GPa utilisant GGA et LDA. 152

Tableau 5.10: Densité  $\rho$  (en  $\text{g/cm}^3$ ), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $v_l$ ,  $v_t$  et  $v_m$ , en m/s), et température de Debye ( $\theta_D$  en K) pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , calculées à 0 GPa utilisant GGA et LDA. 154

Tableau 5.11: Coefficients de pression de premier ordre  $\alpha$  et de deuxième ordre  $\beta$  (en  $10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ ) ( $\alpha = \partial C_{ij} / \partial P$  et  $\beta = \frac{1}{2} \partial^2 C_{ij} / \partial P^2$ ) de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$  pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , calculées dans le cadre des deux méthodes GGA et LDA. 155

Tableau 5.12: Coefficients de pression de premier ordre  $\alpha$  et de deuxième ordre  $\beta$  ( $10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ ),  $\alpha = \partial X / \partial P$  et  $\beta = \frac{1}{2} \partial^2 X / \partial P^2$ , des modules d'élasticité isotropes  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et de température

de Debye  $\theta_D$  ( $\beta$  en  $10^{-2}$  K/GPa<sup>2</sup>), calculés pour GeNCa<sub>3</sub>, SnNCa<sub>3</sub> et PbNCa<sub>3</sub> avec GGA et LDA. 162

Tableau 5.13: Les dérivées par rapport à la température des modules de compressibilités dB/dt (en  $10^{-2}$  GPa. K<sup>-1</sup>) pour GeNCa<sub>3</sub>, SnNCa<sub>3</sub> et PbNCa<sub>3</sub>, obtenues par lissage des courbes B(T) pour  $T \geq 150$  K à l'aide de l'équation  $B(T) = aT + b$ . 168

Tableau 5.14: Les dérivées par rapport à la température de la température de Debye ;  $d\theta_D/dt$  (en  $10^{-2}$ ) à 0, 10, 20 et 30 GPa pour GeNCa<sub>3</sub>, SnNCa<sub>3</sub> et PbNCa<sub>3</sub> obtenues à partir d'un lissage des courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200$  K par une équation de type  $\theta_D(T) = aT + b$ . 177

Tableau 6.1 : Paramètre de réseau  $a$ , la densité  $\rho$ , et les distances interatomiques  $d$ , pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculés à 0 GPa et 0 K avec la GGA et LDA. 190

Tableau 6.2: Volume d'équilibre  $V_0$ , énergie totale  $E_{tot}$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculés dans l'approximation GGA et LDA par lissage des équation d'états  $E(V)$  et  $P(V)$  (valeurs entre parenthèse) via l'équation d'état de Birch-Murnaghan. 194

Tableau 6.3: Energies des transitions (bandes interdites) suivant les directions de haute symétrie de la 1ZB de PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculées à 0 GPa en employant la GGA et LDA. 198

Tableau 6.4: Résultats de l'analyse de population de Mulliken : charges partielles et totales et charges transférées pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub>, et BiNCa<sub>3</sub>, obtenus avec la GGA et LDA. 205

Tableau 6.5: Masses effectives des électrons et des trous, légères et lourds, calculées dans les approximations GGA et LDA, pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>. 210

Tableau 6.6: Coefficients de pression  $\alpha$  (meV/GPa) et  $\beta$  (en meV/GPa<sup>2</sup>), pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, obtenus dans le cadre de la GGA. 213

Tableau 6.7: Effet de la pression sur le transfert de charges entre les atomes constituant PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculé dans les approximations GGA et LDA. 217

Tableau 6.8: Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  et  $C'$ , et facteur d'anisotropie de Zener  $A_Z$  pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculées à pression nulle avec GGA et LDA. 220

Tableau 6.9: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculées par GGA et LDA. 222

Tableau 6.10: Modules d'élasticité isotropes ( $B_R$ ,  $B_V$ ,  $B_H$ ,  $G_R$ ,  $G_V$ ,  $G_H$ ,  $E$  et  $\eta$ ) pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculés (à 0 GPa) dans le cadre la GGA et LDA. 223

Tableau 6.11 : Vitesses d'ondes élastiques isotropes ; longitudinales  $v_l$ , transversales  $v_t$  et moyennes  $v_m$  (en m/s), et température de Debye  $\theta_D$ , pour PNCa<sub>3</sub>, AsNCa<sub>3</sub>, SbNCa<sub>3</sub> et BiNCa<sub>3</sub>, calculées utilisant GGA et LDA. 224

Tableau 6.12: Coefficients de pression de première ordre  $\alpha$  et de deuxième ordre  $\beta$  (en  $10^{-2}$  GPa $^{-1}$ ) de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$ , obtenues par lissage quadratique des diagrammes  $C_{11}(P)$ ,  $C_{12}(P)$ ,  $C_{44}(P)$  et  $C'(P)$  calculées par GGA et LDA, pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . 227

Tableau 6.13: Coefficients de pression de premier ordre ( $\alpha$ ) et deuxième ordre ( $\beta$  in  $10^{-2}$  GPa $^{-1}$ ) par rapport à la pression des module d'élasticité :  $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\eta$ , le rapport  $B/G$ , et température de Debye  $\theta_D$  pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenues par GGA et LDA. 233

Tableau 6.14: Premières dérivées par rapport à la température des modules de compressibilités ( $\text{dB}/\text{dt}$  en  $10^{-2}$  GPa.  $\text{K}^{-1}$ ) pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenues à partir de lissage des courbes  $B(T)$  pour  $T \geq 150$  K par une équation de type  $B(T) = aT + b$ . 239

Tableau 6.15: Les dérivées par rapport à la température de la  $\theta_D$  ;  $\text{d}\theta_D/\text{dt}$  (en  $10^{-2}$ ) à 0, 10, 20 et 30 GPa pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenues à partir d'un lissage des courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200$  K par une équation de type  $\theta_D(T) = aT + b$ . 250

Tableau 7.1: Structure orthorhombique (SG  $Pbnm$ , # 62), trouvée expérimentalement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  [2]. 262

Tableau 7.2: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ( $Pbnm$ ), calculées avec GGA et LDA. 263

Tableau 7.3: Volume d'équilibre/molécule  $V_0$ , énergie totale/molécule  $E_{\text{tot}}$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ( $Pbnm$ , # 62), calculés dans l'approximation GGA par lissage des diagrammes  $E(V)$  moyennant l'EOS de Birch-Murnaghan. 265

Tableau 7.4: Compressibilités linéaires  $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_c$  et volumique  $\beta_V$  (en unité  $10^{-4}$  GPa $^{-1}$ ), et modules de compressibilité axiales  $B_a$ ,  $B_b$ ,  $B_c$  et globale  $B$  (en unité GPa), calculées avec les deux approximations GGA et LDA, pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $Pbnm$ . 267

Tableau 7.5: Valeurs des importants gaps (en eV) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique à 0 GPa, calculés avec GGA et LDA. 270

Tableau 7.6: Charges partielles et totales, et charges transférées pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculées dans le cadre de GGA et LDA. 274

Tableau 7.7: Coefficients de pression de premier et de deuxième ordre ( $\alpha = \partial E_g / \partial P$  et  $\beta = \frac{1}{2} \partial^2 E_g / \partial P^2$ ) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique, obtenus dans l'approximation GGA. 277

Tableau 7.8: Effet de la pression sur le transfert de charges entre les atomes constituants  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $Pbnm$ , calculé avec GGA et LDA. 279

Tableau 7.9: Constantes élastiques anisotropes,  $C_{ij}$  (en GPa), pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique, calculées à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA. 282

Tableau 7.10: Facteurs d'anisotropie, en compression et en cisaillement, pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique. 283

Tableau 7.11 : Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant les directions [100], [010] and [001], calculées à 0 GPa pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ( $v_{T1}^{[010]} = v_{T1}^{[100]}$ ,  $v_{T1}^{[001]} = v_{T2}^{[100]}$  et  $v_{T2}^{[001]} = v_{T2}^{[010]}$ ). 284

Tableau 7.12: Constantes de déformabilité  $S_{ij}$  (en unité  $10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ ), pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique. 285

Tableau 7.13: Compressibilités linéaires et volumique ( $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_c$  et  $\beta_V$  en unité  $10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ ), calculées à partir des constantes de déformabilité  $S_{ij}$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique. 285

Tableau 7.14: Modules d'élasticité isotropes pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculés à 0GPa utilisant les deux méthodes GGA et LDA. 287

Tableau 7.15: Principaux module de Young  $E_{ii}$  et rapports de Poisson pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombiques. 288

Tableau 7.16: Densité  $\rho$  (en  $\text{Kg/m}^3$ ), vitesses de son longitudinales, transversales et moyennes (en m/s), et température de Debye (en K) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique. 288

Tableau 7.17: Les dérivées par rapport à la température du module de compressibilité,  $\text{dB}/\text{dt}$  (en  $10^{-2} \text{ GPa} \cdot \text{K}^{-1}$ ), pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , obtenues à partir d'un lissage des courbes  $B(T)$  pour  $T \geq 200 \text{ K}$  par une équation de type  $B(T) = aT + b$ . 291

Tableau 7.18: Les dérivées par rapport à la température de la température de Debye ;  $\text{d}\theta_D/\text{dt}$  (en  $10^{-2}$ ) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, obtenues à 0, 10, 20 et 30 GPa par lissage des courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200 \text{ K}$  par une équation de type  $\theta_D(T) = aT + b$ . 298

Tableau D.1: Expressions des vitesses d'ondes élastiques pour les cristaux cubiques suivant les directions [100], [110] et [111]. 357

Tableau D.2: Expressions des vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions [100], [010] et [001] pour les systèmes orthorhombiques. 358

---

# **CHAPITRE 1**

## ***Introduction générale***

---

---

# CHAPITRE 1

## Introduction générale

---

### SOMMAIRE

---

1	Introduction generale	5
1.1	Contexte général	5
1.2	Objectif de la thèse	8
1.3	Structuration de la thèse	9
	Bibliographies	11

---



## 1 Introduction générale

### 1.1 Contexte général

À l'origine, la pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule  $\text{CaTiO}_3$ . Il fut découvert par Gustav Rose en 1938 dans les Montagnes d'Oural, Russie, qui le nomma pérovskite en hommage au minéraliste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$  présentant la même structure [1]. Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale  $\text{ABX}_3$ , où A dénote un cation de taille relativement grande et de charge basse comme les terres rares, les alcalinoterreux ou les métaux alcalins, B est un cation de petite taille, généralement un métal de transition, et X est plus souvent un anion simple comme l'oxygène, l'halogène et l'hydrogène. La famille des pérovskites possède un très haut degré de flexibilité compositionnelle. Dans le cas des pérovskites à base d'oxygène, A peut être occupé par les cations  $M^+$  (Na, K),  $M^{2+}$  (Ca, Sr, Ba) ou  $M^{3+}$  (Fe, La, Gd), et le site B peut être occupé par  $M^{5+}$  (Nb, W),  $M^{4+}$  (Ce, Zr, Ti) ou  $M^{3+}$  (Mn, Fe, Co, Ga).

Par suite aux différentes possibilités de combinaisons chimiques, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques : d'un isolant à grand gap à un ferroélectrique jusqu'au supraconducteur, comme ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurale et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, transition isolant→métal et métal→isolant, changement de structure sous pression et température, propriétés diélectrique et optique,... etc. Ces différentes propriétés, rendent les matériaux pérovskites très utiles dans différentes applications technologiques : dans l'électro-optique, les guides d'ondes, les fréquences laser et les cellules de mémoire de haute capacité [2,3], les cristaux laser (laser-host crystals), les capteurs d'oxygène à haute température, les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor), les matériaux piézoélectriques dans les déclencheurs piézoélectriques,... etc. [4-6]. Les propriétés remarquables des pérovskites et ses diverses applications technologiques font des pérovskites un domaine de recherche vivant, fertile et attirant des chercheurs chimistes et physiciens.

Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions  $\text{A}_3\text{BX}$ , où A et B sont habituellement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...). Ces phases sont appelées les antiperovskites (ou pérovskites-inverses). Dans cette structure, l'atome métallique

A occupe la position de l'anion de la structure idéale de pérovskite, alors que les atomes X occupent les positions octaédriques  $XA_6$  et les atomes B occupent les sommets du cube. Cette situation se présente si les cations A et B sont de tailles relativement proches et le cation A est suffisamment petit. La famille des matériaux antipérovskites présente également différentes possibilités de combinaisons chimiques, comme dans le cas des pérovskites. Par conséquent les composés antipérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques intéressantes, allant des isolants à grand gap comme dans le cas des antipérovskites à base d'oxygène  $A_3BO$  (avec A un alcalino-terreux : Ca, Sr, Ba et B un élément de la colonne IV : Si, Ge, Sn, Pb) aux semiconducteurs comme dans les antipérovskites à base d'azote  $A_3BN$  (avec A : Mg, Ca, Sr, Ba et B élément de la colonne V : P, As, Sb, Bi) aux métaux comme dans le cas de  $A_3BN$  avec A un terre rare ou alcalino-terreux et B élément de la colonne III et IV, aux supraconducteurs comme dans le  $MgCNi_3$ . Les antipérovskites à base de carbone et d'azote présentent aussi des propriétés mécaniques et magnétiques très intéressantes, comme les composés  $MC(Mn, Fe)_3$  avec  $M = Al, Ga, In, Ge$  et les métaux-*d*, et quelques nitrures (exemple :  $GaNMn_3$  et  $SnNFe_3$ ) sont des aimants présentant un comportement ferromagnétique, antiferromagnétique, ou encore un arrangement magnétique plus complexe et subissant un changement de phase magnétique sous l'effet de la température [7-13]. En générale, les matériaux antipérovskites sont très importants du point de vue 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.

En effet, l'étude des antipérovskites est devenue un axe de recherche attirant et croissant au même temps depuis la découverte des propriétés supraconductrices dans le composé  $MgCNi_3$  [14]. Les antipérovskites intermétalliques étroitement liées à  $MgCNi_3$  ont fait l'objet d'intenses investigations à la fois pour la recherche de nouveaux supraconducteurs et pour la meilleure compréhension de l'interaction entre la supraconductivité et le magnétisme. Les antipérovskites à base de bore ont fait l'objet aussi de nombreux travaux de recherche expérimentaux et théoriques pendant les dernières années [15, 17,18-33]. De l'autre côté, les antipérovskites  $A_3BX$  avec A est un des métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr et Ba) ou un métal de terres rares, B sont des éléments de groupe d'orbital *p* et X est un non-métal C, N ou O, ont attiré beaucoup d'attentions des chercheurs physiciens et chimistes [34-51].

Parmi ces derniers matériaux, les antipérovskites à base d'azote  $A_3BN$  avec B représente les éléments de la colonne IV et V du tableau périodique ( $B \equiv Sn, Ge, Pb ; P, As, Sb$  et Bi) et A représente les alcalino-terreux Mg, Ca, Sr et Ba. Ces matériaux possèdent une grande variété de propriétés structurales et électroniques variant d'un matériau à autre selon la

combinaison chimique utilisée. Les composés  $\text{Ca}_3\text{SbN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{BiN}$ ,  $\text{Sr}_3\text{SbN}$ ,  $\text{Sr}_3\text{BiN}$  se cristallisent dans la structure cubique antipérovskite simple et possèdent un comportement électronique semi-conducteur. Les deux systèmes  $\text{Ca}_3\text{PN}$  et  $\text{Ca}_3\text{AsN}$  se comportent comme des isolants et ils sont stables dans les conditions normales de température et de pression dans la structure orthorhombique (groupe spatial  $Pbnm$ ). À haute température ( $T > 1020 \text{ K}$ ),  $\text{Ca}_3\text{PN}$  et  $\text{Ca}_3\text{AsN}$ , subissent un changement de structure vers la structure cubique simple [49, 50] comme la majorité des pérovskites à base d'oxygène. Les composés à base de magnésium  $\text{Mg}_3\text{SbN}$  et  $\text{Mg}_3\text{BiN}$  se cristallisent dans la structure cubique et se comporte également comme des isolants [51]. Les antipérovskites  $\text{Ba}_3\text{SbN}$  et  $\text{Ba}_3\text{BiN}$  adoptent la structure hexagonale (2H) de type  $\text{BaNiO}_3$ , et se comportent comme des semi-conducteurs [55]. Les membres de la famille  $\text{A}_3\text{BN}$  ou  $\text{A} \equiv \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{B} \equiv \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  possèdent une structure cubique et un comportement métallique. En général, les liaisons chimiques dans ces différentes antipérovskites sont caractérisées par un mélange covalente-ionique.

En particulier, les antipérovskites à base de calcium et d'azote,  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{IV}}\text{N}$  ( $\text{B}^{\text{IV}} \equiv \text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{Pb}$ ) et  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{V}}\text{N}$  ( $\text{B}^{\text{V}} \equiv \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  et  $\text{Bi}$ ),  $\text{Ca}_3\text{TlN}$  et  $\text{Ca}_3\text{AuN}$ , présentent des situations électroniques diverses. Etant donné que le calcium et l'azote forment des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{N}^{3-}$ , on peut trouver, dans le même type de structure, diverses situations électroniques. Une première situation il y a un excès d'électrons comme dans le cas de  $\text{AuNCA}_3$  [52], une deuxième situation intermédiaire comme dans le cas des composés  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{V}}\text{N}$  ( $\text{B}^{\text{V}} \equiv \text{P}^{3-}, \text{As}^{3-}, \text{Sb}^{3-}, \text{Bi}^{3-}$ ) [50], qui obéit à la règle de l'octet<sup>1</sup> et une troisième situation où il y a un déficit d'électrons comme dans  $\text{TlNCA}_3$  [43]. Ce changement de situation électronique traduit un changement de propriétés physiques de ces composés comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent :  $\text{AuNCA}_3$  et  $\text{TlNCA}_3$  sont des conducteurs électriques, alors que le groupe des composés  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{V}}\text{N}$  sont des isolants pour  $\text{B}^{\text{V}} \equiv \text{P}^{3-}, \text{As}^{3-}$  et sont des semi-conducteurs dans le cas de  $\text{B}^{\text{V}} \equiv \text{Sb}^{3-}, \text{Bi}^{3-}$ . Les composés  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{IV}}\text{N}$  ( $\text{B}^{\text{IV}} \equiv \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) se distinguent par un déficit d'électrons et un comportement métallique [49, 50].

Les antipérovskites à base d'azote  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{IV}}\text{N}$  ( $\text{B}^{\text{IV}} \equiv \text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{Pb}$ ) et  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{V}}\text{N}$  ( $\text{B}^{\text{V}} \equiv \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  et  $\text{Bi}$ ) ont été élaborés initialement par Chern et ces collègues en 1992 [53]. En utilisant la technique de diffraction des rayons X, ces auteurs ont montré que sous conditions normales,  $\text{Ca}_3\text{GeN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SnN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{PbN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SbN}$  et  $\text{Ca}_3\text{BiN}$  adoptent la structure antipérovskite cubique simple (groupe d'espace  $Pm-3m$  ; #221), tandis que  $\text{PNCA}_3$  et  $\text{AsNCA}_3$  sont stable dans la

<sup>1</sup> La règle de l'octet est une règle chimique simple qui énonce que les atomes avec un numéro atomique  $Z > 4$  tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même configuration électronique qu'un gaz rare. La règle est applicable aux éléments du groupe principal (blocs  $s$  et  $p$  du tableau périodique). Elle est utile en particulier pour des non-métaux tels que le carbone, l'azote, l'oxygène et les halogènes ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

structure orthorhombique (groupe d'espace  $Pbnm$  ; #62) et subissent un changement de structure vers la structure cubique antipérovskite à haute température (1025 K et 1070 K, pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement) [53,54]. La distorsion de la structure de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  résulte de la petite taille des atomes P et As. Les mesures de la résistivité effectuées par Chern et ces collègues ont révélé un comportement conducteur pour les trois matériaux  $\text{Ca}_3\text{GeN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SnN}$  et  $\text{Ca}_3\text{PbN}$ , un comportement semiconducteur dans le cas de  $\text{Ca}_3\text{SbN}$  et  $\text{Ca}_3\text{BiN}$ , tandis que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  se comportent comme des isolants.

De point de vue théorique, peu d'études ont été publiées sur les antipérovskites  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{IV}}\text{N}$  et  $\text{Ca}_3\text{B}^{\text{V}}\text{N}$ . Papaconstantopoulos et Pickett [55] ont étudié les propriétés électroniques à 0 GPa de  $\text{Ca}_3\text{PbN}$  et  $\text{Ca}_3\text{BiN}$  en utilisant la méthode ondes planes augmentées (APW). Leur étude a montré que  $\text{Ca}_3\text{PbN}$  est un conducteur avec une densité d'état au niveau de Fermi égale 3.16 states/eV.cell, et  $\text{Ca}_3\text{BiN}$  est un semiconducteur à gap direct étroit ( $E_g = 0.07$  eV). Le maximum de la bande de valence apparaît en dessus de niveau de Fermi. En se basant sur la méthode des pseudopotentiels, Vasant et ces collaborateurs [56,57] ont étudié la stabilité structurale et les propriétés électroniques de  $\text{Ca}_3\text{PN}$  et  $\text{Ca}_3\text{AsN}$  dans la phase orthorhombique. Leur étude a révélé la stabilité de la structure orthorhombique pour les deux systèmes. Vasant et al, ont calculés les bandes interdites de l'ordre de 1.1 eV (0.60 eV) et 0.87 eV (0.53 eV) pour  $\text{Ca}_3\text{PN}$  ( $\text{Ca}_3\text{AsN}$ ) dans la structure orthorhombique et la structure cubique, respectivement. Cependant, plusieurs propriétés des systèmes  $\text{Ca}_3\text{PbN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{PN}$  et  $\text{Ca}_3\text{AsN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{BiN}$  non pas été encore explorer, telles que les propriétés mécaniques, les liaisons chimiques, les propriétés optiques, les propriétés thermodynamiques, ainsi que l'influence de la contrainte externe, pression et température sur ces différentes propriétés. Certains de ces antipérovskites n'ont pas été étudiés jusqu'à présent :  $\text{Ca}_3\text{GeN}$  et  $\text{Ca}_3\text{SnN}$  et  $\text{Ca}_3\text{SbN}$ .

## 1.2 Objectif de la thèse

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn [58] et Kohn-Sham [59] permettent

d'explorer et modéliser avec des précisions croissantes une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière sans besoin de données expérimentales, i.e., sans paramètres ajustables, a priori des systèmes étudiés. La plus importante caractéristique de la modélisation de premier principe à base de DFT est qu'elle peut explorer le comportement physico-chimique de la matière dans des conditions extrêmes inaccessible à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à prédire de nouveaux matériaux, dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

La simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux de tous types par l'intermédiaire des calculs de structure électroniques est actuellement un domaine de recherche extrêmement actif. La plupart des progrès récents dans ce domaine est due à la réussite de l'approximation de la densité locale (LDA) de la DFT dans la description des systèmes à plusieurs électrons. Une des techniques les plus efficaces pour effectuer des calculs de structure électronique et de l'énergie totale au sein de la DFT est basée sur la description pseudopotentielle de l'interaction électron-ion et l'utilisation du jeu de bases d'ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques. C'est cette méthode, DFT + pseudopotentiels + ondes planes, que nous avons utilisé pour réaliser la présente étude.

L'objectif principale du travail de recherche mené au cours de cette thèse, réalisé au sein du laboratoire "Elaboration de nouveau matériaux et leurs caractérisation", université Ferhat Abbas Sétif, sous la direction du monsieur le Professeur Louail Layachi, est l'étude modélisatrice en utilisant le formalisme des pseudopotentiels et ondes planes basé sur la DFT comme elle est implémentée dans le code CASTEP [60] des propriétés structurales, élastiques, électroniques, les liaisons chimiques et les propriétés thermodynamiques des antiperovskite de calcium à base d'azote  $Ca_3B^{IV}N$  ( $B^{IV} \equiv Ge, Sn \text{ et } Pb$ ) et  $Ca_3B^VN$  ( $B^V \equiv P, As, Sb \text{ et } Bi$ ). Dans cette étude, les différentes propriétés étudiées pour ces matériaux investis ont été examinées sous l'effet de la pression entre 0 et 40 GPa. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 – 1600 K en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS [61].

### 1.3 Structuration de la thèse

La suite du présent manuscrit est devisée en deux parties. La première incluant les chapitres 2,3 et 4, décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Dans le premier chapitre sont présentés les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction

de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Le second chapitre sert à la description des deux approches employées pour résoudre les équations monoélectroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudopotentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau (potentiel externe). Le troisième chapitre rapporte une description approfondie des codes de calcul utilisés dans le présent travail ; le code CASTEP employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des systèmes considérés et le programme GIBBS utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques de nos systèmes.

La deuxième partie de ce manuscrit regroupe les chapitres 5, 6 et 7, qui portent sur la présentation des différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites dans la première partie. Le premier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés  $\text{Ca}_3\text{GeN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SnN}$  et  $\text{Ca}_3\text{PbN}$ . Le deuxième chapitre rapporte les résultats obtenus pour la deuxième famille de matériaux antipérovskites cubiques  $\text{Ca}_3\text{PN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{AsN}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SbN}$  et  $\text{Ca}_3\text{BiN}$ . Le troisième chapitre présente les résultats des propriétés de  $\text{Ca}_3\text{PN}$  et  $\text{Ca}_3\text{AsN}$  en structure orthorhombique.

Ce manuscrit est complété par quatre annexes portant sur des rappels théoriques. L'annexe A expose en bref la méthode de Hartree-Fock utilisée souvent par la communauté chimiste pour résoudre le problème électronique. L'annexe B présente les approximations au-delà de LDA et GGA pour l'énergie d'échange et corrélation, i.e., méta-GGA, les fonctionnelles hybrides et fonctionnelle non-locale ADA et WDA. La troisième annexe (C) rappelle la notion de la masse effective. L'annexe D est consacrée pour rappeler quelques définitions essentielles de l'élasticité linéaire anisotrope et isotrope. L'annexe D décrit le modèle quasi-harmonique de Debye. Enfin, les principaux résultats obtenus de la présente étude sont donnés dans une conclusion générale.

**Bibliographies**

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*. 13 (3) (2010) 385.
- [2] V.E. Henrick, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, 1994.
- [3] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* 51 (7) (1998) 22.
- [4] S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng, *J. Alloy. Compd.* 457 (2008) L12.
- [5] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtoglu, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 035119.
- [6] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, A.T. de Figueiredo, L.P. Santos, E. Longo, J.A. Varela, J.R. Sambrano, C.A. Paskocimas, F.S. De Vicente, A.C. Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 091906.
- [7] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto, *J. Phys.* 49 (1998) 8.
- [8] M. Shirai, Y. Ohata, N. Suzuki, K. Motizuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 250.
- [9] S. Ishida, S. Fujii, A. Sawabe, S. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 282.
- [10] C. Kuhnen, A. Dos Santos, *Solid State Commun.* 85 (1993) 273.
- [11] A.L. Ivanovskii, *Zh. Neorg. Khim.* 41 (4) (1996) 650 (*Russ. J. Inorg. Chem.* 41 (1996) 650).
- [12] A. Dos Santos, C. Kuhnen, *J. Alloys Compd.* 321 (2001) 60.
- [13] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. Solid State* 149 (2007) 1704.
- [14] N. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, *Nature* 411 (2001) 54.
- [15] C. Loison, A. Leite-Jasper, H. Rosner, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 205135.
- [16] A.L. Ivanovskii, A.I. Gusev, G.P. Shveokin, *Quantum Chemistry in Materials Science: Ternary Carbides and Nitrides of Transition Metals and III and V Subgroup Elements*, Ural Division, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 1996 (in Russian).
- [17] T. Shishido, K. Kudou, T. Sasaki, S. Okada, J. Ye, K. Iizumi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, M. Tanaka, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, M. Oku, *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 294.
- [18] H. Takei, T. Shishido, *J. Less-Common Met.* 97 (1984) 223.
- [20] T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 82.
- [22] C. Felser, *J. Alloys Compd.* 87 (1997) 262.

- [23] T. Shishido, J. Ye, K. Kudo, S. Okada, K. Obara, T. Sugawara, M. Oku, K. Wagatsuma, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.* 291 (1999) 52.
- [24] T. Shishido, T. Sasaki, K. Kudou, S. Okada, A. Yoshikawa, J.M. Ko, J. Ye, I. Higashi, M. Oku, H. Horiuchi, T. Fukuda, S. Kohiki, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.* 335 (2002) 191.
- [17] T. Shishido, J. Ye, K. Kudou, S. Okada, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, A. Yoshikawa, M. Tanaka, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Oishi, N. Kamegashira, Y. Kawazoe, S. Kohiki, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.* 375 (2004) 217.
- [25] M. Oku, T. Shishido, M. Arai, K. Wagatsuma, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.* 390 (2005) 202.
- [26] D. Music, Z. Sun, J.M. Schneider, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 052104.
- [27] R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima, Y. Kawazoe, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 12.
- [28] T. Shishido, Y. Ishizawa, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, M. Oku, M. Tanaka, A. Yoshikawa, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, S. Oishi, N. Kamegashira, T. Amano, R. Sahara, V. Kumar, H. Horiuchi, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 375.
- [29] D. Muzic, R. Ahuja, J.M. Schneider, *Phys. Lett. A* 356 (2006) 251.
- [30] T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, R. Sahara, V. Kumar, A. Yoshikawa, M. Tanaka, H. Horiuchi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 379.
- [31] H. Kojima, R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 081901.
- [32] R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 024105.
- [33] R. Schaak, M. Avdeev, W.-L. Lee, G. Lawes, J. Jorgensen, N. Ong, A. Ramirez, R. Cava, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1244.
- [34] A. Widera, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 1805.
- [35] A. Widera, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 77 (1981) 29.
- [36] M. Kirchner, F. Gäbler, W. Schnelle, F.R. Wagner, R. Niewa, *Z. Kristallogr.* 221 (2006) 543.
- [37] T.M. Gesing, K.H. Wachtmann, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* 52 (1997) 176.
- [38] M. Kirchner, W. Schnelle, F.R. Wagner, R. Niewa, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1247.
- [39] J.C. Schuster, *J. Less-Common Met.* 105 (1985) 327.
- [40] H. Haschke, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* 98 (1967) 2157.

- [41] J.-T. Zhao, Z.-C. Dong, J.T. Vaughey, J.E. Ostenson, J.D. Corbett, J. Alloys Compd. 230 (1995) 1.
- [42] F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 397.
- [43] R. Niewa, W. Schnelle, F.R. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 627 (2001) 365.
- [44] A. Velden, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2001) 234.
- [45] R. Türck, Ph.D. Thesis, Universität Stuttgart, Germany, 1996.
- [46] C. Röhr, Z. Kristallogr. 210 (1995) 781.
- [47] B. Huang, J.D. Corbett, Z. Anorg. Allg. Chem. 624 (1998) 1787.
- [48] F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 2292.
- [49] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Goldstone, J. Solid State Chem. 96 (1992) 426.
- [50] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415.
- [51] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, D. Jung, Solid State Commun. 121 (2002) 415.
- [52] J. Jager, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, Angew. Chem. 105 (1993) 738.
- [53] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Goldstone, J. Solid State Chem. 96 (1992) 426.
- [54] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415.
- [55] D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett, Phys. Rev. B 45 (1992) 4008.
- [56] P.R. Vansant, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, and J. L. Martins, Phys. Stat. sol. (b) 198, 87 (1996).
- [57] P.R. Vansant, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, Phys. Rev. B 57 (1998) 7615.
- [58] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [59] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [60] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. 14 (2002) 2717.
- [61] Blanco MA, Francisco E, Luaña V. Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

---

# **PARTIE I**

## **CADRE THEORIQUE DE LA THESE**

*Le formalisme de la Théorie de la  
Fonctionnelle de la Densité (DFT) et  
l'approche des Pseudopotentiels (PP) à  
Ondes Planes (PW)*

---

---

# **CHAPITRE 2**

## ***La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)***

---

---

## CHAPITRE 2

# La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

---

### SOMMAIRE

---

2.1	Equation de Schrödinger	21
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	23
2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
2.3.1	Définitions essentielles	25
2.3.1.1	Notion de la densité électronique	25
2.3.1.2	La densité de paire	26
2.3.1.3	Notion du trou d'échange-corrélation	28
2.3.1.3.1	Trou d'échange de Fermi	30
2.3.1.3.2	Trou de Coulomb	31
2.3.2	Théorème de Thomas-Fermi	31
2.3.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn	33
2.3.3.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	33
2.3.3.1.1	Premier théorème de Hohenberg-Kohn	34
2.3.3.1.2	Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	36
2.3.4	Approche de Kohn-Sham	40
2.3.5	Extension de la DFT aux systèmes à spin polarisé, la SDFT	43
2.3.6	Energie d'échange-corrélation dans la méthode de Kohn-Sham	45
2.3.6.1	La corrélation cinétique-connexion adiabatique	45
2.3.6.2	Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT	48
2.3.6.2.1	Approximation de la densité locale (LDA)	48
2.3.6.2.2	Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA	50
2.3.6.2.3	Approximation du gradient généralisé (GGA)	52
	Bibliographies	57

---

*La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et noyaux en interaction mutuelles. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être adressées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour résoudre ce problème de mécanique quantique. Les calculs de la structure électronique et de l'énergie totale consistent les premiers pas dans la détermination de tous types d'informations que l'on cherche sur les propriétés physico-chimiques d'un tel système.*

*Théoriquement, et d'après le premier postulat de mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide peut être obtenir à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait la résolution directe de l'équation de Schrödinger presque irréalisable dans la majorité des cas. Dirac a énoncé en 1929 ; « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible » [1].*

*Ce premier chapitre sert à la description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité considérée dans notre travail pour résoudre l'équation de Schrödinger. L'ensemble de notions abordés dans ce chapitre ont été inspirée de plusieurs ouvrages de chimie quantique de référence [1-14].*



## 2.1 Equation de Schrödinger

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique ; atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides sont en principe déterminés par sa fonction d'onde  $\Psi$  qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = i\frac{\partial\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

dans laquelle  $\hat{H}$  représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps et  $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)$  représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées (nucléaires  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I, I = 1, \dots, P\}$ , électroniques  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N\}$  et du temps  $t$ ) de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système<sup>1</sup>.

L'équation (2.1) est séparable en deux équations, une pour le temps et une pour l'espace en utilisant

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) = \Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})\Theta(t). \quad (2.2)$$

Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}), \quad (2.3)$$

où  $E$  représente l'énergie totale du système. La fonction d'onde  $\Psi$  doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées électroniques  $\mathbf{r}$  ; la condition requise par le principe d'exclusion de Pauli pour décrire correctement le comportement des électrons. L'opérateur Hamiltonien non relativiste,  $\hat{H}$ , associé à un système à plusieurs corps constitué de  $P$  noyaux (masse  $M_I$  et charge  $Z_I$ ) décrits par les vecteurs de positions  $\mathbf{R}_I$  et de  $N$  électrons (masse  $m$ ) décrits par les vecteurs de positions  $\mathbf{r}_i$ , s'écrit en unité atomique ( $a.u$ ) comme suit :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_I^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{n-n}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{e-e}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{\hat{V}_{n-e}} \quad (2.4)$$

<sup>1</sup> Notons ici que la fonction d'onde  $\Psi$  dépend aussi des coordonnées de spin de tous les électrons 'fermions', et afin de simplifier la notation, on suppose au début que ces dernières sont inclut implicitement dans  $\mathbf{r}$ .

Les termes de ce Hamiltonien représentent respectivement, les opérateurs, énergie cinétique nucléaire et électronique  $T_n$  et  $T_e$ , l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux  $V_{n-n}$ , l'interaction Coulombienne répulsive interélectrons  $V_{e-e}$ , et énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux  $V_{e-n}$ .  $R_{IJ}$ ,  $r_{ij}$  et  $r_{iI}$  sont respectivement les distances inter-noyaux, interélectrons et électron-noyau ;  $R_{IJ} = |\mathbf{R}_{IJ}| = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  et  $r_{iI} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ . Les opérateurs Laplaciens  $\nabla_I^2$  et  $\nabla_i^2$  comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de  $I^{\text{ième}}$  noyau et  $i^{\text{ième}}$  électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger (2.3) avec l'Hamiltonien (2.4) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi toutes les informations que l'on cherche sur notre système. Cependant, ce Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait la résolution analytique de (2.3) avec celui-ci est presque irréalisable sauf dans des cas plus simples tels que ceux des atomes hydrogénoïdes ou les molécules  $H_2^+$ . En effet, plusieurs caractéristiques contribuent à cette difficulté, mais la plus importante est qu'il s'agit d'un système multiéléments à plusieurs corps de  $(3P + 3N + N)$  degrés de liberté ; la nature de l'interaction de Coulomb de deux corps rend l'équation de Schrödinger ci-dessus inséparable. L'objectif ultime 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 multi-corps  $(N + P)$ , cette tâche se fera en trois niveaux principaux:

- (1) En première étape, la 1<sup>ère</sup> approximation adoptée de façon générale afin d'approcher la résolution du problème multi-corps est celle de Born-Oppenheimer. Cette dernière constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique ; elle permet de ramener le problème multi-corps de " $N + P$ " à un problème de " $N$  électrons".
- (2) Le deuxième niveau d'approximation consiste à employer des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer, on parle souvent de l'approximation de Hartree-Fock (décrite dans l'annexe A) ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- (3) En troisième niveau d'approximation, on fait appel à un deuxième type d'approximation pour résoudre les équations résultantes du deuxième niveau. Ces dernières feront l'objet du deuxième chapitre de cette première partie.

## 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [15], visant à simplifier l'équation de Schrödinger (2.3), consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (le plus léger de tous les noyaux, les protons ( $^1\text{H}$ ), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse  $2.10^4$  [3]). Puisque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement, et par conséquent, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, i.e., les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougés suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire [2]. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes.

Avec cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ( $T_n = 0$ ), et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ( $V_{n-n} = \text{Cste}$ ) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. En outre, le terme décrivant le potentiel d'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ( $V_{e-n} = V_{\text{ext}}$ ). L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques ; monoélectronique pour  $T_e$  et  $V_{e-n}$ , et biélectronique pour  $V_{e-e}$ , et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique. Ce Hamiltonien décrit les mouvements des  $N$  électrons dans le champ électrostatique de  $P$  noyaux fixes ( $P$  charges positives fixes),

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.6)$$

n'est que la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux,

$$\Psi_e = \Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}). \quad (2.7)$$

Cette dernière,  $\Psi_e$ , dépend explicitement des coordonnées électroniques ( $3N$  coordonnées spatiale plus  $N$  coordonnées de Spin) et ne dépend que paramétriquement des coordonnées nucléaires. Nous désignons ici par la dépendance paramétrique que, pour des arrangements nucléaires différents,  $\Psi_e$  est une fonction différente des coordonnées électroniques. Les coordonnées nucléaires n'apparaissent pas explicitement dans  $\Psi_e$ , et ainsi c'est le cas de l'énergie électronique,

$$E_e = E_e(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (2.8)$$

L'énergie électronique ressemble les contributions des énergies cinétiques  $T_e$ , énergies potentielles dues à l'interaction interélectrons,  $E_{e-e}$ , et celles dues à l'interaction électron-noyau  $E_{e-n}$  :

$$E_e = T_e + E_{e-e} + E_{n-e}. \quad (2.9)$$

L'énergie totale du système pour les noyaux fixe doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire constante.

$$E_{\text{tot}} = E_e + \sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.10)$$

Les équations (2.5) à (2.10) constituent le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer à l'équation de Schrödinger multi-corps (2.3).

Grâce à cette première approximation, le traitement du problème multi-corps ( $N + P$ ) de départ possédant  $4N + 3P$  degrés de liberté est réduit à celui de  $N$  électrons avec  $4N$  degrés de liberté. Malheureusement, ce dernier reste encore difficile à étudier. La fonction d'onde électronique totale dépend des coordonnées de tous les électrons constituant le système et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées, car les électrons interagissent fortement les uns avec les autres et leurs déplacements sont ainsi corrélés. La difficulté réside toujours dans  $V_{e-e}$ , le terme décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, qu'est contrairement à  $T_e$  et  $V_{e-n}$ , il couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Afin de contourner cette difficulté, nous sommes alors amenés à effectuer une série d'approximations, on passe au deuxième niveau d'approximation. En général, ces approximations ont lieu soit sur les fonctions d'ondes (méthode de Hartree-Fock), soit sur l'Hamiltonien (la théorie de la

fonctionnelle de la densité : DFT). La méthode Hartree-Fock fonctionne bien pour les atomes et les molécules mais elle est moins précise pour le cas du solide. Cette méthode est décrite en bref dans l'annexe A. La DFT est bien adaptée pour le cas des solides. Nous nous limitons à la présentation des fondements de la DFT, la méthode utilisée dans la présente étude.

### **2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à  $N$  corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [22, 23] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [24] d'une part et Kohn et Sham [25] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

#### **2.3.1 Définitions essentielles**

##### **2.3.1.1 Notion de la densité électronique**

Dans un système électronique, le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique et notée souvent  $\rho(\mathbf{r})$ . Elle s'exprime en fonction du carré de la fonction d'onde  $|\Psi|^2$ . Pour un électron 1 à  $\mathbf{r}_1$ , la densité  $\rho(\mathbf{r})$  est définie par

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.11)$$

La densité  $\rho(\mathbf{r})$  détermine la probabilité de trouver n'importe quel des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}_1$ , quel que soit son spin, et quel que soit la position et le spin des  $(N-1)$  autres électrons. L'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans  $d\mathbf{r}_1$ . Mais du fait de l'indiscernabilité des électrons, la densité électronique est  $N$  fois cette probabilité. La densité possède les propriétés importantes suivantes :

- (1) est une fonction non-négative des seules trois variables spatiales, contrairement à la fonction d'onde électronique qui dépend de  $3N$  coordonnées spatiales plus  $N$  coordonnées de spin. Ceci permet de réduire le temps des calculs lors de l'utilisation de la densité au lieu de la fonction d'onde dans les calculs de la structure électronique.

(2) s'annule à l'infini, et s'intègre au nombre total d'électrons:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0, \quad \text{et} \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N \quad (2.12),(2.13)$$

(3) contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique.

La densité  $\rho(r)$  est riche en informations : « *La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires* » (E. Bright Wilson, 1965).

Puisque la densité électronique est définie à partir d'un point de vue de type «particules indépendantes», elle ne suffit pas pour étudier en détail quelques effets importants dus à l'interaction électrostatique interélectrons, telle que les effets d'échange et de corrélation électronique. Pour cela, il faut s'intéresser à une autre quantité appelée la densité de paires.

### 2.3.1.2 La densité de paire

La notion de densité d'électrons, qui fournit une réponse à la question 'quelle est la probabilité de trouver un électron de spin arbitraire dans un élément de volume particulier alors que tous les autres électrons peuvent être n'importe où, peut être étendue à la densité de paires  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ . Cette dernière donne la probabilité de trouver non pas un électron, mais une paire de deux électrons de spins  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  simultanément dans les deux éléments de volume  $d\mathbf{r}_1$  et  $d\mathbf{r}_2$ , tandis que les autres ( $N-2$ ) électrons ont des positions et des spins arbitraires. La densité de paire  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  est définie comme suit :

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N . \quad (2.14)$$

$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  est d'une grande importance car elle contient toutes les informations sur la corrélation électronique. Ainsi la densité de paires est une quantité non-négative. Elle est symétrique dans les coordonnées et normalisée au nombre total de paires non distinctes, i.e.,  $N(N-1)$ . Évidemment, si les électrons étaient identiques, particules classiques qui n'interagissent pas du tout, la probabilité de trouver un électron à un point particulier de coordonnées d'espace et de spin serait complètement indépendante de la position et le spin du deuxième électron. Si nous regardons les électrons comme des points de masse idéalisés sans volume, ceci inclurait, même, la possibilité que les deux électrons sont simultanément dans le

même élément de volume. Dans ce cas, la densité de paire permettrait de réduire à un simple produit des probabilités individuelles, c'est à dire,

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{(N-1)}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) \quad (2.15)$$

Le facteur  $(N-1)/N$  inclut dans (2.15), parce que les particules sont identiques et ne sont pas discernables.  $\rho(\mathbf{x}_1)$  donne la probabilité qu'un des  $N$  électrons se trouve à  $\mathbf{x}_1$ . La probabilité qu'un autre électron soit simultanément à  $\mathbf{x}_2$  est seulement  $(N-1)/N \rho(\mathbf{x}_2)$  par ce que l'électron à  $\mathbf{x}_1$  ne peut pas être au même temps à  $\mathbf{x}_2$  et la probabilité doit être réduite en conséquence. Cependant, les électrons sont des fermions et donc ont une fonction d'onde *antisymétrique*, et en outre, ce sont des *particules chargées* et interagissent entre elles via la répulsion Coulombienne ; ils essaient de rester loin les uns des autres autant que possible. Ces deux propriétés (l'antisymétrie et la charge) influent fortement sur la densité de paires. Afin de montrer les conséquences de l'antisymétrie de la fonction d'onde, nous introduisons le concept de la matrice de densité réduite pour deux électrons, que nous appelons  $\gamma_2$ . Il s'agit d'une simple généralisation de  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ :

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.16)$$

Les deux séries de variables indépendantes et continues,  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$  et  $\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2$ , définissent la valeur de la matrice  $\gamma_2$ . Si maintenant en échangeant les variables  $\mathbf{x}_1$  et  $\mathbf{x}_2$  (ou  $\mathbf{x}'_1$  et  $\mathbf{x}'_2$ ),  $\gamma_2$  changera de signe en raison de l'antisymétrie de la fonction d'onde:

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = -\gamma_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \quad (2.17)$$

Il devrait être évident que les éléments diagonaux de cette matrice (i.e., pour  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1$  et  $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}'_2$ ) nous ramènent à notre densité de paires  $\rho_2$  définie ci-dessous. Si on regarde maintenant la situation particulière que  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$ , qui est la probabilité que deux électrons avec le même spin se trouvent dans le même élément de volume, nous trouvons que

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1). \quad (2.18)$$

Celle-ci peut être vraie uniquement si  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$  [3]. En d'autres termes, ce résultat nous dit que la probabilité de trouver deux électrons avec le même spin au même point dans l'espace est nulle. Ainsi, les électrons de même spin ne se déplacent pas de façon indépendante les uns

des autres. Ce type de corrélation n'est en aucune façon relié à la charge des électrons, mais est une conséquence directe du principe de Pauli. Il s'applique aussi bien aux fermions neutres et ne tient pas si les deux électrons ont un spin différent. Cet effet est connu sous le nom de "l'effet d'échange" ou "la corrélation de Fermi". Ce type de corrélation est inclus dans l'approximation de Hartree-Fock en raison de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

De l'autre part, si nous considérons l'effet de la charge électronique sur la densité de paire. Comme nous le savons très bien, la répulsion électrostatique empêche les électrons de se rapprocher trop les uns des autres. Cet effet est indépendant de spin et souvent s'appelle la *corrélation électronique*. Habituellement pour faire la distinction de la corrélation de Fermi, les effets électrostatiques sont connus sous le nom de *la corrélation de Coulomb*. Ce dernier est complètement négligé dans l'approximation de Hartree (voir Annexe A).

Il est maintenant convenable d'exprimer l'influence de la corrélation de Fermi et de coulomb sur la densité de paires en séparant cette dernière en deux parties ;

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)] \quad (2.19)$$

La fonction  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  est appelée le facteur de corrélation et est traduit le fait que les électrons interagissent entre eux. Le cas  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)=0$  définit un cas complètement décorrélé, i.e., absence d'interaction, et conduit à l'apparition du problème self-interaction non-physique, puisque  $\rho_2$  s'intègre à  $N^2$  paires ;  $\iint \rho_2^{\sigma_1 \neq \sigma_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \iint \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N^2$ , au lieu  $N(N-1)$ .

### 2.3.1.3 Notion du trou d'échange-corrélation

En général, les effets dus aux interactions entre les électrons peuvent être classés en trois catégories. L'effet d'échange, appelé aussi la corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale ; le principe de Pauli dit que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même endroit est nulle,  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$ . La corrélation de Coulomb provient de la charge de l'électron et précisément de la répulsion électrostatique entre les électrons (en  $1/r_{ij}$ ). Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation de Coulomb ne dépend pas de spin. Le troisième effet découle du fait que les fonctions d'ondes sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction self-interaction, qui doit conduire à un comptage du nombre de paires d'électrons. Afin d'inclure avec précision les effets d'échange et de corrélation électroniques, nous allons introduire dans la suite la notion du *trou d'échange et de corrélation* " $h_{XC}$ " qui prend en compte les trois

effets (Fermi, Coulomb et self-interaction). Il sert à traduire la diminution de la densité électronique dans tout l'espace engendrée par la présence d'un électron en un point donné, et il est défini par l'expression :

$$h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2), \quad (2.20)$$

dont  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)/\rho(\mathbf{x}_1)$  est la probabilité de trouver n'importe quel électron à la position 2 sachant qu'il y en a un à la position 1 ; la *probabilité conditionnelle* notée  $P(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1)$ :

$$P(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) = \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)/\rho(\mathbf{x}_1), \quad \text{avec} \quad \int P(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 = N - 1 \quad (2.21), (2.22)$$

Dans la mesure où le trou d'échange-corrélation traduit une diminution de la densité à  $\mathbf{x}_2$ , provoquée par la corrélation, par rapport à la situation de particules indépendantes, il est habituellement négatif, en particulier au voisinage de l'électron référence. En outre,  $h_{XC}$  doit vérifier toujours la règle de sommation suivante :

$$\int h_{XC}(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 = -1 \quad (2.23)$$

Cette équation signifie que la distribution de charge du trou contient exactement un électron.

L'idée de la fonction de trou d'échange-corrélation permet un accès très pictural et intuitif pour une compréhension de la façon dont l'échange et la corrélation de Coulomb affectent la distribution des électrons dans un atome ou une molécule. Dans ce contexte, tout se passe en fait comme si un électron «creusait un fossé» autour de lui afin d'empêcher les autres d'approcher. Maintenant, on servira des nouveaux concepts introduits jusqu'ici, on peut exprimer l'énergie potentielle  $E_{ee}$ , en fonction de  $\mathbf{r}_1$  et  $h_{XC}$ :

$$E_{ee} = \langle \Psi | \sum_i \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.24)$$

En remplaçant  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$  (l'intégrale de (2.20) suivant les spins) dans l'équation (2.24) on obtient:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.25)$$

Le premier terme représente la répulsion interélectronique classique  $J[\rho]$  tandis que le deuxième terme est l'énergie d'interaction entre la densité de charge et la distribution de

charge de son trou d'échange-corrélation ; la contribution non classique  $E_{\text{ncl}}$ . Ceci inclut tous les effets énumérés précédemment. Il devrait être évident, maintenant pourquoi les fonctions de trous sont alors utiles pour discuter les effets d'échange-corrélation. Plus on connaîtra ses caractéristiques, et plus les modèles élaborés s'approcheront de la réalité. Habituellement,  $h_{\text{XC}}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$  se décompose en contribution d'échange  $h_{\text{X}}$  et contribution de corrélation  $h_{\text{C}}$  :

$$h_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = h_{\text{X}}^{\sigma_1 = \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_{\text{C}}^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.26)$$

$h_{\text{X}}^{\sigma_1 = \sigma_2}$  est le trou d'échange, appelé aussi le trou de Fermi ; trou de la densité de probabilité des électrons du au principe de Pauli (l'antisymétrie de  $\Psi$ ), ne s'applique qu'aux électrons de même spin (isospin). Le trou de corrélation  $h_{\text{C}}^{\sigma_1, \sigma_2}$  appelé trou de Coulomb, ne s'applique qu'à des contributions pour les électrons de spin opposés, et c'est le trou résultant de l'interaction électrostatique  $1/r_{12}$ .  $h_{\text{X}}$  est prédominant et peut être obtenu dans la méthode de HF, c'est la raison qui rend la séparation de  $h_{\text{XC}}$  en deux contributions plus pratique, mais il faut noter ici que seulement le trou d'échange-corrélation totale a une signification physique.

### 2.3.1.3.1 Trou d'échange de Fermi

Le trou de Fermi est la conséquence directe du principe de Pauli, l'antisymétrie de la fonction d'onde, et ne s'applique qu'aux électrons de même spin (isospin). Il représente, au voisinage d'un électron de spin  $\sigma$ , la diminution dans la densité électronique de même spin. Il respecte la règle de sommation (l'intégrale sur tout l'espace) :

$$\int h_{\text{X}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r} = -1, \quad (2.27)$$

Cela signifie que c'est le trou d'échange qui permet d'apporter la correction à l'effet self-interaction<sup>2</sup>. En outre, en raison du principe de Pauli qui dit que deux électrons isospin ne peut pas être à la même position dans l'espace, le trou de Fermi doit devenir égal à la densité d'électrons avec ce spin à la position de l'électron de référence pour  $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$  avec un signe moins, de façon à annuler la densité de pair :

$$h_{\text{X}}(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1) = -\rho(\mathbf{r}_1). \quad (2.28)$$

En outre,  $h_{\text{X}}$  est négatif en tout point dans l'espace :

$$h_{\text{X}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) < 0 \quad \forall \quad \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \quad (2.29)$$

<sup>2</sup>L'effet self-interaction résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes et a pour conséquence d'introduire dans l'expression de la répulsion interélectronique de Hartree, des termes d'auto-interaction coulombienne des électrons.

À partir de l'équation (2.20), on peut écrire :

$$h_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2) f_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \quad (2.30)$$

$h_X$  n'est donc pas isotrope autour de  $\mathbf{r}$ .

### 2.3.1.3.2 Trou de Coulomb

Le trou de Coulomb  $h_C$  est dû à la répulsion de charge et ne dépend pas du spin des électrons. À cause de (2.23) et (2.27),  $h_C$  doit vérifier forcément la règle de sommation:

$$\int h_C(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (2.31)$$

Contrairement au trou d'échange qu'est toujours négatif, le trou de corrélation change de signe lorsqu'on s'éloigne des électrons. Il est négatif à proximité des électrons en raison de la répulsion, mais changera de signe une ou plusieurs fois à partir d'une certaine distance afin d'assurer la nullité de l'intégrale. Le trou de corrélation permet de réduire la probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron référence et augmente la probabilité de trouver un électron à une distance plus éloignée de cet électron situé en  $\mathbf{r}_1$ .

## 2.3.2 Théorème de Thomas-Fermi

En réalité, les premières tentatives d'utiliser la densité des électrons plutôt que la fonction d'onde dans les calculs de la structure électronique des systèmes atomiques et moléculaires sont presque aussi vieilles que la mécanique quantique lui-même et sont attribués aux premiers travaux de Thomas [22] et Fermi [23]. Le premier modèle élaboré, proposé indépendamment par Thomas et Fermi (en 1927), est le précurseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Au centre de l'approche adoptée par Thomas et Fermi est un modèle statistique quantique des électrons (la statistique de Fermi-Dirac et le gaz homogène d'électrons  $\rho(\mathbf{r}) = C^{ste}$ ) qui, dans sa formulation originale, ne prend en compte que l'énergie cinétique tout en traitant les contributions électron-noyau et électron-électron de manière tout à fait classique. Ils ont proposé d'exprimer l'énergie électronique totale où les différentes contributions sont prises du gaz homogène d'électrons, pour lequel de bonnes approximations sont connues et l'idée était de construire les mêmes quantités pour le système non homogène. A partir de l'expression de l'énergie cinétique par particule dans un gaz homogène d'électrons, issue de l'expression de l'énergie de Fermi, on trouve l'énergie cinétique d'un nuage électronique :

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{F}} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (2.32)$$

avec  $C_{\text{F}} = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 (= 2.871 \text{ u.a.})$ . Si cette expression de l'énergie cinétique est combinée avec les expressions classiques des énergies d'interaction électron-noyau et électron-électron, on obtient l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie totale du système à  $N$  électrons en interaction :

$$E_{\text{TF}}[\rho] = \underbrace{C_{\text{F}} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}}_{T_{\text{TF}}[\rho]} + \underbrace{\int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{E_{\text{en}}[\rho]} + \underbrace{\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}_{J[\rho]} \quad (2.33)$$

Cependant, cette équation contient une forte approximation sur l'énergie cinétique et néglige complètement les effets d'échange et de corrélation, mais elle représente, en fait, la première formulation de l'énergie totale en terme de fonctionnelle de la densité électronique. La seule inconnue dans l'expression de l'énergie de Thomas et Fermi (2.33), étant la densité et un processus variationnel peut s'appliquer facilement, mais la mauvaise précision des résultats le manque de justification physique. L'utilisation de la fonctionnelle d'énergie cinétique  $T_{\text{TF}}$ , fait que ce modèle n'aura pas de succès ; le principal problème du modèle de Thomas-Fermi est que l'énergie cinétique est mal représentée. Un peu plus tard et dans l'esprit de l'approximation de Thomas-Fermi, Dirac (1930) [27], a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Ce terme de Dirac provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons :

$$E_{\text{X}}[\rho] = -C_{\text{X}} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (2.34)$$

avec  $C_{\text{X}} = 3(3/\pi)^{1/3} / 4 (= 0.739 \text{ u.a.})$ . L'énergie de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) est alors :

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = C_{\text{k}} \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - C_{\text{X}} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

L'expression de l'énergie  $E_{\text{TFD}}[\rho]$  lui manque un terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique. Par exemple, on peut ajouter à l'expression de  $E_{\text{TFD}}[\rho]$  le terme de l'énergie de corrélation proposé par Wigner (1938) [28]:

$$E_{\text{C}}[\rho] = -0.056 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{4/3} / (0.079 + \rho(\mathbf{r})^{1/3}). \quad (2.36)$$

On écrit alors, l'énergie totale dans le formalisme de TFD comme :

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - C_X \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} + E_C[\rho]. \quad (2.37)$$

L'énergie et la densité de l'état fondamentale peuvent être déterminées dans le modèle de Thomas-Fermi, en utilisant le principe variationnel, en minimisant l'énergie  $E_{\text{TFD}}[\rho]$  sous la contrainte de conservation du nombre total d'électrons

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.38)$$

En effet, l'idée de penser au système non homogène comme localement<sup>3</sup> homogène pour le terme d'énergie cinétique est sensible pour les phases condensées, en particulier les métaux simples, elle représente une approximation assez sévère pour les systèmes atomiques et moléculaires. L'énergie totale est pauvre, le profil de densité diverge au voisinage du noyau et ne se dégrade pas exponentiellement à de longues distances, et la structure à l'échelle atomique est absente. L'amélioration au cours de ces caractéristiques exige un meilleur traitement de la fonctionnelle cinétique qui pose un problème particulièrement épineux à l'origine de l'échec de la tentative de Thomas-Fermi. Maintenant nous nous tournons vers les approches plus habituelles dans la DFT moderne, où l'énergie cinétique est traitée pour une meilleure exactitude aux dépens de réintroduire des orbitales d'une-particule.

### 2.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn

Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de  $3N$  coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, Hohenberg et Kohn [24] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la DFT telle qu'elle est admise aujourd'hui.

#### 2.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT appropriée au traitement des solides est développée par Hohenberg-Kohn en 1964 sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe

<sup>3</sup> Il est à noter, ici, que le modèle de Thomas-Fermi, consiste la première introduction de l'approximation de la densité locale que nous allons aborder dans la suite.

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , et à travers lui l'énergie totale, comme fonctionnelle unique de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , une grandeur adoptée comme variable de base de la DFT. La DFT moderne repose sur les deux théorèmes fondus et démontrés par Hohenberg et Kohn, qui s'appliquent à tout système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  et dont l'état fondamental (ground-state : GS) est non-dégénéré. Ces deux théorèmes sont donnés comme suit:

### 2.3.3.1.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante :

*“The external potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  is (to within a constant) a unique functional of  $\rho(\mathbf{r})$ ; since in turn  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  fixes the Hamiltonian, we see that the full many particle ground state is a unique functional of  $\rho(\mathbf{r})$ ”.*

Le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$ . Comme  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  définit à son tour l'Hamiltonien  $\hat{H}$ , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par  $\rho(\mathbf{r})$ .

La démonstration de ce 1<sup>er</sup> théorème est simple. Soit deux potentiels externes  $V_{\text{ext}}$  et  $V'_{\text{ext}}$  différents ( $V_{\text{ext}} \neq V'_{\text{ext}} + \text{Cste}$ ) donnant lieu à la même  $\rho$ ;  $\rho \rightarrow V_{\text{ext}} \rightarrow \hat{H} (= \hat{T} + V_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}}) \rightarrow \Psi$  et  $\rho \rightarrow V'_{\text{ext}} \rightarrow \hat{H}' (= \hat{T} + V'_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}}) \rightarrow \Psi'$ . Les fonctions d'ondes  $\Psi$  et  $\Psi'$  sont supposées pour avoir la même densité de l'état fondamental. Utilisant le principe variationnel de Rayleigh-Ritz's nous avons [2]:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$|\Psi\rangle$  et  $|\Psi'\rangle$  sont utilisées comme fonctions d'essais avec  $\hat{H}$  et  $\hat{H}'$ . La combinaison des deux équations (2.39) et (2.40) conduit à la contradiction suivante :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.41)$$

et par conséquent, notre supposition de départ doit être fautive. Alors, pour un système non dégénéré, il ne peut y avoir deux potentiels externes différents produisant la même densité de

l'état fondamental (à moins qu'ils ne diffèrent que par une constante additive insignifiante). En d'autres termes, la densité de l'état fondamental spécifie de manière unique le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Puisque, on a employé le principe variationnel, cette démonstration ne vaut que pour l'état fondamental.

Le corollaire en résultant de ce premier théorème est que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi l'Hamiltonien du système à une constante près. Elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger électronique. En principe, la résolution de cette dernière avec ce Hamiltonien donne accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes. Par conséquent, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental [9].

Puisque l'énergie totale de l'état fondamental du système multiélectronique est une fonctionnelle de la densité  $\rho_0(\mathbf{r})$ , ces trois composantes  $T$ ,  $E_{\text{ee}}$  et  $E_{\text{en}}$  doivent être aussi des fonctionnelles de  $\rho_0(\mathbf{r})$ . La fonctionnelle de l'énergie électronique de l'état fondamental a pour expression :

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{\text{ne}}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{ee}}[\rho_0]. \quad (2.42)$$

En général, pour une densité  $\rho(\mathbf{r})$  donnée, la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  d'un système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel  $V_{\text{ext}}$  peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho]. \quad (2.43)$$

Les trois termes de  $E[\rho]$  sont séparables en deux groupes, ceux qui dépendent directement du système,  $E_{\text{nl}}[\rho]$ , et ceux qui sont universels dans le sens que leurs formes dépendent uniquement de la densité  $E[\rho]$  et  $E_{\text{ee}}[\rho]$ . On définit la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn  $F_{\text{HK}}[\rho]$  qui regroupe les termes universels :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.44)$$

$F_{\text{HK}}$  est une fonctionnelle universelle<sup>4</sup> de la densité électronique uniquement. Nous réécrivons ainsi, la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.45)$$

<sup>4</sup> universelle : signifie-la même pour tout système d'électrons, ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système [9].

Cependant, l'expression analytique exacte de  $F_{\text{HK}}[\rho]$  est inconnue, de même que celle de ses composantes  $T[\rho]$  et  $E_{\text{ee}}[\rho]$ . On ne sait que :

$$E_{\text{ee}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho], \quad (2.46)$$

dans laquelle  $J[\rho]$  est l'énergie Coulombienne classique (appelée souvent énergie de Hartree et notée parfois  $E_{\text{H}}$ ), et  $E_{\text{ncl}}[\rho]$  représente la contribution non-classique à l'énergie  $E_{\text{ee}}$  et regroupe tous les effets non prises dans  $J[\rho]$  : l'échange, la corrélation de coulomb, et la correction de self-interaction.

### 2.3.3.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le 1<sup>er</sup> théorème de Hohenberg-Kohn dit que la densité de l'état fondamental est, en principe, suffisante pour déterminer toutes les propriétés d'un tel système. Cependant, la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le 2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg-Kohn qui précise la façon dont ce problème devrait être abordé. Le 2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg-Kohn établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  et il s'énonce de la manière suivante:

*« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie  $E[\rho]$  en terme de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Pour chaque  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».*

En conséquence de ce théorème, il est suffisant de connaître la fonctionnelle pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental<sup>5</sup>. De manière explicite, la fonctionnelle  $E[\rho]$  à minimiser sous la contrainte de conservation du nombre total d'électrons.

Ainsi, pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  réalise  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , on a toujours

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (2.47)$$

<sup>5</sup> les états excités, quant à eux, doivent être déterminés par d'autres moyens.

La démonstration de ce 2<sup>ème</sup> théorème est aussi simple. Considérons une densité d'essai  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ .

Selon le 1<sup>er</sup> théorème :  $\tilde{\rho} \rightarrow \tilde{V}_{\text{ext}} \rightarrow \tilde{H} \rightarrow \tilde{\Psi}$ . Si on utilise  $|\tilde{\Psi}\rangle$  comme fonction d'essai avec l'Hamiltonien  $\hat{H}$  et on applique le principe variationnel classique pour  $\tilde{\Psi}$ , on trouve:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= T[\tilde{\rho}] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}] \\ &= E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

et par conséquent  $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$  (qu'est le résultat qu'on cherche).

Cette démonstration est basée sur la supposition que chaque densité d'essai correspond à un potentiel  $\tilde{V}_{\text{ext}}$  ( $\tilde{\rho} \rightarrow \tilde{V}_{\text{ext}}$ ), mais en réalité ce n'est pas toutes  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  avec  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  correspond à un potentiel externe  $\tilde{V}_{\text{ext}}$ . L'ensemble des densités électroniques avec un potentiel correspondant s'appellent les densités V-représentables. Cependant, le principe variationnel établi dans ce 2<sup>ème</sup> théorème n'est viable que pour des densités V-représentables, et n'est originalement démontré que pour ce type de densités. Ceci spécifie un espace de densités possibles à partir desquelles on peut construire des fonctionnelles de densités. Il n'est pas possible de construire des fonctionnelles avec des densités non-V-représentable, ce est-ce qu'on appelle "le problème de V-représentabilité des densités électroniques".

Une façon de manipuler ce problème est d'étendre les fonctionnelles à être définies pour les densités non-V-représentable, de manière à ce que la minimisation puisse continuer. Dans ce sens, Levy [29-31] et Lieb [32-34] ont proposé une reformulation au théorème de Hohenberg-Kohn pour étendre la démonstration aux densités non-V-représentables, en introduisant la condition de N-représentabilité moins sévère que la V-représentabilité. Levy et Lieb (LL) ont défini deux étapes pour la procédure de minimisation commençant par l'expression générale de l'énergie, donnée par le principe variationnel par rapport à la fonction d'onde à N corps  $\Psi$ ;  $E = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ . L'état fondamental peut être obtenu, en principe, en minimisant l'énergie en fonction de toutes les variables dans  $\Psi$ . Cependant, supposons en premier temps que l'on considère l'énergie que pour la classe des fonctions d'onde  $\Psi$  qui ont la même  $\rho(\mathbf{r})$ . Pour toute  $\Psi$ , l'énergie totale s'écrit :

$$E = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

Maintenant si l'on minimise cette énergie sur la classe des fonctions d'onde possédant la même densité  $\rho(\mathbf{r})$ , on peut définir alors une énergie plus basse, unique, pour cette densité

$$\begin{aligned}
 E_{LL}[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \left[ \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right] + \int d\mathbf{r} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \\
 &\equiv F_{LL}[\rho] + \int d\mathbf{r} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}),
 \end{aligned}
 \tag{2.50}$$

où  $F_{HK}[\rho]$  est la fonctionnelle de la densité de Levy-Lieb, et est définie par

$$F_{LL}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle.
 \tag{2.51}$$

Dans cette forme,  $E_{LL}[\rho]$  est évidemment une fonctionnelle de la densité et l'état fondamental s'obtient en minimisant  $F_{LL}[\rho]$ .

La formulation de Levy-Lieb est beaucoup plus qu'une simple reformulation de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{LL}[\rho]$ . Premièrement (2.51) clarifie le sens de la fonctionnelle et fournit un moyen de faire une définition opérationnelle: *le minimum de la somme de l'énergie cinétique  $T$  plus l'énergie potentielle  $E_{ee}$  pour toutes fonctions d'ondes possibles possédant la densité  $\rho(\mathbf{r})$* . La fonctionnelle de Levy-Lieb  $F_{LL}[\rho]$  est définie pour toute densité  $\rho(\mathbf{r})$  dérivée d'une fonction d'onde  $\Psi_N$  pour les  $N$  électrons. C'est ce qu'on appelle "N-représentabilité", tandis que la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho]$  n'est définie que pour des densités V-représentables. Au minimum de l'énergie totale du système dans un potentiel externe donnée,  $F_{LL}[\rho]$  doit être égale à  $F_{HK}[\rho]$ , puisque le minimum est à une densité qui peut être générée par un potentiel externe. En outre, la forme de LL élimine la restriction dans la démonstration originelle de Hohenberg-Kohn pour les états fondamentaux non dégénérés; maintenant on peut faire la recherche dans l'espace de n'importe quel ensemble d'états dégénérés [9].

La formulation de Levy-Lieb permet d'étendre la gamme de définition de la fonctionnelle, tout en remplaçant, la contrainte "V-représentabilité" par celle de "N-représentabilité". Elle conduit à la même densité de l'état fondamental et l'énergie au minimum comme dans l'analyse de Hohenberg-Kohn, et s'applique également pour les états fondamentaux dégénérés, et elle fournit aussi, en principe, une manière pour déterminer la fonctionnelle précise. Une densité N-représentable est définie par:

- calculée à partir d'une fonction d'onde antisymétrique.
- Réalise :  $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$  ;  $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$  ;  $\int |\nabla \rho^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty$ .

En effet, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, le problème électronique était déplacé et la résolution de l'équation de Schrödinger électronique consiste à rechercher la

minimisation de la fonctionnelle  $E[\rho]$  :  $\delta E[\rho]/\delta\rho = 0$  sous la contrainte (2.38). L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de  $E[\rho]$ :  $E_0 = \min_{\rho} E[\rho]$ , et elle peut être calculée en appliquant un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche HF pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ( $\delta E[\varphi]/\delta\varphi = 0$ ), mais appliqué cette fois à la densité électronique :

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.52)$$

La minimisation se fait alors par l'intermédiaire du formalisme de Lagrange, en établissant un Lagrangien avec comme restriction la  $N$ -représentabilité de la densité (la contrainte (2.38)) :

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right], \quad (2.53)$$

où  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange inconnu ( $\mu$  de cette contrainte est le potentiel chimique électronique). L'application du principe variationnel pour minimiser ce Lagrangien conduit à

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left\{ E[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (2.54)$$

et comme la différentielle d'une fonctionnelle  $G$  s'exprime sous la forme

$$\delta G = \int \frac{\delta G}{\delta g(x)} \delta g(x) dx, \quad (2.55)$$

on peut alors réécrire (2.54) comme suit :

$$\int \left[ \delta E[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta\rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.56)$$

qu'est équivalente à l'équation d'Euler

$$\frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.57)$$

$\mu$  doit être ajustée jusqu'à ce que la contrainte (2.38) soit satisfaite. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de  $F_{\text{HK}}[\rho]$ , il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  donné. Tout le problème réside, maintenant, dans la formulation de cette fonctionnelle et plus précisément provient du terme d'énergie cinétique  $T[\rho]$  car son

expression en fonction de la densité électronique n'est pas connue. En effet, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'existence de cette fonctionnelle, mais ils ne donnent plus sa forme et n'offrent aucun guide pratique pour la construction explicite de  $F_{HK}$  et ces composantes. C'est en 1965 que Kohn et Sham [25] ont proposé un formalisme qui permet de contourner la difficulté dans la détermination exacte de  $F_{HK}$ . Le formalisme de Kohn-Sham (KS) a été développé à partir du simple constat que l'énergie cinétique exacte d'un système modèle sans interaction est d'abord facilement calculable, mais surtout constitue une très bonne approximation de l'énergie cinétique exacte.

### 2.3.4 Approche de Kohn-Sham

L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham est de remplacer le système réel de  $N$  électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement. Cette idée de Kohn-Sham repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes. Maintenant, considérons un système d'électrons fictif sans interaction équivalent au système réel existé. Le point de départ est un Hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux ( $V_{ee} = 0$ ) et ne sont soumis qu'au potentiel effectif de Kohn-Sham  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . L'Hamiltonien du système s'écrit alors dans cette approximation comme suit :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i). \quad (2.58)$$

Le potentiel effectif se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à  $\hat{H}_{KS}$ , soit égale à la densité du système réel. Si c'est le cas, les théorèmes de Hohenberg-Kohn s'assurent que l'énergie de l'état fondamental du système fictif est égale à celle du système réel. Comme  $\hat{H}_{KS}$  ne contient pas le terme d'interaction électron-électron, sa fonction d'onde de l'état fondamental se décrit exactement par une fonction d'onde  $\Psi^{KS}$  antisymétrique par rapport à l'échange, donnée par un déterminant de Slater des spinorbitales monoélectroniques  $\varphi_i(\mathbf{r})$  appelées orbitales de Kohn-Sham, exactement comme dans l'approximation HF (voir annexe A). Par analogie avec la méthode de HF, les orbitales moléculaires de ce déterminant s'obtiennent par la résolution de l'équation de Kohn-Sham monoélectronique (pour la simplicité, nous ignorons la possibilité de dépendance de spin<sup>6</sup>):

<sup>6</sup> Cette dernière présenterait, par exemple, dans les systèmes magnétiques ou les systèmes à couche incomplète. Les expressions dépendant du spin, cependant, sont des extensions directes à ce qui précède et seront présentés dans la suite.

$$\hat{H}_{\text{KS}}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}), \quad \text{avec} \quad \hat{H}_{\text{KS}} = -\nabla^2/2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.59),(2.60)$$

$\hat{H}_{\text{KS}}$  est l'opérateur Hamiltonien monoélectronique de Kohn-Sham.

Une fois les orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham sont déterminées, la densité et ainsi que l'énergie cinétique,  $T_s[\rho]$ , peuvent être calculées exactement. Pour les systèmes à couches pleines, ces deux quantités s'expriment en fonction des orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$  comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{et} \quad T_s[\rho] = -\sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.61),(2.62)$$

En écrivant ainsi la fonctionnelle universelle de Kohn-Sham,  $F_{\text{KS}}[\rho]$ , sous la forme :

$$F_{\text{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (2.63)$$

où  $T_s[\rho]$  est l'énergie cinétique du système fictif définie par (2.62). Le deuxième terme est l'énergie électrostatique classique de Hartree,  $E_{\text{H}}$  (noté aussi  $J[\rho]$ ).  $E_{\text{XC}}[\rho]$  est l'énergie d'échange-corrélation incluant la corrélation cinétique,  $T_{\text{C}}[\rho]$ , résultante de la différence entre  $T_s[\rho]$  et  $T[\rho]$ , ainsi que la contribution non-classique de l'énergie,  $E_{\text{ncl}}$ , non prise dans l'énergie de Hartree. L'énergie  $E_{\text{ncl}}$  regroupe tous les effets de correction self-interaction, d'échange et de corrélation de Coulomb, décrits précédemment<sup>7</sup>.

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - E_{\text{H}}[\rho]) = T_{\text{C}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (2.64)$$

Remplaçons  $F_{\text{HK}}[\rho]$  par l'expression de  $F_{\text{KS}}[\rho]$  dans l'équation (2.45), définissant l'énergie  $E[\rho]$ , on trouve finalement la fonctionnelle d'énergie électronique de Kohn-Sham :

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| + E_{\text{XC}}[\rho]. \quad (2.65)$$

Les orbitales de Kohn-Sham s'obtiendront facilement en résolvant les équations de Kohn-Sham à un électron (2.59), mais jusqu'à ce point on ne connaît pas la forme du potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ . Tout ce qu'on sait sur lui est qu'il doit être choisi de sorte qu'il reproduit exactement la densité du système réel. Pour déterminer sa forme, on doit minimiser  $E_{\text{KS}}$ , en

<sup>7</sup> Rappelons ici que la partie d'échange provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde décrivant le système multi-fermions. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui permet de réduire l'énergie Coulombienne du système électronique, c'est cette contribution qu'est appelée énergie d'échange. Cette dernière est exactement connue pour le gaz homogène d'électrons. L'énergie Coulombienne peut être réduite encore si les électrons de spins opposés sont aussi séparés spatialement, et c'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation.

appliquant le principe variationnel de Hohenberg-Kohn présenté dans la section précédente. On peut ici se servir des résultats de la section précédente, de l'équation (2.52) à (2.57) :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left\{ E_{\text{KS}}[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.66)$$

Remplaçons l'expression de  $E_{\text{KS}}[\rho]$  dans cette dernière équation, on obtient

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.67)$$

Le terme  $\delta T_s[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$  se détermine facilement en considérant l'Hamiltonien  $\hat{H}_{\text{KS}}$  (2.60). La fonctionnelle de l'énergie correspondante  $\hat{H}_{\text{KS}}$  est

$$E_{V_{\text{eff}}}[\tilde{\rho}] = T_s[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.68)$$

On connaît que le système réel et le système fictif ont la même énergie de l'état fondamental puisqu'ils partagent la même densité  $\rho$ . Appliquons le principe variationnel à  $E_{V_{\text{eff}}}[\tilde{\rho}]$ , sa dérivée fonctionnelle s'annule pour  $\rho_0$ , et par conséquent on trouve l'équation d'Euler

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{eff}} \quad (2.69)$$

$\mu_{\text{eff}}$ ; le potentiel chimique du système fictif devrait coïncider avec celui du système réel  $\mu$ .

En comparant (2.67) et (2.69), on obtient l'expression suivante pour  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \quad (2.70)$$

Le deuxième et le troisième terme de cette équation représente respectivement, le potentiel de Hartree  $V_{\text{H}}$  et le potentiel d'échange-corrélation  $V_{\text{XC}}$ ;

$$V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad \text{et} \quad V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = \delta E_{\text{xc}}[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.71),(2.72)$$

Comme dans la méthode de Hartree et de HF, le potentiel  $V_{\text{eff}}$  dépend des orbitales de Kohn-Sham, solutions de l'équation (2.59), à travers la densité  $\rho$ . Cette équation se résout de manière autocohérente, en exigeant que la densité utilisée pour construire  $V_{\text{eff}}$  coïncide avec celle obtenue à partir des solutions  $\varphi_i$  via (2.61).

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre de manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham. La DFT dite que si l'on connut la forme de  $E_{XC}[\rho]$  ou celle du potentiel associé  $V_{XC}[\rho]$ , alors la résolution de ce système d'équations de Kohn-Sham sera faisable de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de  $E_{KS}[\rho]$  sera possible. En effet, dans leur approche, Kohn-Sham ont rassemblé toutes les ignorances au sujet du problème électronique dans le terme d'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$ , et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible (en réalité,  $E_{XC}$  est beaucoup plus petite que  $E_{ne}$ ,  $T_S$  et  $E_H$ ; trois énergies qui déterminent de façon générale les propriétés des systèmes électroniques<sup>8</sup>).

Afin de rendre la DFT pratiquement utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans  $E_{XC}$ , comme nous allons montrer dans la suite de ce chapitre après avoir présenté l'extension de la DFT pour les systèmes à spin polarisé.

### 2.3.5 Extension de la DFT aux systèmes à spin polarisé, la SDFT

Pour étendre la théorie de Kohn-Sham aux systèmes à spin polarisé, il est suffisant de considérer que la densité électronique est composée de deux densités de spin indépendantes ;  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ . Chacune de ces densités est construite avec les spinorbitales de Kohn-Sham, qui remplissent les équations self-consistantes de Kohn-Sham

$$\left\{-\nabla^2/2 + V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r})\right\}\varphi_i(\mathbf{r},\sigma) = \varepsilon_i^{\sigma}\varphi_i(\mathbf{r},\sigma), \quad (2.73)$$

où l'indice  $\sigma$  indique la composante de spin ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ),  $\sigma = \pm 1/2$ .  $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ , qui représente une extension pour  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  pour le cas dépendant de spin, s'écrit alors

$$V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}^{\sigma}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}](\mathbf{r}), \quad (2.74)$$

avec  $V_{XC}^{\sigma}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}](\mathbf{r}) = \delta E_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]/\delta\rho(\mathbf{r},\sigma)$ . (2.75)

L'énergie et le potentiel d'échange-corrélation dépendent des densités de spin se construisent à partir des spinorbitales de Kohn-Sham via la formule

---

<sup>8</sup>Bien que  $E_{XC}[\rho]$  est encore une contribution importante depuis que l'énergie de liaison de nombreux systèmes est d'environ la même grandeur que lui, de sorte qu'une description précise de l'échange-corrélation est cruciale pour la prédiction des propriétés de liaison [3].

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_s} |\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2, \quad (2.76)$$

$N_s$  est le nombre de spinorbitales occupées par la projection de spin  $s$ .

En général, les fonctionnelles d'échange-corrélation sont données en terme de la densité totale  $\rho(\mathbf{r})$  et de la magnétisation  $\zeta(\mathbf{r})$ , qui sont définies par

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad \zeta(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.77), (2.78)$$

La densité donnée par les expressions (2.77) et (2.78) entraîne deux différents nombres d'électrons  $N_\uparrow$  et  $N_\downarrow$  de telle sorte que la somme donne le nombre total d'électrons dans le système,  $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ . Notez ici qu'il n'est pas forcément  $N_\uparrow = N_\downarrow$ . En fait, les systèmes magnétiques et ceux à couches incomplètes ont des projections de spin déséquilibrées. Les valeurs de  $N_\sigma$  doivent être déterminées selon les valeurs propres de mono-particules, en exigeant que le plus bas  $N$  à être occupée. Cela définit une énergie de Fermi  $\varepsilon_F$  de telle sorte que les états propres occupés ont  $\varepsilon_i^\sigma < \varepsilon_F$ . Cette approche est connue comme la *théorie fonctionnelle de densité de spin* (SDFT). Dans le cas des systèmes à spin non polarisé  $\rho_\uparrow = \rho_\downarrow$ , la SDFT réduite au simple cas de DFT avec occupation double des orbitales mono-particules. L'énergie de Kohn-Sham dans la SDFT est :

$$E_{\text{KS}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow], \quad (2.79)$$

$$\text{avec} \quad T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \sum_{\sigma=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \langle \varphi_i^\sigma | -\nabla^2/2 | \varphi_i^\sigma \rangle \quad (2.80)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham doit être faite par une procédure itérative de la même façon que pour les équations de Hartree et Hartree-Fock. Comme dans ces méthodes, l'énergie totale ne peut pas être écrite simplement comme somme de valeurs propres  $\varepsilon_i^\sigma$ . Les termes comptés deux fois doivent être soustraits :

$$E_{\text{KS}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \sum_{\sigma=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \varepsilon_i^\sigma - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \left\{ E_{\text{XC}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] - \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{XC}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow](\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\}, \quad (2.81)$$

et une expression similaire pour le cas non polarisé, où la somme sur les composantes de spin est remplacée par un facteur de 2, et les expressions du potentiel d'échange-corrélation à spin polarisé sont remplacées par ceux à spin non polarisé.

### 2.3.6 Energie d'échange-corrélation dans la méthode de Kohn-Sham

#### 2.3.6.1 La corrélation cinétique-connexion adiabatique

Dans l'approche de Kohn-Sham, toutes les ignorances au sujet du problème multiélectronique ont été confinées à la plus petite de toutes les contributions énergétiques,  $E_{XC}[\rho]$ . Cette dernière devient la seule inconnue dans notre problème et est donnée par  $E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]$ , dont  $T_C[\rho]$  est la corrélation d'énergie cinétique et  $E_{ncl}[\rho]$  la contribution non classique à l'énergie. Dans la section (2.3.1.3), on a défini les fonctions de trou d'échange-corrélation  $h_{XC}$  qui contiennent toutes les informations sur les contributions non classiques regroupées dans  $E_{ncl}[\rho]$ . Cette dernière était déjà exprimée en fonction de  $h_{XC}$  (équation (2.25)) ;

$$E_{ncl}[\rho] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1) h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{ij}}, \quad (2.82)$$

où  $h_{XC}$  est défini par l'équation (2.26) ;  $h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ .

Pour une bonne description du système, la corrélation d'énergie cinétique  $T_C$  doit être ajoutée au trou d'échange-corrélation  $h_{XC}$ . Une façon d'aborder le problème de la contribution cinétique à l'énergie de corrélation est d'introduire la notion de connexion adiabatique. L'idée principale est de connecter le système d'électrons sans interaction avec le système réel, en introduisant un paramètre de connexion  $\lambda$  (appelé paramètre de force de couplage) qui multiplie le terme d'interaction électron-électron dans l'Hamiltonien [2]:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + V_{\text{ext}}^\lambda + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N 1/r_{ij}. \quad (2.83)$$

Pour chaque  $\lambda$ , le potentiel externe  $V_{\text{ext}}^\lambda$  est adapté de telles sortes que la densité est toujours égale à la densité du système réel, et ainsi  $\rho$  est indépendante de la valeur de  $\lambda$ . Le cas pour  $\lambda=0$  convie au système fictif sans interaction et  $\lambda=1$  représente le système réel, avec

$$V_{\text{ext}}^{\lambda=1} + \sum_i^N \sum_{i>j}^N 1/r_{ij} = V_{\text{eff}} = \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2)/r_{i2} + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_I^P Z_I/r_{iI}.$$

L'équation (2.83) décrit comment les deux systèmes extrêmes sont-ils connectés par un continuum purement artificiel (système d'électrons qui s'interagissent partiellement). Ce chemin s'appeler la connexion adiabatique [3].

L'énergie  $E_{\lambda=1}$  correspondante au système interactif s'exprime dans le formalisme de la connexion adiabatique de la manière suivante :

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int_0^1 dE_{\lambda} \Rightarrow E_{\lambda=1} = \int_0^1 dE_{\lambda} + E_{\lambda=0} \quad (2.84)$$

où  $dE_{\lambda}$  est la valeur moyenne de l'Hamiltonien correspondant,  $dH_{\lambda}$ , sachant que

$$d\hat{H}_{\lambda} = dV_{\text{ext}}^{\lambda} + d\lambda \sum_i^N \sum_{i>j}^N 1/r_{ij}. \quad (2.85)$$

Ainsi  $dE_{\lambda}$  peut être exprimée en termes de la fonction du trou d'échange-corrélation  $h_{\text{XC}}^{\lambda}$  :

$$dE_{\lambda} = \int \rho(\mathbf{r}) dV_{\text{ext}}^{\lambda} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{\text{XC}}^{\lambda}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.86)$$

En introduisant cette dernière équation dans (2.84), on obtiendra :

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}^{\lambda=1} - V_{\text{ext}}^{\lambda=0}] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \int_0^1 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{\text{XC}}^{\lambda}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\lambda \quad (2.87)$$

On connaît que:

$$E_{\lambda=0} = T_s + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \text{ avec } V_{\text{ext}}^{\lambda=0} = V_{\text{KS}} \text{ et } V_{\text{ext}}^{\lambda=1} = V_{\text{ext}} \quad (2.88)$$

On définit ici  $\bar{h}_{\text{XC}}$  (*coupling-strength integrated exchange-correlation hole*), l'intégrale de  $h_{\text{XC}}$  suivant toutes les valeurs de  $\lambda \in [0;1]$ :

$$\bar{h}_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) = \int_0^1 h_{\text{XC}}^{\lambda}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) d\lambda \quad (2.89)$$

Finalement nous arrivons à écrire l'expression de l'énergie pour le système réel

$$E_{\lambda=1} = T_s + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\bar{h}_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.90)$$

Le dernier terme de (2.90) représente alors l'énergie d'échange-corrélation dans l'approche de Kohn-Sham :

$$E_{\text{XC}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\bar{h}_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.91)$$

L'équation (2.91) inclut en plus de l'échange de Fermi et la corrélation de Coulomb la corrélation cinétique via  $\bar{h}_{XC}$ . Si nous comparons l'équation (2.90) avec son équivalente qui peut être obtenue à partir l'équation (2.25) (définissant l'énergie d'interaction interélectrons  $E_{ee}$  en terme de  $h_{XC}$ ) en ajoutant à cette dernière l'énergie cinétique et la contribution du potentiel externe :

$$E = T + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{KS}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{x}_1;\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (2.92)$$

où  $T$  est l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction et le dernier terme est la contribution non classique à la répulsion électron-électron ( $E_{ncl}$ ), on voit que l'intégration sur  $\lambda$  transfère de manière élégante la différence entre  $T$  et  $T_S$  (i.e.  $T_C$  ; la partie de l'énergie cinétique qui la manque le système de référence sans interaction de Kohn-Sham) au trou exchange-corrélation. En d'autres termes, quand on passe de l'équation (2.92) à l'équation (2.90) on simplifier radicalement l'expression de l'énergie cinétique ( $T$ ) en la réduisant à l'énergie cinétique du système de référence non-interaction ( $T_S$ ). Par conséquent, le prix que nous payons pour ceci est une complication supplémentaire dans le trou d'échange-corrélation provoquée par l'intégration additionnelle sur le paramètre de force de couplage  $\lambda$ , i.e., on remplace par  $h_{XC}$  par  $\bar{h}_{XC}$ . Surtout, cette intégration n'a pas d'effet sur les propriétés formelles du trou d'échange-corrélation  $h_{XC}$ , les règles de sommation, et toutes les conditions s'appliquant à  $h_{XC}$  s'appliquent aussi bien à  $\bar{h}_{XC}$  [3].

Si l'on connut  $\bar{h}_{XC}$ , dans ce cas-là on peut calculer l'énergie  $E_{XC}$ . Malheureusement, la détermination *ab initio* du trou d'échange-corrélation n'est possible que dans des cas triviaux. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation doit donc reposer sur un certain nombre d'approximations. En pratique, on pourra se servir de la sommation (2.31),  $\int \bar{h}_C(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0$ , pour contrôler la qualité de l'approximation utilisée pour l'échange. Le terme de corrélation semble *a priori* beaucoup plus complexe à traiter, à cause de sa topologie à six dimensions (trois coordonnées par électron). Néanmoins, en tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une bonne approximation du trou de corrélation pourra se contenter, dans un premier temps, de reproduire les propriétés de la moyenne sphérique de ce trou, déjà moins complexe. Nous allons parcourir, dans la suite, quelques-unes des voies qui ont été explorées.

### 2.3.6.2 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation  $E_{XC}$ . Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées. La première fonctionnelle propre-DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [2]. La densité d'énergie d'échange-corrélation  $\varepsilon_{XC}$  (énergie/particule) à un point  $\mathbf{r}$  est approchée par une fonction locale de la densité, habituellement celle de l'énergie de gaz uniforme d'électrons. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (*Gradient Generalized Approximation* GGA), et la non-localité de la distribution de charges électroniques, par exemple, l'approximation par densité pondérée (*Weighted density approximation* WDA).

#### 2.3.6.2.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons (HEG)<sup>9</sup>. Son idée principale est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis d'utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec précision. En première approximation, la LDA consiste à considérer la densité  $\rho(\mathbf{r})$  comme étant localement constante et uniforme. L'influence des variations de la densité autour d'un point  $\mathbf{r}$  sur l'échange-corrélation est négligée ; seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle et leurs variations sont négligées. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.93)$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{XC}^{HEG}[\rho]$ . Cette densité d'énergie est

<sup>9</sup> Un gaz homogène d'électrons HEG est un système d'électrons de densité uniforme dans son état fondamental.

pondérée par la probabilité  $\rho(\mathbf{r})$  qu'un électron se trouve à cette position dans l'espace : La densité d'énergie  $\varepsilon_{XC}$ , dans la LDA, est une propriété locale ne dépend que de la valeur locale de  $\rho(\mathbf{r})$  en chaque point  $\mathbf{r}$  dans l'espace. La fonctionnelle  $E_{XC}^{LDA}[\rho]$  peut être décomposée en contribution d'échange  $E_X^{LDA}[\rho]$  et contribution de corrélation  $E_C^{LDA}[\rho]$ , telle que

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho]. \quad (2.94)$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons est donnée, avec précision, par la formule de Dirac [27] :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{et} \quad \varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(\mathbf{r}), \quad (2.95), (2.96)$$

avec  $C_X = -(3/4)\sqrt[3]{3/\pi}$ .  $\varepsilon_X^{LDA}$  peut être exprimée en fonction de la distance interélectrons moyenne,  $r_s$  ; en unité atomique  $r_s = \sqrt[3]{3/(4\pi\rho)}$  :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u.a.} \quad (2.97)$$

La méthode  $X_\alpha$  proposée par Slater [35], peut être considéré comme étant une LDA où l'énergie de corrélation est négligée et la partie d'échange est donnée par :

$$\varepsilon_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_X \rho(\vec{r})^{1/3}, \quad (2.98)$$

Pour  $\alpha = 2/3$ , celle-ci est identique à l'expression de Dirac (2.96). La méthode  $X_\alpha$  originale utilise  $\alpha = 1$ , mais une valeur de 3/4 a été montré pour donner un meilleur accord et de bons résultats pour les systèmes atomiques et les moléculaires.

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [36], Vosko et al (1980) [37], et Perdew et Zunger (1981) [38], etc. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [39]. Dans l'approximation de Perdew et Zunger, la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issue de calculs Monte-Carlo quantiques effectués par Ceperley et Alder. Perdew et Zunger ont paramétré la

fonctionnelle de corrélation de Ceperley et Alder pour le gaz d'électrons à spin polarisé (P) et à spin non-polarisé (U).

$$\varepsilon_c^{\text{PZ}}[\rho] = \begin{cases} A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s, & r_s \leq 1, \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s), & r_s > 1. \end{cases} \quad (2.99)$$

Pour  $r_s \leq 1$ , l'expression ci-dessus provient de l'approximation de phase aléatoire (RPA), et a été calculé par Gell-Mann et Brueckner (1957) [40]. Elle est valide dans la limite des systèmes électroniques plus denses, et fixe les valeurs des coefficients principaux:  $A^U = 0.0311$ ,  $B^U = -0.048$ . Les coefficients restants ont été ajustés sur les résultats de Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder :  $C^U = 0.002$  et  $D^U = -0.0116$ . A basse densité ( $r_s > 1$ ), Perdew et Zunger ont utilisé l'approche de Padé ajustée aux résultats de Ceperly et Alder, où ils ont obtenu les valeurs numériques  $\gamma^U = -0.1423$ ,  $\beta_1^U = 1.0529$  et  $\beta_2^U = 0.3334$ , pour le gaz non-polarisé.

### 2.3.6.2.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA

L'extension de la LDA aux systèmes à spin polarisé (systèmes magnétiques et ceux à couches incomplètes) est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), qui consiste essentiellement à remplacer la densité d'énergie d'échange-corrélation par une expression à spin polarisé

$$E_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int (\rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r})) \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{h}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \mathbf{dr} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})] \mathbf{dr}, \quad (2.100)$$

$$\text{avec } \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} C_{\text{X}} \rho^{1/3} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}], \quad (2.101)$$

et  $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow) / (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)$  représente la polarisation de spin. La pratique commune dans LSDA est d'interpoler entre  $\varepsilon_{\text{XC}}$  entièrement polarisées ( $\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{P}}$ ) et  $\varepsilon_{\text{XC}}$  non polarisées ( $\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{U}}$ ), en utilisant une fonction d'interpolation,  $f(\zeta)$ , dépendant de la densité de magnétisation  $\zeta$  :

$$\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{HEG}}[\rho, \zeta] = f(\zeta) \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{U}}[\rho] + [1 - f(\zeta)] \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{P}}[\rho]. \quad (2.102)$$

Une expression appropriée pour  $f(\zeta)$ , a été proposée par von-Barth et Hedin [36] :

$$f^{\text{vBH}}(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}. \quad (2.103)$$

Une formule plus réaliste pour la corrélation, basée sur l'approximation de phase aléatoire (RPA), a été proposée par Vosko et al [37] :

$$\varepsilon_c^{\text{VWN}}[\rho, \zeta] = \varepsilon_c^{\text{U}}[\rho] + [f(\zeta)/f''(0)][1 - \zeta^4] \varepsilon_c^{\text{A}}[\rho] + f(\zeta) \zeta^4 (\varepsilon_c^{\text{P}}[\rho] - \varepsilon_c^{\text{U}}[\rho]), \quad (2.104)$$

où  $\varepsilon_c^{\text{U}}$  et  $\varepsilon_c^{\text{P}}$  sont respectivement, les densités d'énergies du gaz d'électrons uniforme non polarisé et entièrement polarisé.  $\varepsilon_c^{\text{A}}$  a la même expression que les précédentes, mais des coefficients d'ajustement différents.

Perdew et Zunger ont trouvé les valeurs numériques suivantes pour les coefficients de (I.150) pour le cas de spin polarisé :  $A^{\text{P}} = 0.01555$ ,  $B^{\text{P}} = -0.0269$ ,  $C^{\text{P}} = 0.0007$  et  $D^{\text{P}} = -0.0048$  pour  $r_s \leq 1$ , et  $\gamma^{\text{P}} = -0.0843$ ,  $\beta_1^{\text{P}} = 1.3981$  et  $\beta_2^{\text{P}} = 0.2611$  pour  $r_s > 1$  [3].

### 2.3.6.2.2.1 Succès et limitations de la LDA

La LDA et son extension pour les systèmes à polarisation de spin, LSDA, sont des approximations très réussies pour de nombreux systèmes, en particulier ceux possédant une densité électronique tout à fait uniforme, comme les métaux en volume (bulk metals), et aussi pour les systèmes avec des densités moins uniformes comme les molécules et les solides. C'est surtout une méthode exacte pour le traitement des gaz d'électrons uniformes, avec des densités d'énergie déterminées par la méthode de Monte-Carlo quantique (QMC). La LDA s'est révélée aussi appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique. L'expérience a montré que cette approximation donne des énergies d'ionisation des atomes, des énergies de dissociation des molécules et des énergies de cohésion, avec une précision typiquement de 10–20%. En générale, elle donne des longueurs de liaisons et des géométries pour les molécules avec une précision étonnante de ~1%. Pour le cas des solides, une bonne description des systèmes métalliques est assurée par la LDA, avec sous-estimation de leurs paramètres de réseau de 2%, de leurs énergies de cohésion de 25%. Les géométries des systèmes possédants des liaisons fortes sont bonnes au sein de la LDA, elle reproduit avec quelques pour cent près les valeurs expérimentales des longueurs de liaisons, angles de liaison, et fréquences de vibration. Les constantes élastiques et les fréquences de phonons sont également bien reproduites, même si la LDA montre une légère tendance à les sous-estimer. Les propriétés diélectriques comme les constantes diélectriques et les coefficients piézoélectriques sont surestimés d'environ 10%. Pour les systèmes faiblement liés, les longueurs des liaisons sont trop courtes. Les interactions de dispersion sont mal

reproduites. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience, l'écart étant souvent inférieur à 5 % [40].

Néanmoins, les conditions d'homogénéité des densités de charge électroniques sont difficiles à satisfaire par les solides non métalliques, expliquant ainsi les quelques limites manifestées la LDA pour ce type de systèmes. L'utilisation de la LDA dans les calculs des structures de bandes des semi-conducteurs et des isolants a révélé une forte sous-estimation, de 40 ~ 50%, des largeurs de bandes interdites. Ce problème est remédié avec l'utilisation de la méthode GW de Hedin [41] (développée sur la base de la théorie des perturbations) qui reproduit approximativement les gaps expérimentaux. Une autre difficulté rencontrée par la LDA est dans la description des systèmes fortement corrélés, tels que les oxydes de métaux de transition (NiO, CoO, FeO,  $V_2O_3$ ...), manifestant de fortes corrélations intrasites entre leurs bandes  $d$  (ou  $f$ ) [42]. Elle a échoué de reproduire l'ouverture du gap d'énergie au niveau de Fermi, induite par la corrélation, dans ce type de matériaux. Ce défaut est surmonté par l'introduction d'une correction en termes d'interaction intrasite  $U$  de Hubbard apportée à cette approximation et donnant lieu à la version LDA+ $U$  [43].

Pour remédier aux défauts cités ci-dessus de la LDA, différentes approximations tenants compte des principales limites<sup>10</sup> de la LDA ont été construites. D'un point de vue théorique, une prise en compte de la non-homogénéité des densités de charge a nécessité alors un recours à des approches allant au-delà de la LDA. La première approche développée dans le but d'améliorer la LDA fut l'approximation généralisée étendue (*Generalized Expanded Approximation*, GEA) [44]. Même si cette dernière a échoué dans la description de l'ensemble des solides, elle a constitué néanmoins une bonne base de travail à de nombreux travaux ultérieurs (modèle du potentiel optimisé, OPM) [45–49]. En plus, les deux approximations non-locales, l'ADA (*Average Density Approximation*, 1976) et la WDA (*Weighted Density Approximation*, 1977) développées par la suite par Gunnarsson *et al* [13,50] dans un but d'une introduction des non-localités.

### 2.3.6.2.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La première étape logique au-delà de la LDA était la suggestion d'utiliser non seulement les informations sur la densité de charge,  $\rho$ , à un point particulier  $\mathbf{r}$ , mais également de

---

<sup>10</sup> Les principales limites de la LDA peuvent être résumées dans les quatre points suivantes : (i) l'inhomogénéité des densités n'est pas prise en compte (ii) l'auto-interaction présentée dans le terme d'énergie de Hartree n'est pas complètement annulée par le terme échange-corrélation de la LDA (iii) les effets non locaux de l'échange-corrélation ne sont pas inclus, et (iv) les forts effets locaux de la corrélation ne peuvent pas être reproduit en raison du traitement de la fonctionnelle de corrélation.

compléter la densité avec des informations sur son gradient,  $\nabla\rho$ , afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité exacte<sup>11</sup>. En d'autres termes, on interprète l'approximation de densité locale comme étant le premier terme d'un développement en série de Taylor de la densité uniforme (avec  $\sigma$  et  $\sigma'$  indiquent le spin  $\alpha$  et  $\beta$ ) [9] :

$$\int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\mathbf{r} + \dots \quad (2.105)$$

Cette forme de fonctionnelle que l'on appelle l'Approximation du Gradient Etendue (GEA) est valable pour les systèmes dont la densité n'est pas uniforme, mais varie très lentement. Elle fut à l'origine proposée par Kohn-Sham [25], puis mise en œuvre par Herman et *al* [44], et autres. La GEA aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA, mais en réalité, la mise en œuvre de cette approximation a abouti souvent à des résultats moins bons que ceux rapportés par la LDA. La raison de cet échec est que le trou d'échange-corrélation associé à une telle fonctionnelle de la forme (2.105) a perdu beaucoup de propriétés qui ont fait le trou LDA physiquement significatif. Le développement a fait perdre toute signification physique au trou d'échange-corrélation : les règles de sommation des trous d'échange-corrélation n'étaient plus vérifiées (les conditions (2.23) (2.27) et (2.31) ne sont plus vérifiées) et le trou d'échange n'est pas limité pour être négatif pour tout paire  $(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$  (la condition de négativité des trous d'échange (2.29) n'est pas satisfaite ; le trou d'échange pouvait devenir positif) [3]. Ces problèmes ont été contournés, d'une part en mettant à zéro tous les termes issus de la GEA qui ne permettait pas au trou d'échange de rester partout négatif, et en d'autre part en imposant aux trous d'échange-corrélation le respect des règles de sommation. Les fonctionnelles qui en résultent sont dites ; approximations du gradient généralisé (GGA, *Generalized Gradient Approximations*).

De façon générale, la fonctionnelle GGA d'échange-corrélation, s'exprime comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\sigma, \nabla\rho_{\sigma'})d\mathbf{r} . \quad (2.106)$$

Comme nous le verrons par la suite, elles existent plusieurs suggestions pour la dépendance explicite de la fonction  $f$  sur les densités ainsi que leurs gradients. Comme dans la LDA, l'échange et la corrélation GGA sont traités séparément

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho], \quad (2.107)$$

<sup>11</sup> En fait, la plupart des corrections et des fonctionnelles apportées aujourd'hui à l'échange-corrélation sont nées de l'idée consistant alors à tenir compte des variations locales de la densité à travers son gradient.

et les approximations pour les deux termes sont recherchées individuellement. La partie d'échange de la GGA est celui qui a reçu plus d'attentions, contrairement à la LDA. De manière générale, on écrit l'énergie d'échange GGA sous la forme :

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \text{avec} \quad s_{\sigma}(\mathbf{r}) = |\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})| / \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}). \quad (2.108), (2.109)$$

$F(s_{\sigma})$  est une fonction du gradient réduit  $s_{\sigma}$  de densité de spin  $\sigma$ .  $s_{\sigma}(\mathbf{r})$  peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité. Il assume de grandes valeurs non seulement pour des grands gradients, mais également dans des régions de petites densités telles que les queues exponentielles loin des noyaux. De même, les petites valeurs de  $s_{\sigma}$  se produisent pour de petits gradients, typiques pour les régions de liaison, mais aussi pour les régions de grande densité. Le gaz homogène d'électrons est caractérisé par  $s_{\sigma} = 0$  [3].

Il en existe deux classes principales pour la fonction  $F(s_{\sigma})$ . La première est basée sur une fonctionnelle d'échange GGA développée par Becke en 1988 (B88) [51], dans laquelle

$$F^{B88}(s_{\sigma}) = \beta s_{\sigma}^2 / (1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}) \quad (2.110)$$

$\beta$  un paramètre empirique déterminé par ajustement via la méthode des moindres carrés aux énergies d'échange, obtenues à partir de calculs de type Hartree-Fock, des atomes de gaz rares,  $\beta = 0.0042$  u.a. La fonctionnelle B88 sert la base de nombreuses autres fonctionnelles, y compris la fonctionnelle FT97 proposée par Filatov et Thiel [52], l'échange de la PW91 de Perdew [53], et les fonctionnelles CAM(A) et la CAM(B) développées par Handy et ses collaborateurs [54]. La seconde classe de fonctionnelles d'échange GGA utilise pour  $F(s_{\sigma})$  une fonction rationnelle du gradient réduit de densité. Les plus connus sont les premières fonctionnelles de Becke (B86) [55] et Perdew (P86) [56], la fonctionnelle LG proposée par Lacks et Gordon [57], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [58].

Les fonctionnelles de corrélation GGA ont des formes analytiques encore plus compliquées et la physique sur laquelle elles se reposent n'est pas très évidente. Parmi les plus populaires on cite comme exemples la partie corrélation de la fonctionnelle de Perdew P86 [55]. Les paramètres qui composent l'expression analytique ont été ajustés pour reproduire exactement l'énergie de corrélation de l'atome de Néon. Celles de Perdew-Wang (PW91) [53] et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [58]. Ces dernières sont basées sur les propriétés exactes sans l'aide des paramètres empiriques. La plus populaire des fonctionnelles de corrélation est celle de Lee-Yang-Parr (LYP) [59], elle a la particularité de ne pas être fondée sur le modèle

de gaz uniforme d'électrons et elle découle de l'expression de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium calculée avec la fonction d'onde corrélée de Colle et Salvetti [60].

En principe, chaque fonctionnelle d'échange pourrait être combinée avec n'importe quelle des fonctionnelles de corrélation, mais seulement quelques combinaisons sont actuellement en cours d'utilisation. La partie d'échange est presque exclusivement choisie d'être la fonctionnelle de Becke qui est soit combiné avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew (P86) ou celle de Lee-Yang-Parr (LYP), notées BP86 et BLYP. Parfois la fonctionnelle de corrélation PW91 est utilisée aussi, correspondant à 'BPW91'.

Comme un exemple de fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [58], celui utilisée dans la présente thèse, est :

$$E_X^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{\text{LDA}}[\rho] F_X(s) d\mathbf{r}, \quad (2.111)$$

$$\text{avec } F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa}, \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad \text{et } k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho} \quad (2.112)$$

$$\kappa = 0.804 \quad \text{et } b = 0.21951.$$

La fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_C^{\text{PBE}} = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_C^{\text{LDA}} + H(r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.113)$$

$$\text{où } H(r_s, t) = \gamma \log \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right), \quad (2.114)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp(-\varepsilon_C^{\text{LDA}} / \gamma) - 1 \right]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho} \quad \text{et } k_s = \sqrt{4k_F/\pi}, \quad (2.115)$$

$$\gamma = 0.031090690869 \quad \text{et } \beta = 0.066724550.$$

Les différents paramètres apparaissant dans les équations ci-dessus ne sont pas ajustés à partir des valeurs expérimentales, mais ils sont déterminés à partir de diverses conditions. Exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz homogène d'électrons doit être retrouvé. Aussi, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par Perdew et *al.* [58].

En général, les approches GGA introduisant semi-localement les non-homogénéités de la densité, à travers un développement de l'énergie de l'échange-corrélation en série de

puissance de la densité et de ses gradients, ont amélioré les résultats de la LDA pour les cas atomiques et moléculaires, leur succès dans le cas des solides est sensiblement dépendant de la nature des systèmes traités et des propriétés recherchées. Pour les systèmes métalliques à base d'éléments métaux de transitions TMs, les fonctionnelles GGA a offert une meilleure description de leurs propriétés à l'état fondamental que la LDA. Les énergies cohésives de ces TMs calculées par la GGA sont meilleures que celles obtenues par la LDA. Le traitement des solides semi-conducteurs et des isolants sur la base d'une application de la GGA a révélé une sous-estimation des valeurs de leurs gaps d'énergie presque de même ordre que la LDA. Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite. D'autres approximations, au-delà de la LDA et la GGA, pour l'énergie d'échange-corrélation ; les approximations méta-GGA, les fonctionnelles hybrides ainsi que les fonctionnelles non locales WDA et ADA, sont présentées en bref dans l'annexe B.

**Bibliographies**

- [1] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [2] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006).
- [3] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).
- [4] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids (Cambridge University Press, New York, USA 2003).
- [5] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry (John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England 1999).
- [6] David B. Cook, Handbook of Computational Chemistry (Oxford University Press Inc. New York 1998).
- [7] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [8] A.B.P. Lever, Comprehensive Coordination Chemistry Volume 2: Fundamentals: Physical Methods, Theoretical Analysis, and Case Studies (Elsevier, Canada 2003).
- [9] Richard M. Martin, Electronic structure Basic Theory and Practical Methods (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, UK 2004).
- [10] H. Eschrig, Fundaments of density functional theory (teubner 1996).
- [11] Attila Szabo and Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Mcgraw-Hill, New York, USA 1989).
- [12] W. Hergert, A. Ernst, and M. Dane (Eds.), Computational Materials Science from Basic Principles to Material Properties (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2004).
- [13] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem (Springer-Verlag, Berlin, Germany 1990).
- [14] M. C. Payne M. P. Teter and D. C. Allan T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Modern Physics. 64 (1992) 4.
- [15] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84 (1927) 457.
- [16] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [17] J. C. Slater, Phys. Rev. 32 (1928) 339.
- [18] V. Fock. Z. Phys., 61 (1930) 126.
- [19] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A 201 (1950) 125.

- [20] J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 10 (1976) 1.
- [21] C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [22] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [23] E. Fermi. *Z. Phys.* 48: i 3 (1928).
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [25] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [26] K. Burke, J.P. Perdew, M. Levy. *Phys. Rev. A* 53 (1996) 2915.
- [27] P.A.M. DIRAC, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [28] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678.
- [29] M. Levy. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 76:, (1979) 6062
- [30] M. Levy, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 1200.
- [31] M. Levy and J. P. Perdew. In *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, Plenum, New York, 1985, p. II.
- [32] E. Lieb, in *Physics as Natural Philosophy*. edited by A. Shimony and H. Feshbach, MIT Press. Cambridge, 1982, p. 11.
- [33] E. Lieb, "Density functionals for coulomb systems." *Int. J. Quant. Chem.* 24:243. 1983.
- [34] E. Lieb, in *Density Functional Methods in Physics*. Edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia. Plenum. New York. 1985. p. 31.
- [35] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [36] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [37] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [38] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [39] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [40] M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106 (1957) 364.
- [41] L. Hedin, *Phys. Rev.* 139, A796 (1965).
- [42] R. N. Schmid, E. Engel and R. M. Dreizler, in *Application of Implicit Density Functional Theory to 3d Transition Metals Monoxides Dimension*, edited by H. Rollnik and J. von Neumann (NIC series, Vol. 9, 2002) p. 213-223.
- [43] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [44] F. Herman, J. P. van Dyke and I. B. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 807.
- [45] E. Engel and S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2800.
- [47] E. Engel and S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [48] E. Engel and S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 10498.
- [49] E. Engel and R.M. Dreizler, *J. Comp. Chem.* 20 (1999) 31.

- [50] E. K. U. Gross, in DFT-I & II & TDDFT-I & II (International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 2000).
- [51] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 1988.
- [52] M. Filatov and W. Thiel, Mol. Phys. 91 (1997) 847
- [53] J.P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, P. Ziesche et H. Eschrig (éd.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [54] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy. J. Chem. Phys. 109 (1998) 6264.
- [55] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 84 (1986) 4524.
- [56] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33 (1986) 8822.
- [57] D. J. Lacks et R. G. Gordon, Phys. Rev. A, 47 (1993) 4681.
- [58] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [59] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [60] R. Colle et O. Salvetti, Theor. Chim. Acta, 37 (1975) 329.
- [61] S. Kurth, M. A. L. Marques and E. K. U. Gross, in Electronic Structure: Density Functional Theory (Freie Universität, Berlin, 2003).

---

# **CHAPITRE 3**

## ***Approches d'Ondes Planes et Pseudopotentiels***

---

---

# CHAPITRE 3

## L'approche d'Ondes Planes et Pseudopotentiels

---

### SOMMAIRE

---

3.1	Methodes de resolution des equations de kohn-sham	65
3.1.1	Équations de Kohn-Sham à résoudre	65
3.1.2	Les principales implémentations de la DFT	65
3.1.3	La base des fonctions d'ondes	66
3.1.4	Le champ self-consistent dans la DFT	68
3.2	Les méthodes employées dans la présente thèse	70
3.2.1	L'approche d'ondes planes	70
3.2.1.1	Symétrie cristalline et théorème de Bloch	71
3.2.1.1.1	Les systèmes périodiques	71
3.2.1.1.2	Théorème de Bloch	71
3.2.1.2	Développement des $\phi_j^{(k)}(\mathbf{r})$ sur la base d'ondes planes	72
3.2.1.3	Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes	74
3.2.1.4	Echantillonnage de la zone de Brillouin	75
3.2.2	L'approche des pseudopotentiels (PP)	77
3.2.2.1	Pourquoi les pseudopotentiels	78
3.2.2.2	Concept des pseudopotentiels	78
3.2.2.3	Théorie des pseudopotentiels	80
3.2.2.4	Construction et génération d'un pseudopotentiel <i>ab initio</i>	82
3.2.2.5	Les pseudopotentiels à normes conservées	83
3.2.2.6	Génération d'un pseudopotentiel <i>ab-initio</i>	85
3.2.2.7	Corrections non linéaires de cœur (NLCC)	86
3.2.2.8	La forme séparable d'un pseudopotentiel atomique	88
3.2.2.8.1	La forme séparable de Kleinman-Bylander	88
3.2.2.8.2	La forme séparable généralisée	89
3.2.2.9	Pseudopotentiels ultradoux (US-PP)	90
	Bibliographies	96

---

*En effet, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'un deuxième type d'approximation qui est d'ordre "technique" lié à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT), et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution de ces équations ; il s'agit principalement du choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états monoélectroniques de Kohn-Sham et du choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux où d'ions, c.-à-d., le potentiel externe. Les bases de fonctions d'ondes sont répertoriées dans trois types : (1) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals "LCAO"), (2) ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves "LAPW") et (3) ondes planes (plane waves "PW"). De l'autre côté, on pourra citer trois formes du potentiel : le modèle de jellium, la méthode des pseudopotentiels et les méthodes tous électrons. Dans ce deuxième chapitre on ne s'intéresse qu'à la description des deux approches implémentées dans notre code de calcul "CASTEP" : les ondes planes et pseudopotentiels.*



### 3.1 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

#### 3.1.1 Équations de Kohn-Sham à résoudre

Dans le formalisme de la DFT de Kohn-Sham, nous sommes en face d'un problème mathématique de résoudre l'équation aux valeurs propres

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

où la densité  $\rho(\mathbf{r})$  est définie en fonction des orbitales de Kohn-Sham,  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , par

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.2)$$

$N$  est le nombre d'électrons, et  $f_i$  sont les nombres d'occupations correspondant aux états propres à un électron [1]. Le potentiel externe représentant l'interaction électrons-noyau

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^P Z_I / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|. \quad (3.3)$$

Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{\text{XC}}$  est défini par l'une des expressions vues dans le 2<sup>ème</sup> chapitre (GGA, LDA,...). Le potentiel de Hartree  $V_{\text{H}}$  est donné par l'intégrale de la densité :

$$V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \quad (3.4)$$

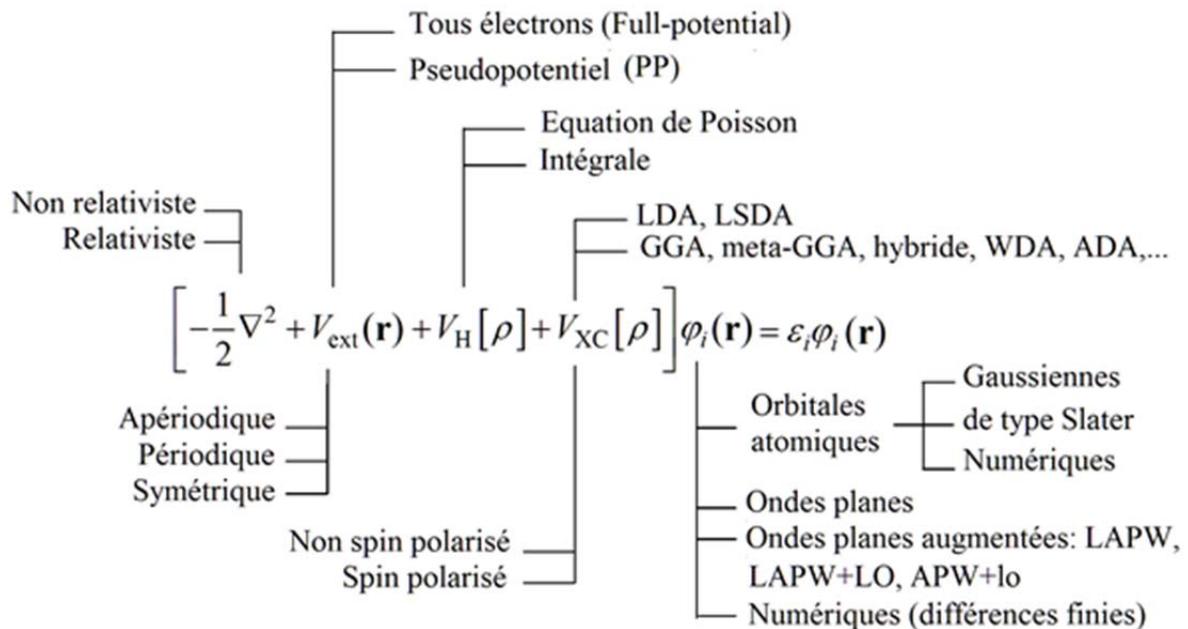
À ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham (3.1) nécessite deux choix importants :

- 1) la manière de traiter l'interaction électron-noyau ;
- 2) trouver un moyen mathématique pour représenter les orbitales mono-particules.

#### 3.1.2 Les principales implémentations de la DFT

Les principaux choix existants dans le cadre de la DFT pour les différents termes de (3.1) ; l'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, et ainsi que la base de projection des  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , pour tous types de calcul (sur molécules, solides ou surfaces) sont schématisés sur la figure 3.1. Les choix d'implémentation se font afin de minimiser le coût des calculs en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus. Dans la sélection des caractéristiques d'implémentation, on doit retenir les principes généraux suivants :

- (i) Dans le cas des éléments légers, l'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste, tandis qu'une formulation relativiste améliore significativement les calculs sur les systèmes comportant des éléments lourds, tels que les terres rares.
- (ii) Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie pour les  $\varphi_i(\mathbf{r})$ .
- (iii) Les bases de type *orbitale localisée* ou *orbitales atomiques* (i.e.: numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes aperiodiques (molécules). Les bases d'*ondes planes* sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).
- (iv) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. Par exemple, une base d'*ondes planes* pure n'a de signification qu'avec l'utilisation d'un *pseudopotentiel*, ainsi qu'une base d'*ondes planes augmentées* (APW) est typiquement utilisée dans un traitement *tous électrons* (AE), en appliquant les conditions aux limites périodiques.



**Figure 3.1:** Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT.

### 3.1.3 La base des fonctions d'ondes

L'idée commune à l'ensemble des techniques basées sur la DFT, proposées pour les solides, y compris la méthode pseudopotentiel à ondes planes, est de n'est pas résoudre de façon directe l'équation (3.1), mais d'écrire préalablement les orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$  dans une base

finie de fonctions  $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ . Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être écrites sous forme d'une combinaison linéaire de ces orbitales de base :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

où  $\phi_\alpha(\mathbf{r})$  sont les fonctions de base, et les  $c_{i\alpha}$  sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde  $i$ .  $M$  représente le nombre de fonctions de base. Etant donné un choix de base, les coefficients  $c_{i\alpha}$  sont les seules variables dans le problème, et comme l'énergie totale dans la DFT est variationnelle, la résolution des équations self-consistantes de Kohn-Sham permet de déterminer les  $c_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui la minimise. Afin d'éliminer la fonctionnelle inconnue  $T_S[\rho]$ , l'énergie totale peut être écrite, en utilisant les valeurs propres à une particule, comme suivant [2] :

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right]. \quad (3.6)$$

La détermination des coefficients  $c_{i\alpha}$  et la densité de charge autocohérente, dans les calculs de la DFT, s'effectuent de manière séparée et hiérarchique (Figure 3.3). Les coefficients  $c_{i\alpha}$  résolvant l'équation (3.1) pour une densité de charges fixe peuvent être déterminés de façon itérative à l'aide des techniques matricielles standards. L'équation (3.1) devient un problème aux valeurs propres linéaire généralisé [2]. En notation matricielle, on écrit :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0, \quad (3.7)$$

avec  $\mathbf{H}$ ; la matrice hamiltonienne et  $\mathbf{S}$ ; la matrice de recouvrement, de rang égal à  $M$ . Les  $\mathbf{c}_i$  sont des vecteurs contenant les  $M$  coefficients  $c_{i\alpha}$ , pour chaque orbitale  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Pour les solides, les équations aux valeurs propres (3.7) doivent être résolues pour chaque point- $\mathbf{k}$  dans la zone Brillouin irréductible (ZBI). Il s'agit d'un problème de détermination des valeurs et des fonctions propre,  $\varepsilon_i$  et  $\phi_\alpha$ , qu'est faisable moyennant l'algèbre linéaire. Les  $c_{i\alpha}$  optimisés vont correspondre à la solution autocohérente exacte seulement si les orbitales Kohn-Sham occupées peuvent être décrites comme combinaisons linéaires des fonctions de base. Dans le cas pour lequel elles ne peuvent être exprimées exactement en termes de fonctions de base, une solution approximative optimale (i.e. celui qui donne l'énergie totale minimale) sera trouvée. La pertinence de la base employée peut être évaluée par estimation de la différence entre l'énergie totale calculée utilisant les orbitales de (3.5) et l'énergie Kohn-Sham réelle.

L'efficacité, le biais, la simplicité et la complétude sont les termes courants utilisés dans la discussion des avantages des techniques de structure électronique. Ces quatre termes font référence, respectivement, au nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre un niveau donné de convergence, la capacité d'une base à "favoriser" une certaine région de l'espace plus que d'autres (exemple, une plus grande flexibilité près du noyau que dans les espaces interstitiels), la difficulté relative d'estimation des éléments de matrice et si la base peut être améliorée arbitrairement par l'ajout de fonctions complémentaires du même type. Les jeux d'ondes planes sont connus pour être inefficaces dans les conditions décrites avant pour une grande partie des solides. Cependant, ce n'est pas forcément un défaut puisque cela reflète uniquement le fait qu'elles ne sont pas biaisées. De plus, les ondes planes forment une base simple et complète. Il est possible de gagner en précision en augmentant la dimension de la base, et la convergence des calculs peut être contrôlée en modifiant le "cutoff" des ondes planes. Ainsi, en raison de sa simplicité, cette base permet une implémentation des codes d'ondes planes relativement aisée, et un calcul rapide des éléments des matrices de nombreux opérateurs. Le fait que les fonctions d'onde développées en ondes planes peuvent être parfaitement transposées de l'espace réciproque à l'espace réel en utilisant les transformées de Fourier rapides (FFT), signifie que de nombreux opérateurs peuvent être diagonalisés. En particulier, il est intéressant de noter que les opérateurs d'énergie et de moment cinétiques sont diagonaux dans l'espace réciproque et l'opération sur les potentiels locaux est diagonale dans l'espace réel.

### 3.1.4 Le champ self-consistent dans la DFT

La procédure habituelle de résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham est décrite sur la figure 3.2. Le point de départ d'un calcul SCF est une structure, ou généralement des positions atomiques d'une cellule donnée. Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule la densité de charge par un calcul atomique qui n'est rien d'autre que la résolution autocohérente de l'équation de Schrödinger ou de Dirac pour l'atome isolé. Compte tenu des positions atomiques dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal  $\rho_{in}$ , qui devienne le point de départ du cycle d'autocohérence. Par exemple, pour les systèmes moléculaires ou les solides  $\rho_{in} = \sum_{at} \rho^{at} = \sum_n \rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ , avec  $\mathbf{R}_n$  et  $\rho_n$ , la position et la densité atomique du noyau  $n$ . Ensuite, à partir de  $\rho_{in}$  on calcule le potentiel de Kohn-Sham, leurs différentes composantes se calculent séparément. Le potentiel externe est typiquement la somme des potentiels nucléaires

centrés aux positions atomiques,  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ . Le potentiel de Hartree peut être calculé soit par intégration directe de la densité (équation 3.4), ou par résolution de l'équation de Poisson ( $\nabla^2 V_H = -4\pi\rho$ ). Cette dernière est communément utilisée pour les solides, tandis que le calcul direct de l'intégrale (3.4) est souvent employé si les fonctions de base utilisées sont de type gaussien [1]. Le potentiel d'échange-corrélation est défini par la dérivée par rapport à la densité de l'énergie d'échange-corrélation, donnée par une des approximations vues dans le chapitre précédent.

Maintenant et puisque nous avons le potentiel de Kohn-Sham, on peut résoudre les équations (3.1). Une fois les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs et les vecteurs propres sont déterminés par diagonalisation de la matrice (3.7). Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les  $\varphi_i$  de Kohn-Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité  $\rho_{\text{out}}$  utilisant (3.2). On compare ensuite  $\rho_{\text{out}}$  et  $\rho_{\text{in}}$ , si elles sont différentes, on détermine une nouvelle  $\rho_{\text{in}}$  en mélangeant  $\rho_{\text{out}}$  et  $\rho_{\text{in}}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'exécuter ce mélange est de calculer

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \rho_{\text{out}}^i, \quad (3.8)$$

dans laquelle l'exposant  $i$  indique le rang de l'itération et  $\alpha$  est le paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence ( $0 < \alpha \leq 1$ ). Le calcul se converge quand ( $\rho_{\text{out}} = \rho_{\text{in}}$ ). La convergence devient plus rapide que la taille des cellules unitaires augmente, en particulier pour les systèmes métalliques et/ou magnétiques. Afin d'accélérer la convergence, un effort considérable a été consacré pour élaborer des techniques de mélange plus sophistiquées. La plus commune de celles-ci est la méthode Broyden [3]. Ainsi, la densité obtenue à la convergence correspond à l'énergie de l'état fondamental du système. Une fois le calcul est terminé, plusieurs observables peuvent être évalués dont le plus important est l'énergie totale. De cette quantité, on peut obtenir, par exemple, les géométries d'équilibre, les courbes de dispersion des phonons, etc. La formule simplifiée de l'énergie, donnée par l'équation (3.6), est celle implémentée dans la plupart des codes DFT.

Lors de l'exécution des optimisations de la géométrie ou la dynamique nucléaire, il faut ajouter à l'énergie totale l'énergie d'interaction nucléaire ;  $E_{\text{nn}} = \sum_{I,J} (Z_I Z_J / R_{IJ})$ . Cependant, le calcul de la somme sur tous les atomes est assez simple pour les systèmes finis, mais non trivial pour les systèmes étendus. Il y a, cependant, une technique due à Ewald qui nous permet de surmonter cette difficulté et d'évaluer  $E_{\text{nn}}$  (voir la référence [1] pour plus de détails).

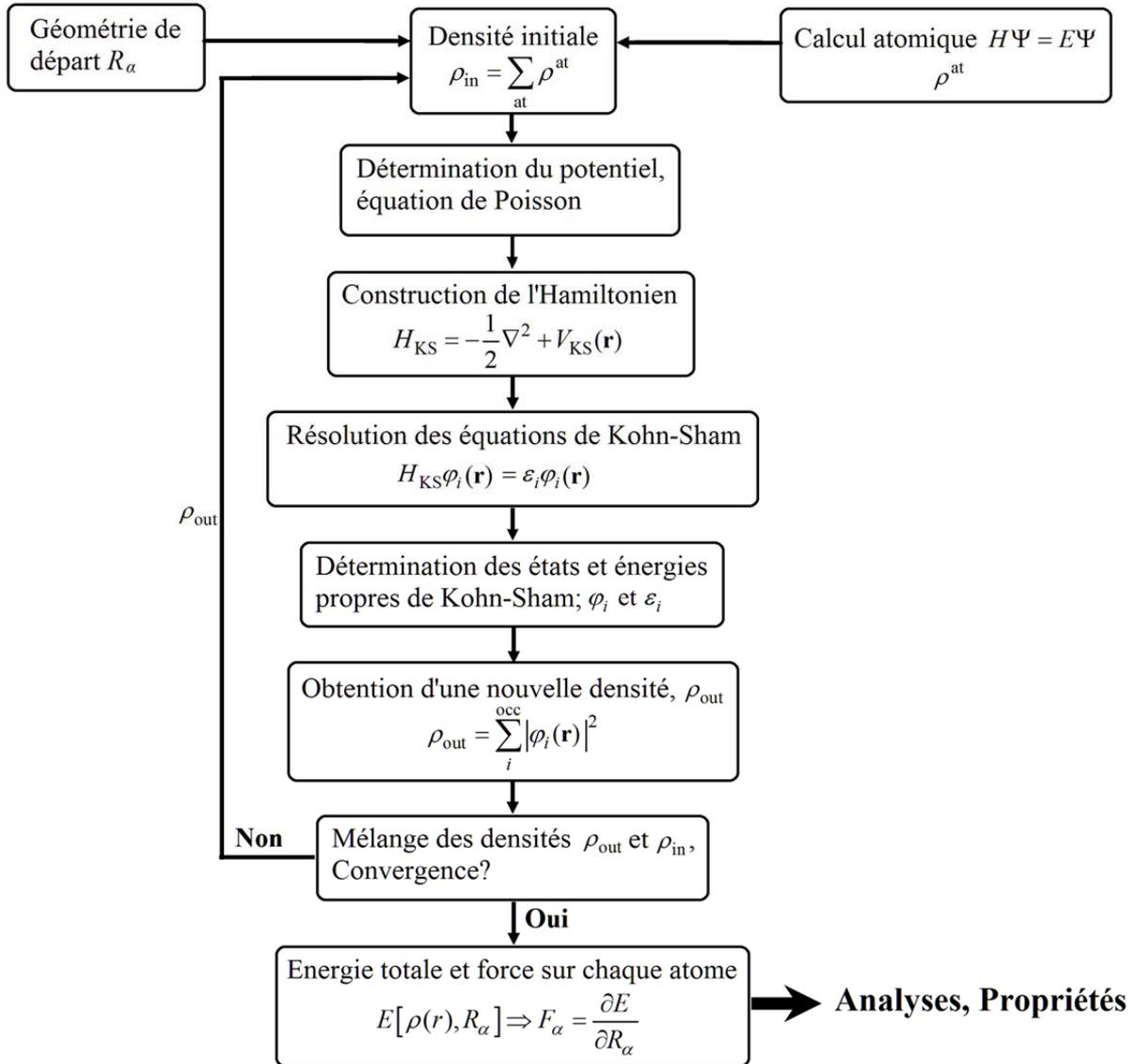


Figure 3.2: Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

### 3.2 Les méthodes employées dans la présente thèse

#### 3.2.1 L’approche d’ondes planes

Les bases d’ondes planes sont intensivement employées dans les calculs de la structure électronique depuis qu’elles offrent la possibilité d’améliorer la convergence sur les calculs en augmentant leurs dimensions. Ainsi, la base d’ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques. En effet, un des problèmes-majors du calcul numérique est celui de la

dimension des systèmes étudiés. Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (fil, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qu'est fondamental pour la physique du solide, pour surmonter ce problème.

**3.2.1.1 Symétrie cristalline et théorème de Bloch**

**3.2.1.1.1 Les systèmes périodiques**

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \tag{3.9}$$

où  $\mathbf{R} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$  est le vecteur de translation du réseau directe, avec  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$  sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$  sont des entiers. Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques et ont  $\mathbf{R}$  comme vecteur de translation :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \text{ et } V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \tag{3.10),(3.11)}$$

En conséquence, l'Hamiltonien électronique et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur Hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde  $\varphi_i(\mathbf{r})$  doit dépendre de cette périodicité.

**3.2.1.1.2 Théorème de Bloch**

En 1929, Felix Bloch [4] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique,  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R})=V(\mathbf{r})$  pour tout  $\mathbf{R}$

appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$  qui multiplie une fonction  $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}), \quad \text{avec} \quad u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}). \quad (3.12),(3.13)$$

$\mathbf{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque du cristal, appelé aussi vecteur de Bloch. Il caractérise la fonction d'onde monoélectronique  $\varphi_j(\mathbf{r})$  et les valeurs propres correspondantes  $\varepsilon_j$ . Pour un  $\mathbf{k}$  donné il existe plusieurs états propres indépendants.

Les équations (3.12) et (3.13) impliquent que

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})}\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

pour tout  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais ; l'application d'une translation de vecteur  $\mathbf{R}$  à une fonction d'onde conduit à la même fonction à un facteur de phase près.  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})}\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$  est la partie périodique de la fonction d'onde. La densité de probabilité  $|\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})|^2$  est exactement la même parce que le facteur de phase purement imaginaire s'annule. La démonstration du théorème de Bloch peut être trouvée dans le livre de Ashcroft et Mermin [5].

L'équation aux valeurs propres généralisée (3.7) est toujours valide, bien que maintenant il existe une équation pour chaque point- $\mathbf{k}$  dans la ZB : Alors, de ce fait, on peut écrire :

$$\sum_{\beta=1}^M (H_{\alpha\beta}^{\mathbf{k}} - \varepsilon_j^{\mathbf{k}} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{k}}) c_{j\beta}^{\mathbf{k}} = 0, \quad (3.15)$$

$$\text{avec} \quad H_{\alpha\beta}^{(\mathbf{k})} = \langle \phi_{\alpha}^{(\mathbf{k})} | \hat{H} | \phi_{\beta}^{(\mathbf{k})} \rangle = \int \phi_{\alpha}^{*(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_{\beta}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = \int \phi_{\alpha}^{*(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \phi_{\beta}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\beta}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

Les éléments de matrice de recouvrement ne dépendent pas de  $\mathbf{k}$ .

### 3.2.1.2 Développement des $\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$ sur la base d'ondes planes

En général, toute fonction d'onde dans l'espace réel peut être écrite comme une transformée de Fourier d'une fonction dans l'espace réciproque,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \tilde{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) \, d\mathbf{g}, \quad (3.18)$$

mais en raison de la périodicité de  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , les seules valeurs permises de  $\mathbf{g}$  sont celles qui vérifient  $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{a}_j} = 1$ , i.e.  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{a}_j = 2n\pi$  pour  $j = 1, 2, 3$ ; les trois vecteurs de la cellule. Les vecteurs  $\mathbf{g}$  de la transformée de Fourier (3.18) sont limités pour les vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque (défini par  $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)/\Omega$ ,  $\mathbf{b}_2 = 2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)/\Omega$  et  $\mathbf{b}_3 = 2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)/\Omega$ ), et l'expression générale de la fonction d'onde est :

$$\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \left(\Omega^{-1/2}\right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} . \quad (3.19)$$

D'où, en raison de la périodicité, la transformée de Fourier (3.18) devient une série de Fourier, où les coefficients de Fourier sont les  $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ . La restriction des valeurs possibles de  $\mathbf{g}$  à des vecteurs de réseau réciproques s'assure que les conditions aux limites périodiques (PBC) sont forcément vérifiées. On définit maintenant les fonctions de base d'ondes planes

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} , \quad (3.20)$$

qui sont convenablement normalisée dans la supercellule

$$\langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle = \Omega^{-1} \int e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \Omega^{-1} (\Omega \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \quad (3.21)$$

de sorte que les ondes planes correspondant à des vecteurs d'ondes différentes,  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$ , sont orthogonales. Les fonctions d'onde pour des différents états propres  $j$  peuvent s'écrire comme

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) . \quad (3.22)$$

Les fonctions d'onde correspondant à des vecteurs  $\mathbf{k}$  différents obéissent à des équations de Schrödinger séparées [6].

Le facteur de phase peut être incorporé dans la définition des fonctions de base, qui seront devenues dépendantes sur le point particulier dans la zone de Brillouin :

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} , \quad (3.23)$$

de sorte que

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

assume la forme usuelle de jeu de base d'expansion (3.5).

Les coefficients d'ondes planes  $c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  prennent la forme suivante en termes de la fonction d'onde de l'espace réel :

$$c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Omega^{-1/2} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \phi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.25)$$

### 3.2.1.3 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

L'utilisation de la base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes électroniques apporte une grande simplicité à l'écriture des équations de Kohn-Sham. Les éléments de matrices  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{S}$  se calculent facilement :

$$S_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (3.26)$$

puisque les ondes planes sont orthogonales comme montré (3.21). La contribution cinétique et potentielle aux éléments de la matrice  $\mathbf{H}$  ( $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = T_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}}$ ) sont données par :

$$T_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \nabla^2 | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (3.27)$$

$$V_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (3.28)$$

où  $\hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  est la transformée de Fourier du potentiel de Kohn-Sham. Si  $\hat{V}$  est local, les éléments de la matrice sont indépendants de  $\mathbf{k}$ . Les expressions explicites de  $V_{\text{ext}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ ,  $V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  et  $V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  peuvent être trouvées dans la référence [1].

Par conséquent, dans la base d'ondes planes, (3.1) devient l'équation aux valeurs propres

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{j\mathbf{k}} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}'). \quad (3.29)$$

Cette dernière se résout par diagonalisation de la matrice hamiltonienne, et la taille de la matrice à diagonaliser dépend de la dimension de la base des fonctions d'onde utilisée.

En théorie, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie selon (3.24). Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{k}$ . Les coefficients de Fourier  $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  diminuent avec l'augmentation de  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ . D'un point de vue physique, les  $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  prennent des valeurs négligeables pour des  $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$ , de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d., limité à toutes les ondes possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cutoff) qu'est l'énergie associée au vecteur de coupure  $\mathbf{G}_{\text{cut}}$  au-delà duquel les  $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  sont considérées nulles :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}} \quad (\text{en unité atomique}). \quad (3.30)$$

Pour le point- $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = 0$ ), l'expression (3.30) définit une sphère dans l'espace des vecteurs d'ondes, de rayon  $\mathbf{G}_{\text{cut}}$  donné par :  $|\mathbf{G}| < \mathbf{G}_{\text{cut}} = (2E_{\text{cut}})^{-1/2}$ .

La troncature de la base de projection apportera des erreurs sur le calcul de l'énergie totale et ainsi d'autres quantités physiques. Ces erreurs peuvent être aisément manipulées en augmentant l'énergie de coupure, mais en conséquence le temps de calcul augmente fortement. Alors, on doit déterminer une énergie de coupure, réaliste concernant le temps de calcul, pour laquelle l'énergie totale converge avec la précision voulue.

Les fonctions d'onde possédant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. Toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à  $E_{\text{cut}}$  sont prises en compte. L'équation (3.30) suggère l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes :

$$N_{\text{PW}} \approx N_{\mathbf{k}} \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cut}}^{3/2}, \quad (3.31)$$

où  $N_{\mathbf{k}}$  est le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

### 3.2.1.4 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Grâce au théorème de Bloch, le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations à une particule est transformé à celui de la résolution d'un nombre fini d'équations pour un nombre infini de points- $\mathbf{k}$  dans un volume fini (la ZB). Pratiquement, il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs  $\mathbf{k}$  pertinents pour présenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans le cas des isolants ou des semiconducteurs, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points- $\mathbf{k}$  par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un arrangement entre le temps de calcul et le nombre de points- $\mathbf{k}$  qui donne des valeurs d'énergie convergées.

Dans la DFT, le calcul de la densité électronique conditionne toutes les propriétés de l'état fondamental du système, que ce soient les états de Kohn-Sham (via le potentiel  $V_{\text{KS}}$ ), ou

des propriétés intégrées comme l'énergie totale et par conséquent les différentes propriétés physico-chimiques. La densité électronique dans la base d'ondes planes (continue) se calcule en intégrant sur toute la zone de Brillouin en sommant sur toutes les bandes  $j$  occupées:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_j \int_{\text{ZB}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad \text{avec} \quad \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) = |\phi_j^{(k)}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.32),(3.33)$$

Par conséquent, nous devrions connaître les fonctions de Bloch en tout point- $\mathbf{k}$  de la 1<sup>ère</sup> ZB, ce qui reviendrait à diagonaliser (3.29) une infinité de fois. Nous utilisons alors le fait que les fonctions de Bloch  $\phi_j^k(\mathbf{r})$  ne varient que très légèrement au voisinage d'un point de la première ZB, et nous représentons les fonctions de Bloch d'une région de l'espace réciproque par celle en un seul point. Ainsi, on doit résoudre l'équation (3.29) en un nombre fini de points- $\mathbf{k}$ , et l'intégrale sur la première ZB est approchée par une somme discrète (finie) de  $N_{\mathbf{k}}$  points,

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\text{ZB}} d\mathbf{k} \rightarrow \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}}. \quad (3.34)$$

On échantillonne la ZB avec un nombre de points- $\mathbf{k}$  qui tient compte de la symétrie du cristal ce qui permet de réduire le nombre de termes à calculer dans la somme (3.34) et par conséquent le temps de calcul.

Dans un calcul numérique on se limitant toujours à la (ZBI) pour diminuer le nombre de points- $\mathbf{k}$  à considérer dans le calcul. En introduisant le poids  $\omega_{\mathbf{k}}$  de chaque points- $\mathbf{k}$ , l'expression (3.32) peut être réécrite comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\text{irred}}} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}). \quad (3.35)$$

Le calcul de la densité exige l'utilisation d'un moyen particulièrement efficace pour minimiser le coût numérique et est consisté à utiliser une grille de points- $\mathbf{k}$  de l'espace réciproque judicieusement choisi. Néanmoins, il faut que le maillage de la zone de Brillouin soit suffisamment dense pour décrire correctement les électrons du système. En fait, différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, on cite comme exemple : la méthode de Monkhorst et Pack [7], la méthode de Evarestov et smirnov [8], la méthode de Chadi et Cohen [9] et la méthode de Joannopoulos et Cohen [10]. C'est la première méthode qu'il utilise notre code de calcul CASTEP. La méthode de Monkhorst et Pack a l'avantage de

conduire à l'utilisation d'une grille uniforme de points- $\mathbf{k}$  dans la ZBI (ZB réduite), déterminée par une formule valable quel que soit le cristal :

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{j=1}^3 \frac{2n_j - 2 + \delta_j}{2N_j} \mathbf{G}_j \quad (3.36)$$

avec  $\delta_j = (0, 1)$ ,  $n_j = 1, 2, \dots, N_j$ , et  $\mathbf{G}_j$  est un vecteur primitif du réseau réciproque.

En pratique, la densité du maillage doit être optimisée à l'aide des tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline et, de ce fait, la précision des calculs peut être facilement contrôlé en augmentant le nombre de points- $\mathbf{k}$  jusqu'à l'obtention de la convergence sur l'énergie totale de tel sorte que l'erreur introduite par le nombre de points- $\mathbf{k}$  considéré, soit négligeable. Notons ici que plus la taille de la cellule est importante et plus la zone de Brillouin est petite et donc le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  à prendre est moins élevé. La taille de la grille de Monkhorst-Pack et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que de système étudié.

### 3.2.2 L'approche des pseudopotentiels (PP)

Un deuxième choix nécessité dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. On doit faire la distinction entre deux classes d'électrons possédant des propriétés différentes :

- (1) ceux qui participent activement à la liaison des atomes appelés électrons de valence. Ce sont ces électrons qui déterminent en premier ordre les propriétés physiques des matériaux.
- (2) ceux qui sont fortement localisés près du noyau, appelés les électrons de cœur. Ces derniers ne participent pas à liaison et ainsi ils peuvent être traités comme des orbitales gelées, i.e., ne seront pas modifiées lors des réactions chimiques.

Les électrons de cœur ont deux effets principaux : (i) écranter la charge du noyau : loin du noyau dans les couches externes, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons plus celles des électrons de cœur ; et (ii) provoquer de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons de valence.

Deux classes de méthodes sont existés pour le calcul du potentiel électrons-noyau, (Figure 3.1) : les méthodes tous électrons (*Full potentiel + Muffin-Tin*) qui traitent explicitement tous électrons dans le système, et les méthodes des pseudopotentiels (*Empirique + Ab-initio*), qui ne traite explicitement que les électrons de valence. Le formalisme de la

méthode des pseudopotentiels consiste à remplacer le système atomique {noyau nu + électrons} par un système {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} équivalent à {cœur ionique + électrons de valence}. On ne s'intéresse dans la suite de ce chapitre qu'à l'approche pseudopotentiel *ab-initio* utilisée dans notre étude.

### 3.2.2.1 Pourquoi les pseudopotentiels

Bien que le théorème de Bloch stipule que les fonctions d'onde électroniques peuvent être développées en utilisant une base discrète d'ondes planes, cette dernière est souvent très mal adaptée pour cet objectif pour les raisons suivantes :

- (i) les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (noyau + électrons de cœur) et les états électroniques de valence partiellement localisés autour d'eux, le nombre d'ondes planes nécessaires pour bien mener à la résolution de (3.1) serait relativement prohibitif.
- (ii) les électrons de cœur posent un grand problème pour les bases d'ondes planes, la taille de la base doit être très importante pour pouvoir bien décrire la forte variabilité de leurs fonctions d'onde résulte de l'orthogonalité avec les états de valence (principe de répulsion de Pauli).

Par conséquent, les calculs tous électrons deviennent de plus en plus coûteux, que ce soit en temps ou machines, au fur et à mesure que le nombre et la taille des atomes augmentent, dû à l'augmentation de nombre d'électrons. L'utilisation de l'approche des pseudopotentiels permet de contourner ce problème en réduisant la dimension de la base d'ondes planes requise dans les calculs puisqu'elle ne traite explicitement que les électrons de valence.

### 3.2.2.2 Concept des pseudopotentiels

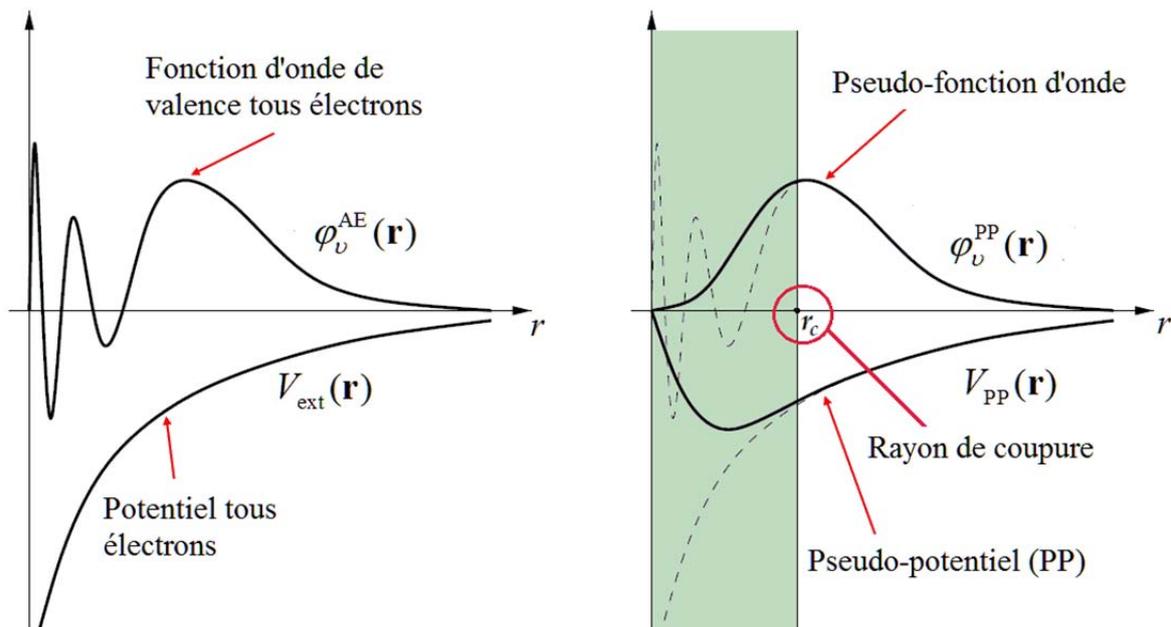
L'approche des pseudopotentiels repose sur l'hypothèse que la plus part des propriétés physiques des systèmes électroniques dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur ; la liaison des atomes est due essentiellement aux électrons de valence tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant gelés et ainsi ils peuvent être ignorés dans la plus part des cas. La méthode des pseudopotentiels exploite ceci en retirant les électrons de cœur du calcul et remplaçant eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux, un pseudopotentiel, agissant sur des pseudofonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence<sup>1</sup>. Le pseudopotentiel tente de reproduire

---

<sup>1</sup> Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région du cœur dû au fort potentiel ionique dans cette région, ces oscillations maintiennent l'orthogonalité (la contrainte requise par le principe d'exclusion de Pauli) entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence et sont relativement difficiles à décrire utilisant une base d'ondes planes.

l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons du cœur et il est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudofonctions d'onde de valence soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudofonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et ainsi de nœuds) dans la région du cœur ionique [11].

Pratiquement, les pseudopotentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$ , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudopotentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence : pour  $|\mathbf{r}| > r_c$ ,  $V_{PP}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r})$  et  $\phi_v^{PP}(\mathbf{r}) = \phi_v^{AE}(\mathbf{r})$  (Figure 3.3). En dessous de  $r_c$ , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies. Le pseudopotentiel est différent de  $Z/r$  à l'intérieur de  $r_c$  et les pseudofonctions d'ondes n'oscillent pas comme la montrée la figure 3.3. Les pseudofonctions peuvent être, de ce fait, représentées correctement en utilisant un nombre de points- $\mathbf{k}$  très inférieur à celui nécessaire dans le cas des fonctions d'onde de valence tous électrons. Plus que le rayon de coupure  $r_c$ , délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudopotentiel et les pseudofonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes nécessaire diminué.



**Figure 3.3:** Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.

### 3.2.2.3 Théorie des pseudopotentiels

Historiquement, l'approche des pseudopotentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [12] puis Hellmann (1935) [13]. Cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique par les pseudopotentiels, ils sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman [14-16], que les pseudopotentiels ont été relancés à nouveau [1].

Inspiré de la méthode d'ondes planes orthogonalisées (OPW) [17], dans laquelle les fonctions d'onde de valence sont développées utilisant une base consistante d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur  $\varphi_c$  ;

$$\phi_{OPW}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \phi_{PW}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \sum_{\alpha,c} \langle \varphi_c | \phi_{PW}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \rangle \varphi_{\alpha,c}, \quad (3.37)$$

où  $\phi_{PW}$  est une onde plane et  $\phi_{OPW}$  est l'OPW correspondante (la somme est sur tous les états du cœur et les atomes  $\alpha$ ). Philips et Kleinman [14] ont montré que l'on peut construire une fonction d'onde de valence lisse (pseudofonction d'onde)  $\varphi_v^{PP}$  qui n'est pas orthogonale aux états de cœur  $\varphi_c$  en combinant les fonctions d'ondes du cœur et les fonctions d'onde de valence tous électrons  $\varphi_v^{AE}$  de la façon suivante :

$$|\varphi_v^{PP}\rangle = |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} |\varphi_c\rangle \quad (3.38)$$

où  $a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{PP} \rangle \neq 0$ . Appliquons l'Hamiltonien  $H$  à cette pseudofonction, on trouve

$$H |\varphi_v^{PP}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varepsilon_c |\varphi_{\alpha,c}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{PP}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} (\varepsilon_{\alpha,c} - \varepsilon_v) |\varphi_{\alpha,c}\rangle, \quad (3.39)$$

avec  $\varepsilon_{\alpha,c}$  et  $\varepsilon_v$  sont respectivement les valeurs propres de cœur et de valence. Ainsi, utilisant la définition de  $a_{vc}$ ,

$$\left[ H + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \langle \varphi_{\alpha,c}| \right] \varphi_v^{PP} = \varepsilon_v \varphi_v^{PP}. \quad (3.40)$$

Par conséquent, les pseudoétats satisfont l'équation de Schrödinger avec une contribution additionnelle à l'Hamiltonien comme montré (3.40). Cette contribution est différente du terme d'un potentiel normal du fait que c'est une énergie dépendante de  $\varepsilon_v$ . L'addition de ce

nouveau terme au potentiel original, contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman [14],

$$\hat{V}^{\text{PK}} = \hat{v} + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \langle \varphi_{\alpha,c}| \quad (3.41)$$

où  $\hat{v}$  est le vrai potentiel, comme le potentiel effectif dans lequel se déplacent les électrons de valence. Cependant, ce pseudopotentiel est nonlocal et dépend de l'énergie propre de l'état électronique l'on veut trouver.

En dehors du cœur ionique,  $\hat{V}^{\text{PK}}$  devient  $\hat{v}$  à cause de la désintégration des orbitales de base. Dans la région près du cœur, l'orthogonalisation des orbitales de valence aux orbitales de cœur fortement oscillant force les électrons de valence d'avoir une énergie cinétique élevée. Les électrons de valence sentent un potentiel effectif qui est le résultat de l'écrantage du potentiel nucléaire par les électrons de cœur, la répulsion de Pauli et les effets d'échange-corrélation entre les électrons de valence et ceux du cœur. Le second terme de (3.41) représente alors un potentiel de répulsion, rendant le pseudopotentiel beaucoup plus faible que le vrai potentiel à proximité du cœur. Tout cela implique que les pseudofonctions d'onde seront lisses et n'oscilleront pas dans la région du cœur, comme désiré.

Le potentiel Phillips et Kleinman a ensuite été généralisée [1]

$$\hat{V}^{\text{PP}} = \hat{v} + \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \zeta_c|, \quad (3.42)$$

où  $\zeta_c$  est un ensemble de fonctions. Ce pseudopotentiel agit différemment sur les fonctions d'onde possédant des moments angulaires différents. La forme la plus générale d'un pseudopotentiel de ce genre est, alors, la suivante:

$$\hat{V}^{\text{PP}}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_l^{\text{PP}}(r) |lm\rangle \langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} v_l^{\text{PP}}(r) \hat{P}_l, \quad (3.43)$$

avec  $\langle r|lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$  les harmoniques sphériques,  $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|$  est l'opérateur de

projection du moment angulaire  $l$ , et  $v_l^{\text{PP}}(r)$  est le pseudopotentiel correspond à  $l$ .

Un meilleur nom pour ce type d'expression est le pseudopotentiel *semilocal* (ou  $l$ -dépendant). Si toutes les composantes angulaires du pseudopotentiel sont prises pour être les mêmes, le pseudopotentiel est dit *local* [6]. En principe, on peut construire des versions locales qui vérifient les propriétés requises pour tous les moments angulaires, mais ont la tendance à être

tout à fait dures (beaucoup d'ondes planes requises), et sont difficiles à construire. C'est pourquoi il est plus facile et numériquement plus efficace d'utiliser des PPs non-locaux.

Chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur (i.e., le pseudopotentiel agit différemment sur les différentes composantes angulaires de la fonction d'onde). On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de  $r$  seulement) et en une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en  $l$ . On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme suit :

$$\hat{V}^{\text{PP}}(r) = v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \Delta v_l^{\text{PP}}(r) \hat{P}_l, \quad (3.44)$$

où  $v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)$  est le potentiel local (représentant l'interaction de Coulomb écrantée) et  $\Delta v_l^{\text{PP}}(r)$  est le potentiel non local pour la composante de  $l$ ;  $\Delta v_l^{\text{PP}}(r) = v_l^{\text{PP}}(r) - v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)$ .  $l_{\text{max}}$  a typiquement pour valeur 1 ou 2 [2].

### 3.2.2.4 Construction et génération d'un pseudopotentiel *ab initio*

La construction d'un pseudopotentiel est un problème inverse : donné une pseudofonction d'onde qui : (1) au-delà d'une certaine distance se décroît exactement comme la fonction d'onde tous-électrons, et (2) est un état propre d'un pseudo-Hamiltonien avec la même valeur propre que la fonction d'onde tous-électrons, le pseudopotentiel est obtenue en inversant l'équation de Schrödinger radiale pour cette pseudofonction d'onde. L'équation de Schrödinger radiale

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v(r) \right] rR(\varepsilon, r) = \varepsilon rR(\varepsilon, r), \quad (3.45)$$

est une équation différentielle linéaire de second ordre. Une fois  $\varepsilon$  a été fixé (pas nécessairement à une valeur propre), sa solution est uniquement déterminée par la valeur de la fonction d'onde  $R(\varepsilon, r)$  et sa dérivée  $R'(\varepsilon, r)$  à n'importe quel point donné  $r_0$ . Ces deux conditions peuvent être également réalisées en spécifiant la valeur du dérivé logarithmique radial (sans dimensions) de la fonction d'onde à  $r_0$

$$\cot \eta_l(\varepsilon) \propto \left[ \frac{d}{dr} \ln R'(\varepsilon, r) \right]_{r_0} = \frac{1}{R'(\varepsilon, r_0)} \left[ \frac{dR'(\varepsilon, r)}{dr} \right]_{r_0}, \quad (3.46)$$

avec une condition de normalisation, et cela peut être fait pour toutes les valeurs de moment angulaire  $l$ . Les quantités  $\eta_l(\varepsilon)$  sont les déphasages des ondes partielles dans la théorie de la diffusion.

Par conséquent, si le potentiel tous-électrons et les pseudopotentiels sont identiques en dehors d'un certain rayon de coupure  $r_c$ , donc les fonctions d'onde tous-électrons et pseudo sont proportionnelles si les dérivées logarithmiques correspondantes sont identiques

$$\frac{1}{R_l^{\text{AE}}(\varepsilon, r_c)} \left[ \frac{dR_l^{\text{AE}}(\varepsilon, r)}{dr} \right]_{r_c} = \frac{1}{R_l^{\text{PP}}(\varepsilon, r_c)} \left[ \frac{dR_l^{\text{PP}}(\varepsilon, r)}{dr} \right]_{r_c}, \quad (3.47)$$

où PP et AE dénotent la fonction d'onde de valence pseudo et tous électrons, respectivement. La proportionnalité devient une égalité seulement lorsque la pseudofonction d'onde est en plus exigée pour préserver la norme à l'intérieur du rayon de coupure

$$\int_0^{r_c} r^2 |R_l^{\text{PP}}(\varepsilon, r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{\text{AE}}(\varepsilon, r)|^2 dr \quad \text{pour } r < r_c. \quad (3.48)$$

Cette propriété s'appelle *conservation de norme*, et elle a été introduite pour la première fois dans le domaine des pseudopotentiels par Hamann, Schluter, et Chiang (1979) [18]. Ces auteurs (HSC) ont mené une révolution dans le domaine vers la fin des années 70 quand ils ont proposé une procédure pour construire le pseudopotentiel nonlocal à norme conservée.

### 3.2.2.5 Les pseudopotentiels à normes conservées

L'efficacité et la sophistication des pseudopotentiels ont considérablement évoluées depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été stimulée par les objectifs suivants: (1) le pseudopotentiel devrait être aussi doux que possible, signifiant qu'il devrait permettre l'expansion des pseudofonctions d'onde de valence en utilisation peu d'ondes planes ; (2) il devrait être aussi transférable que possible (ce qui signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire avec précision les autres), aidant de ce fait à s'assurer que les résultats seront fiables dans des applications à l'état solide, où le potentiel cristallin est forcément différent d'un potentiel atomique ; et (3) la pseudodensité de charge (la densité de charge construite à partir des pseudofonctions d'onde) doit reproduire la densité de charge de valence aussi exactement que possible. Le concept de la conservation de la norme a permis la réconciliation du conflit de ces buts [2].

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions (proposées par HSC) :

- (i) les valeurs propres des fonctions d'ondes pseudo (PP) et tous électrons (AE) doivent être gales pour une configuration électronique choisie de l'atome ;

$$\varepsilon_l^{\text{PP}} = \varepsilon_{nl}^{\text{AE}} . \quad (3.49)$$

- (ii) Les pseudofonctions d'ondes ne devraient pas avoir des surfaces nodales (les pseudofonctions d'onde ne doit pas avoir des nœuds).
- (iii) Les fonctions d'ondes pseudo et tous électrons sont égales au-delà de rayon de coupure choisi  $r_c$

$$R_l^{\text{PP}}(r) = R_{nl}^{\text{AE}}(r) , \quad \text{si } r \geq r_c . \quad (3.50)$$

- (iv) A l'intérieur de  $r_c$  ( $r < r_c$ ), les normes des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons sont égales ;

$$\int_0^{r_c} dr |rR_l^{\text{PP}}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr |rR_{nl}^{\text{AE}}(r)|^2 , \quad \text{si } r < r_c . \quad (3.51)$$

- (v) les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons s'accordent pour  $r \geq r_c$

D'autres conditions peuvent être imposées pour augmenter la douceur des potentiels, i.e., pour réduire le nombre de composantes de Fourier de haute énergie exigées pour des calculs à ondes planes. Cet aspect est crucial pour les ondes planes parce que c'est le seul facteur simple qui détermine l'énergie de coupure, et ainsi le coût du calcul. Les rayons typiques de coupure (cutoff) sont entre deux et trois fois le rayon de cœur, et sont situés dans la région autour du maximum de la fonction d'onde de valence.

Un résultat clé de la HSC était de se rendre la norme de la fonction d'onde apparaît également dans une identité très importante liée à la règle de somme de Friedel [6]:

$$-\frac{1}{2} \left\{ [rR_l(\varepsilon, r)]^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln R_l(\varepsilon, r) \right\}_{r_c} = \int_0^{r_c} r^2 [R_l(\varepsilon, r)]^2 dr \quad (3.52)$$

Par conséquent, la condition de conservation de norme impose qu'en premier ordre à une valeur propre, les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes tous-électrons et pseudo varient de la même manière. Cela implique qu'un petit changement dans la valeur propre en

raison de changements dans le potentiel extérieur (l'environnement) produit seulement un changement de second ordre dans la dérivée logarithmique. Par conséquent, la condition (3.47), qui par construction est strictement vérifiée que pour la valeur de  $\varepsilon$  utilisée pour obtenir la fonction d'onde (l'énergie de référence) devient approximativement valable dans toute une gamme de valeurs propres autour de la référence. De cette façon, les pseudopotentiels issus des calculs atomiques peuvent être exportés vers d'autres environnements. Quand un atome fait partie d'une molécule ou d'un solide, ses électrons sentent l'influence des autres atomes (champ moléculaire ou champ cristallin). Cela implique que les valeurs propres électroniques sont déplacées de leurs valeurs atomiques, mais la propriété de transférabilité garantit que les fonctions d'ondes pseudo et tous électrons coïncident toujours pour  $r \geq r_c$ . La contrainte de conservation de norme garantit que le pseudopotentiel n'est pas utile dans toute gamme d'énergie, mais au moins dans les environnements où les valeurs propres ne s'écartent pas de manière significative des valeurs propres utilisées dans sa construction.

Différentes approches ont été proposées pour générer des pseudopotentiels satisfaisant les conditions précédentes ; l'approche développée par Hamann et al (HSC) [18] a été raffinée par Bachelet et al (BHS) [19]. Ces derniers ont calculé les pseudopotentiels exacts pour tous les éléments du tableau périodique. Kerker [20] a présenté une approche alternative emploie des représentations analytiques simples pour les pseudofonctions d'onde à l'intérieur de rayon de coupure  $r_c$ , et qui rapporte des pseudopotentiels de qualité comparable. L'approche de Kerker a été encore raffinée par Troullier et Martins [21,22]. La méthode de calcul BHS a été très efficace, car elle a séparé les calculs ab initio de la génération des pseudopotentiels (voir pour plus de détail les livres de référence [2] et [6]).

### 3.2.2.6 Génération d'un pseudopotentiel *ab-initio*

La procédure générale pour construire un pseudopotentiel commence par résoudre l'équation radiale de Schrödinger tous électrons pour une configuration atomique choisie avec une distribution donnée des électrons dans les niveaux énergétiques des atomes (une configuration de référence) :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{KS}^{AE}[\rho](r) \right] rR_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl}^{AE} rR_{nl}^{AE}(r), \quad (3.53)$$

où une symétrie sphérique est imposée pour le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, et les effets relativistes ne sont pas considérés.

Le potentiel de Kohn-Sham,

$$V_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho](r) = -\frac{Z}{r} + V_{\text{H}}[\rho](r) + V_{\text{XC}}[\rho(r)]. \quad (3.54)$$

$\rho(\mathbf{r})$  est la somme des densités pour les états occupés, et  $Z$  est la charge du noyau nu.

Ensuite, la pseudofonction d'onde radiale  $R_l^{\text{PP}}(r)$  est construite selon un des méthodes disponibles, par exemple celle de Hamann ou Troullier et Martins. Maintenant, une fois les pseudofonctions d'onde sont obtenues, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale (3.45) :

$$V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r) = \varepsilon_l^{\text{PP}} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{\text{PP}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{\text{PP}}(r)], \quad (3.55)$$

Finalement, le pseudopotentiel ionique est obtenu en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela se fait en soustrayant du potentiel écranté  $V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r)$ , le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, calculés uniquement pour les électrons de valence (avec les pseudofonctions d'onde de valence) :

$$V_l^{\text{PP}}(r) = V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r) - V_{\text{H}}^{\text{PP}}[\rho_v](r) - V_{\text{XC}}^{\text{PP}}[\rho_v](r), \quad (3.56)$$

$$\text{avec } \rho_v = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l |rR_l^{\text{PP}}(r)|^2, \quad (3.57)$$

où  $l_{\text{max}}$  est le moment angulaire le plus élevé présenté dans l'atome isolé dans la configuration de référence. Notez que seulement une pseudofonction d'onde par composante de moment angulaire entre dans la pseudodensité de valence [2].

### 3.2.2.7 Corrections non linéaires de cœur (NLCC)

Dans le formalisme du pseudopotentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes, une densité de charge de cœur implicitement contenue dans le pseudopotentiel et une densité de charge de valence. La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est alors supposée constante, i.e., que l'on ne travaille qu'avec la densité de valence. Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans le pseudopotentiel. Dans le cas où les électrons de cœur et les électrons de valence sont bien séparés spatialement, ce formalisme où le cœur est fixé une fois pour toutes n'introduit pas

d'erreurs importantes. Mais s'il y a un recouvrement spatial entre orbitales de cœur et orbitales de valence, le pseudopotentiel sera moins transférable et on aura des erreurs systématiques sur l'énergie totale. S'il y a un recouvrement important entre les densités de charge de valence et celle de cœur, le processus d'écrantage dans la construction des pseudopotentiels conduit à une erreur parce que le potentiel d'échange-corrélation et l'énergie ne sont pas des fonctions linéaires de la densité [6]. Ceci est particulièrement important dans le cas des systèmes avec peu d'électrons de valence comme les atomes alcalins, et aussi dans les métaux de transition tels que Ti, Fe, ou Zr, où les bandes de valence  $d$  se recouvrent spécialement avec les états de cœur  $s$  et  $p$  [23]. Dans ces cas, l'amplitude de la densité de cœur dans la région de recouvrement est comparable à la densité de valence, et l'énergie d'échange-corrélation ne peut pas être écrite comme  $E_{XC}[\rho_c]+E_{XC}[\rho_v]$ , où  $\rho_v$  et  $\rho_c$  sont les densités de charge de cœur et de valence, respectivement. Une autre situation de ce type se produit lorsque les orbitales de valence d'un atome se recouvrent avec les orbitales de cœur d'un autre atome, comme dans le cas des semi-conducteurs II-VI [24]. Louie et *al* (1982) [25], ont proposé une solution à ce problème évitant d'inclure les états de semi-cœur explicitement dans la valence. Cette approche est généralement connue sous le nom correction non linéaire de cœur (NLCC), et peut être récapitulée dans les étapes suivantes :

(i) L'expression précédente du potentiel écranté est remplacé par

$$V_l^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H[\rho_v](r) - V_{XC}[\rho_v + \rho_c] \quad (3.58)$$

(ii) Dans les calculs actuels de structure électronique, réalisés avec ce pseudopotentiel, la contribution d'échange-corrélation est calculée pour la charge électronique totale ( $\rho_v + \rho_c$ ), au lieu de la charge usuelle de valence. La densité de charge de cœur gelé des atomes isolés est utilisée pour  $\rho_c$ .

(iii) Comme  $\rho_c(r)$  n'est pas une fonction lisse, elle est remplacée par :

$$\rho_c = \frac{A \sin(Br)}{r} \quad \text{pour} \quad r \leq R_{cc}, \quad (3.59)$$

où  $A$  et  $B$  sont déterminés par la condition de continuité de l'état pour  $\rho_c$  et sa première dérivée à  $R_{cc}$  (le rayon de pseudisation de cœur), qu'est choisi de telle sorte que la densité de charge de valence est négligeable par rapport à celui de cœur pour  $r \leq R_{cc}$ .

### 3.2.2.8 La forme séparable d'un pseudopotentiel atomique

#### 3.2.2.8.1 La forme séparable de Kleinman-Bylander

Le problème principal avec la forme semi-locale du pseudopotentiel (3.44) est que les calculs deviennent vite trop lourd du point de vue informatique avec l'utilisation des d'ondes planes<sup>2</sup> (voir les références [1], [2] et [6] pour plus de détails). Afin de surmonter cette difficulté, et basons sur le fait que ce problème ne se pose plus pour des pseudopotentiel complètement nonlocal tel que la forme originale de Philips-Kleinman (3.41), Kleinman et Bylander (1982) [26] ont développé une forme générale séparable pour la composante nonlocal du pseudopotentiel ( $\Delta\hat{V}_l^{\text{PP}}$ ), transformant ainsi le pseudopotentiel semilocal  $V^{\text{PP}}$  (3.44) en un pseudopotentiel entièrement nonlocal

$$\hat{V}^{\text{KB}} = \hat{V}_{\text{loc}}^{\text{PP}} + \sum_l \Delta\hat{V}_l^{\text{KB}} = \hat{V}_{\text{loc}}^{\text{PP}} + \sum_l \sum_{m=-l}^l \frac{|\Delta\hat{V}_l^{\text{PP}}\Phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle\langle\Phi_{lm}^{\text{PP}}\Delta\hat{V}_l^{\text{PP}}|}{\langle\Phi_{lm}^{\text{PP}}|\Delta\hat{V}_l^{\text{PP}}|\Phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle} \quad (3.60)$$

où  $\Phi_{lm}^{\text{PP}} = Y_{lm}(\theta, \phi)R_l^{\text{PP}}(r)$  est la pseudofonction d'onde atomique de référence. Cet opérateur,  $\hat{V}^{\text{KB}}$ , agit sur  $|\Phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle$  de la même façon que l'opérateur semilocal  $\hat{V}^{\text{PP}}$ .

On écrit le projecteur de Kleinman-Bylander comme suit :

$$\Delta\hat{V}_l^{\text{KB}} = \sum_{m=-l}^l E_{lm}^{\text{KB}} |\xi_{lm}^{\text{KB}}\rangle\langle\xi_{lm}^{\text{KB}}| \quad (3.61)$$

$$\text{avec } |\xi_{lm}^{\text{KB}}\rangle = |\zeta_{lm}^{\text{KB}}\rangle / \langle\zeta_{lm}^{\text{KB}}|\zeta_{lm}^{\text{KB}}\rangle, \quad (3.62)$$

où  $|\zeta_{lm}^{\text{KB}}\rangle$  sont des fonctions de projection normalisées et  $|\zeta_{lm}^{\text{KB}}\rangle = |\Delta V_l^{\text{PP}}\Phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle$ . Le degré de la non-localité est déterminé par les énergies  $E_{lm}^{\text{KB}}$ , qui sont donnés par

$$E_{lm}^{\text{KB}} = \alpha_{lm} \langle\Phi_{lm}^{\text{PP}}|(\Delta\hat{V}_l^{\text{PP}})^2|\Phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle, \quad \text{avec } \alpha_{lm} = \langle\Phi_{lm}^{\text{PP}}|\Delta\hat{V}_l^{\text{PP}}|\Phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle^{-1}. \quad (3.63)$$

L'utilisation de la forme séparable de Kleinman-Bylander permet d'accélérer le temps de calcul ; économie substantielle de temps de calcul et de stockage.

<sup>2</sup> Pour  $M$  ondes planes et  $m$  points dans la zone de Brillouin, il va falloir évaluer en chaque point- $\mathbf{k}$  et pour chaque moment angulaire les intégrales  $\langle\mathbf{k} + \mathbf{G}|\Delta V_l^{\text{PP}}|\mathbf{k}' + \mathbf{G}'\rangle$ , soit  $lMm(n+1)/2$  intégrales (la matrice est symétrique).

3.2.2.8.2 La forme séparable généralisée

Malgré son intérêt pratique, produisant une réduction substantielle du temps de calcul, la forme de Kleinman-Bylander des pseudopotentiels présente l'inconvénient de conduire, dans certains cas, à des résultats non physiques. La raison de l'apparition de ces états, c'est que dans l'Hamiltonien de KB les états propres ne sont pas ordonnés par nombre croissant de nœuds. Lorsque la forme semi-locale est utilisée, les énergies des états propres augmentent pour chaque moment orbital  $l$  avec le nombre de nœuds des fonctions d'onde correspondantes. Or, la forme KB ne permet plus de vérifier cette condition, ce qui peut se traduire par l'apparition d'états présentant des nœuds, dont l'énergie est inférieure à celle de l'état sans nœud. Une autre possibilité est que, parmi deux états voisins, l'un présente deux nœuds de plus que l'autre. La présence de ces états « fantômes » conduits alors à une modification significative des propriétés physiques calculées [29]. Gonze et al [29], ont montré que l'existence des états fantômes est liée essentiellement au choix de la composante locale de pseudopotentiel.

Néanmoins, ces problèmes peuvent être circonvenir grâce à une généralisation de la forme de KB. Une des façons de procéder étant d'utiliser, pour la partie non locale des pseudopotentiels, des projecteurs supplémentaires sur différents états de référence. En 1990, indépendamment, Bloch et Vanderbilt [27,28] ont montré qu'il n'ya aucune raison de limiter la forme séparable à un seul projecteur. En fait, il peut être démontré que le potentiel de la forme

$$\Delta \hat{V}_l^{\text{gsep}} = \sum_{i,j} B_{ij} \sum_{m=-l}^l |\beta_{lm}^i\rangle \langle \beta_{lm}^j| \quad (3.64)$$

a l'ensemble des pseudofonctions d'onde atomique  $|\Phi_{ilm}^{\text{PP}}\rangle$  comme états propres avec des valeurs propres  $\varepsilon_{il}$ ,

$$\left( \hat{T} + \hat{V}_{\text{loc}}^{\text{PP}} + \Delta \hat{V}_l^{\text{gsep}} \right) |\Phi_{ilm}^{\text{PP}}\rangle = \varepsilon_{il} |\Phi_{ilm}^{\text{PP}}\rangle, \quad (3.65)$$

à condition que les fonctions  $|\beta_{lm}^i\rangle$  sont construites sous forme de combinaisons linéaires appropriées d'un ensemble de fonctions d'onde locales  $|\zeta_{im}^i\rangle$ , qui sont obtenues par l'expression  $(|\zeta_{im}^i\rangle = (\varepsilon_{il} - \hat{T} - \hat{v}_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)) |\Phi_{ilm}^{\text{PP}}\rangle)$  à partir de  $|\Phi_{ilm}^{\text{PP}}\rangle$ . Cela peut être obtenu en utilisant la procédure de Hamann pour obtenir des pseudopotentiels à des énergies arbitraires [31] :

$$|\beta_{lm}^i\rangle = \sum_j (B^{-1})_i^j |\zeta_{lm}^j\rangle, \quad (3.66)$$

avec  $B_i^j = \langle \Phi_{ilm}^{pp} | \zeta_{lm}^j \rangle$ . Ces éléments de la matrice ne dépend pas de nombre quantique  $m$  parce que la partie azimutal est le même dans les deux fonctions d'onde,  $|\Phi_{ilm}^{pp}\rangle$  et  $|\zeta_{lm}^j\rangle$ .

Une question importante est de s'assurer que le potentiel séparable généralisé est hermitienne. Il peut être démontré que  $B_j^l - B_{ij}^{*l} = (\varepsilon_{il} - \varepsilon_{jl})Q_{ij}^l$ , avec

$$\begin{aligned} Q_{ij}^l &= \int_0^{r_c} r^2 \Phi_{AE}^{ilm*}(r) \Phi_{AE}^{jlm}(r) dr - \int_0^{r_c} r^2 \Phi_{PP}^{ilm*}(r) \Phi_{PP}^{jlm}(r) dr \\ &= \langle \Phi_{AE}^{ilm*} | \Phi_{AE}^{jlm} \rangle_{r_c} - \langle \Phi_{PP}^{ilm*} | \Phi_{PP}^{jlm} \rangle_{r_c} \end{aligned} \quad (3.67)$$

$Q_{ij}^l$  est un indicateur de conservation de norme généralisé. Dans la dernière ligne, l'indice " $r_c$ " signifie que le produit intérieur est calculé à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c$ . Les éléments diagonaux correspondent à la condition de conservation de norme usuelle pour les différentes énergies de référence, et les éléments non diagonaux correspondent aux fonctions d'ondes à des énergies de référence différentes. Par conséquent, la condition pour hermiticité est un critère généralisé de la conservation de norme, i.e.,  $Q_{ij}^l = 0$ .

### 3.2.2.9 Pseudopotentiels ultradoux (US-PP)

En réalité, si les pseudopotentiels à norme conservée sont bien transférables, c'est souvent au prix d'une énergie de coupure, et par conséquent d'un temps de calcul assez élevé. Dans la plupart des cas, une énergie de coupure des ondes planes plus élevée est requise quand il y a des orbitales étroitement liés possédant une fraction importante de leur poids à l'intérieur de la région de cœur (tel que les métaux de transition ou les terres rares). Cependant, dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, on ne peut pas diminuer le cutoff sans perdre cette information, on parle alors des pseudopotentiel durs. Ainsi, pour le cas des systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour que l'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée, le pseudopotentiel le plus dur est celui qui fixe l'énergie de coupure. Pour remédier à ce défaut, Vanderbilt [28] a proposé une méthode de construction différente s'affranchissant de la condition de conservation de norme tout en maintenant les autres. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde lisses dans les régions du cœur, et s'appeler *pseudopotentiels ultradoux* (ultrasoft; USPP).

Dans l'approche ‘*pseudopotentiels ultradoux*’ introduite par Vanderbilt en 1990, les pseudofonctions d'ondes sont restreintes à être égales aux fonctions d'onde tous électrons au-delà de  $r_c$ , comme dans le concept de conservation de la norme, mais elles sont autorisés à être aussi lisses que possible à l'intérieur de  $r_c$ . Afin de permettre ce dernier point, la contrainte de conservation de norme est abandonnée. Bien que ceci introduise quelques complications, des grandes valeurs de  $r_c$  peuvent être utilisées, réduisant ainsi l'énergie de coupure des ondes planes requise pour les calculs. La complication qui en résulte est double : (1) premièrement, comme les pseudofonctions sont égales aux fonctions d'ondes tous électrons dans l'espace interstitiel (ont la même norme), mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de  $r_c$ , elles sont nécessairement non normalisées. Ceci introduit un recouvrement non diagonal dans l'équation séculaire. (2) Deuxièmement, la pseudodensité de charge n'est pas obtenue par le calcul de la somme des modules carrés des fonctions d'ondes comme c'était le cas avec les pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme augmenté doit être ajouté dans la région de cœur. (3) Une troisième complication, mais moins importante est la relaxation de la norme conservée qui entraînera une baisse de la transférabilité des pseudopotentiels. Cependant, les pseudopotentiels proposés par Vanderbilt ont été présenté pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est quasiment négligeable face au coût des calculs [2].

La construction de Vanderbilt débute par la forme séparable généralisée multi-référence des pseudopotentiels non-locaux, en redéfinissant l'opérateur potentiel nonlocal comme :

$$\Delta \hat{V}_l^{\text{US}} = \sum_{i,j} D_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|, \quad \text{où} \quad D_{ij}^l = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l, \quad (3.68),(3.69)$$

de sorte que

$$\Delta \hat{V}_l^{\text{US}} = \sum_{i,j} B_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| + \sum_{i,j} \varepsilon_{il} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|. \quad (3.70)$$

Le premier terme est le même que les pseudopotentiels séparables généralisés à norme conservée, tandis que le second terme ne s'annule que si la condition de conservation de norme généralisée  $Q_{ij}^l = 0$  est imposée. Si ce n'est pas le cas, alors la relation entre la norme de la fonction d'onde tous électrons et la norme de la pseudofonction d'onde est :

$$\langle \Phi_{\text{AE}}^{ilm} | \Phi_{\text{AE}}^{jlm} \rangle_{r_c} = \langle \Phi_{\text{PP}}^{ilm} | \Phi_{\text{PP}}^{jlm} \rangle_{r_c} + Q_{ij}^l = \langle \Phi_{\text{PP}}^{ilm} | (1 + \sum_{i,j} Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|) | \Phi_{\text{PP}}^{jlm} \rangle_{r_c}. \quad (3.71)$$

Celle-ci peut être écrite dans une forme plus condensée, en définissant un opérateur de recouvrement nonlocal :

$$\hat{S} = 1 + \sum_l \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|, \quad (3.72)$$

de sorte que la condition de conservation de norme soit :

$$\langle \phi_{AE}^{ilm} | \phi_{AE}^{ilm} \rangle_{r_c} = \langle \phi_{PP}^{ilm} | \hat{S} | \phi_{PP}^{ilm} \rangle_{r_c}. \quad (3.73)$$

Avec cette définition, l'Hamiltonien s'écrit comme

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{loc}^{PP} + \sum_{l'} \Delta V_{l'}^{sep} + \sum_{l'} \sum_{i,j} \varepsilon_{il'} Q_{ij}^{l'} \sum_{m'=-l'}^{l'} |\beta_i^{l'm'}\rangle \langle \beta_j^{l'm'}|, \quad (3.74)$$

les pseudofonctions d'onde  $|\phi_{PP}^{ilm}\rangle$  sont les solutions d'un problème atomique de valeurs propres généralisées

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Phi_{PP}^{ilm}\rangle &= \varepsilon_{il} |\Phi_{PP}^{ilm}\rangle + \sum_{l'} \sum_{i,j} \varepsilon_{il'} Q_{ij}^{l'} \sum_{m'=-l'}^{l'} |\beta_i^{l'm'}\rangle \langle \beta_j^{l'm'} | \Phi_{PP}^{ilm}\rangle \\ &= \varepsilon_{il} \hat{S} |\Phi_{PP}^{ilm}\rangle, \end{aligned} \quad (3.75)$$

où seule la composante angulaire  $l$  des opérateurs de recouvrement nonlocal produisent des éléments non nuls de la matrice avec un état de moment angulaire bien défini  $l$  telles que  $|\phi_{PP}^{ilm}\rangle$ .

Pour ce problème aux valeurs propres généralisées, (3.71) est modifié à

$$-\frac{1}{2} \left\{ [rR_l(\varepsilon, r)]^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln R_l(\varepsilon, r) \right\}_{r_c} = \langle \Phi_{PS}^{ilm} | \Phi_{PS}^{ilm} \rangle_{r_c} + Q_{ii}^l, \quad (3.76)$$

et le critère de transférabilité devient que la norme de la fonction d'onde de tous électrons devrait être assortie par celle de pseudofonction d'onde plus les éléments diagonaux de  $\hat{Q}$ . Les éléments de la matrice  $Q_{ii}^l$  représentent la quantité de charge manquant dans la pseudofonction d'onde de moment angulaire  $l$ , calculée utilisant l'énergie de référence  $\varepsilon_{il}$ .

Par conséquent, en relaxant la contrainte de conservation de norme, toutes les fonctions d'onde à des énergies de référence différentes peuvent être traitées indépendamment en demandant seulement la correspondance des dérivées logarithmiques au rayon de coupure  $r_c$ .

Pratiquement, cela signifie que le rayon  $r_c$  peut être choisie assez grand, au-delà du maximum de la fonction d'onde radiale. Pour des grands rayons de coupure, la dérivée de la fonction d'onde est plus petite, et ainsi, puisqu'il n'y a aucune contrainte sur la norme, les pics aigus dans la pseudofonction d'onde peuvent être évités, ainsi ayant pour résultat des fonctions d'onde plus lisses. En principe, il semble comme si on a à résoudre une équation de valeur propre généralisée pourrait augmenter le coût informatique du calcul. Les éléments de matrice de l'opérateur de recouvrement (3.70), cependant, ont la même forme que ceux de l'opérateur pseudopotentiel nonlocal (3.66), et les deux peuvent être pris ensemble sans encourir aucune dépense informatique significative supplémentaire.

Dans ce schéma, même si les fonctions d'onde pseudo et tous électrons sont identiques au-delà de rayon de coupure, la charge incluse dans la région pseudisée est différente. Puisque dans un calcul self-consistent de type Kohn-Sham, le potentiel dépend de la densité de charge si la densité de charge de valence est définie seulement par la pseudofonction d'onde, alors le manque de charge dans la région pseudisée rendra le potentiel de Kohn-Sham incorrect. Ceci peut être pris en considération en écrivant la densité de charge de valence comme

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \sum_n |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 + \sum_l \sum_{i,j} \rho_{ij}^l Q_{ij}^l(\mathbf{r}), \quad (3.77)$$

où la première somme court sur les états occupés,

$$\rho_{ij}^l = \sum_n \sum_{m=-l}^l \langle \beta_i^{lm} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \beta_j^{lm} \rangle \quad (3.78)$$

et 
$$Q_{ij}^l(\mathbf{r}) = \Phi_{AE}^{ilm*}(\mathbf{r}) \Phi_{AE}^{jlm}(\mathbf{r}) - \Phi_{PP}^{ilm*}(\mathbf{r}) \Phi_{PP}^{jlm}(\mathbf{r}). \quad (3.79)$$

Intégrant cette densité, on trouve

$$\begin{aligned} \int \rho_v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle + \sum_n \sum_l \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l \langle \varphi_n | \beta_j^{lm} \rangle \langle \beta_i^{lm} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Si les solutions du problème autocohérent de valeurs propres généralisées, sont normalisées en fonction de  $\langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$ , alors la densité de charge  $\rho_v(\mathbf{r})$  s'intègre exactement au nombre d'électrons de valence dans le système. Les fonctions  $Q_{ij}^l(\mathbf{r})$  sont un sous-produit de la procédure de génération de pseudopotentiel, et sont calculés une fois pour

toutes de la même manière que les pseudopotentiels. Les quantités  $\rho_{ij}^l$  représentent une sorte de matrice de densité, qui dépend des orbitales auto-cohérentes.

L'équation séculaire autocohérente retenir la même forme aux valeurs propres généralisées (3.73), où le potentiel local inclut les contributions usuelles de l'interaction électron-électron de Hartree et l'échange-corrélation ;  $V_{loc}[\rho_s(\mathbf{r})]=V_{loc}^{pp}(\mathbf{r})+V_H[\rho_v(\mathbf{r})]+V_{xc}[\rho_v(\mathbf{r})]$ .

En outre, en raison de la non-localité de l'opérateur de recouvrement  $\hat{S}$ , il y a aussi une contribution de ces deux termes pour la partie non-locale du potentiel, dont les éléments de la matrice devenus

$$\bar{D}_{ij}^l = D_{ij}^l + \int \{V_H[\rho_v(\mathbf{r})]+V_{xc}[\rho_v(\mathbf{r})]\} Q_{ij}^l(\mathbf{r}) \mathbf{dr}. \quad (3.81)$$

L'équation séculaire est obtenu par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie avec le terme de pseudopotentiel nonlocal modifié, en conservant la contrainte de normalisation généralisée. Très intéressant, selon le deuxième terme de (3.76), la contribution de pseudopotentiel nonlocal dépend autocohérent de la densité de charge, s'adaptant elle-même aux changements dans la configuration de charge dues à l'environnement. Cette fonction est censée améliorer la transférabilité au-dessus des pseudopotentiels à normes conservées, non-polarisables.

Les quantités  $Q_{ij}^l(\mathbf{r})$  qui représentent la densité de charge de valence manquante dans la région pseudisée peuvent être des fonctions assez raides et, dans l'esprit de NLCC, ils doivent être pseudisée au-dessous d'un certain petit rayon de coupure  $R_{cc}$ . Dans des applications à l'état solide, toutes les sommes sur les états dans les expressions ci-dessus doivent être complétées avec des sommes sur les points- $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin.

Une importante particularité de ce pseudopotentiel est le fait que comme les procédés d'itérations sont auto-cohérents, la contribution de l'augmentation de charge à l'intérieur de la sphère change avec les fonctions d'onde. Cette charge contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham. Comme cette contribution est décrite comme étant une partie du pseudopotentiel, on peut estimer que le pseudopotentiel se développe durant le calcul. Dans tous les cas, l'évolution de l'augmentation de la charge et sa contribution au potentiel permettent de grandes valeurs de  $r_c$  (donnant des pseudopotentiels très lisses) qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans sacrifier l'exactitude du calcul [2].

Les conditions suivantes sont satisfaites dans ce formalisme :

- Les valeurs propres pseudo sont égales à celles de tous électrons, et les orbitales correspondantes correspondent exactement à l'extérieur des rayons de cœur.

- Les propriétés de diffusion sont correctes à chaque énergie de référence. Ainsi, la transférabilité peut être systématiquement améliorée en augmentant le nombre de ces énergies.
- La densité de charge de valence est précisément égale à la densité de valence tous électrons dans la configuration de référence.

**Bibliographies**

- [1] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [2] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [3] C.G. Broyden, Math. Comp. 19 (1965) 577.
- [4] F. Bloch. Z. Phys., 59 (1929) 208.
- [5] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Physiques des Solides (traduit par Franck Biet et Hamid Kachkachi) (EDP Sciences, France 2002).
- [6] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006).
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. PACK. Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [8] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov. Phys. Status Solidi, 119 (1983) 9.
- [9] D. J. Chadi and M. L. COHEN. Phys. Rev. B 8 (1973) 5747.
- [10] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen. J. Phys. C 6 (1973) 1572.
- [11] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys, Vol 64 (1992) 1045.
- [12] E. Fermi, Il Nuovo Comment 11, 157 (1934).
- [13] H. Hellmann, J. Chem. Phys. 3 (1935) 61.
- [14] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [15] L. Kleinman and J. C. Phillips, Phys. Rev. 118 (1960). 1153.
- [16] E. Antončík, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 314.
- [17] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [18] D.R. Hamman, M. Schuller, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [19] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B 26 (1982) 4199.
- [20] G.P Kerker, J. Phys. C 13 (1980) L189.
- [21] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [22] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 8861.
- [23] J. Zhu, W. X. Wang, and S. G. Louie, Phys. Rev. B 45 (1992) 8887.
- [24] G. E. Engel and R. J. Needs, Phys. Rev. B 41(1990) 7876.
- [25] S. B. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 26 (1982) 1738.
- [26] L. Kleinman and O. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1425.
- [27] P. E. Blochl, Phys. Rev. B 41 (1990) 5414.

[28] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.

[29] X. Gonze, P. Kackell, M. Scheffler. Phys. Rev. B 41 (1990)12264.

---

# **CHAPITRE 4**

***Description du code CASTEP et  
détails de calculs***

---

---

# CHAPITRE 4

## Description du code CASTEP et détails de calculs

---

### SOMMAIRE

---

4.1	Présentation du code CASTEP	103
4.2	Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP	103
4.3	L'optimisation de la géométrie avec CASTEP	104
4.4	Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états	106
4.4.1	Structure de bandes électroniques	106
4.4.2	Densité d'états électroniques	108
4.4.3	Calcul des charges	109
4.4.4	Méthode de calcul des constantes élastiques	109
4.5	Paramètres de calculs	110
4.6	Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques	111
	Bibliographies	115

---

*En effet, il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, on cite comme exemple WIEN2K, Dmol3 (Delley, 1990) VASP (Kresse & Furthmüller, 1996), GAUSSIAN (Gaussian 03), ABINIT (Gonze et al., 2002), CRYSTAL (Dovesi et al., 2010), BigDFT (GENOVESE et al., 2009). Dans ce travail, nous utiliserons le code de calcul CASTEP, commercialisé par Accelrys®.*



## 4.1 Présentation du code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et *al* [1-3]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys ©. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploie des conditions périodiques, des supercellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels *ab initio* avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft. Des procédures de minimisation directe de l'énergie sont utilisées pour obtenir, autocohérente, les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur  $\mathbf{G}$  appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points- $\mathbf{k}$  car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points- $\mathbf{k}$ . Comme mentionné précédemment, CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [4]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points- $\mathbf{k}$  de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

## 4.2 Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés, deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP : Density Mixing (DM) [5] et EDFT [6]. Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de

convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation ( $\rho_{out}$ ) est mélangée avec la densité initiale ( $\rho_{in}$ ) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Dans ce schéma, CASTEP supporte quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing), dans l'ordre croissant de robustesse. L'approche basée sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres.

Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique (All bands/EDFT), impliquant la minimisation de l'énergie totale. Les fonctions d'onde électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes planes et les coefficients d'expansion sont variés de façon à minimiser l'énergie totale. Cette minimisation est effectuée en utilisant une méthode de toutes bandes (all-bands) qui permet la mise à jour simultanée de toutes les fonctions d'onde. Le schéma utilise une technique de gradients conjuguée préconditionné [3].

Le principal avantage de la méthode *density-mixing* est sa robustesse pour les systèmes métalliques, en particulier pour les surfaces métalliques. La technique de minimisation traditionnelle de l'énergie totale pourrait devenir instable dans un système métallique avec la cellule allongée dans une dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de supercellule sur les surfaces. La technique *density-mixing* converge aussi bien pour les cas isolants et les cas métalliques, et offre au moins un facteur de trois dans l'augmentation de la vitesse pour les isolants de taille moyenne.

### 4.3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues le théorème de Hellmann-Feynman [7,8].

Si un Hamiltonien dépend d'un paramètre  $\lambda$ , la dérivée de l'énergie du système par rapport à  $\lambda$  alors s'écrit, avec  $E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$  :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda'} \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{H}_\lambda | \Psi_{\lambda'} \rangle \Big|_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (4.1)$$

Le premier terme de (4.1) s'annule par le principe variationnel, et nous trouvons le Hellmann-Feynman théorème de [9] :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (4.2)$$

L'Hamiltonien total du système dépend paramétriquement des positions nucléaires. Soit un noyau  $I$  de position  $\mathbf{R}_I$ , la force exercée sur lui est

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \Psi | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi \rangle = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \frac{Z_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3}. \quad (4.3)$$

Cette équation peut être utilisé pour trouver les géométries d'équilibre d'une molécule ou d'un solide en faisant varier toutes les  $\mathbf{R}_I$  jusqu'à l'énergie soit minimale et  $-\partial E / \partial \mathbf{R}_I = 0$ . Ainsi, la méthode de Hellmann-Feynman ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système.

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation est effectuée de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

## 4.4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états

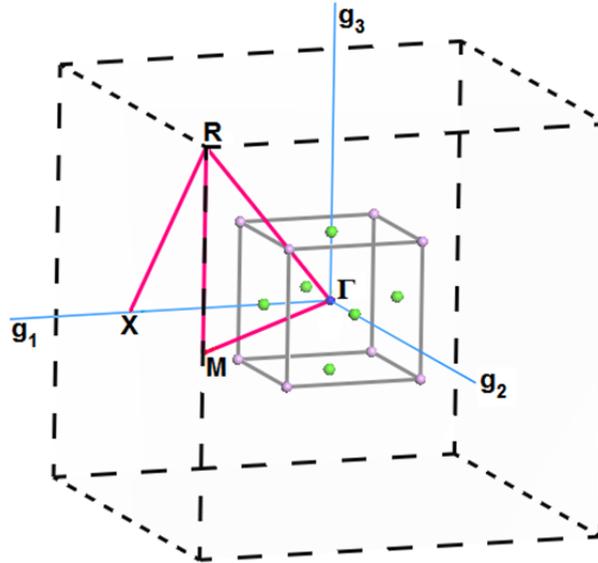
### 4.4.1 Structure de bandes électroniques

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), i.e., la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs optiques. Cependant, le gap d'énergie calculé à partir des valeurs propres de Kohn-Sham utilisant les méthodes LDA et GGA est sous-estimé par rapport du gap d'énergie obtenu expérimentalement. En fait, c'est une propriété où la GGA n'apporte pas d'amélioration au-delà LDA. Généralement l'écart entre le gap obtenu utilisant la DFT pure et le gap expérimental est de l'ordre 50 % à 100 %.

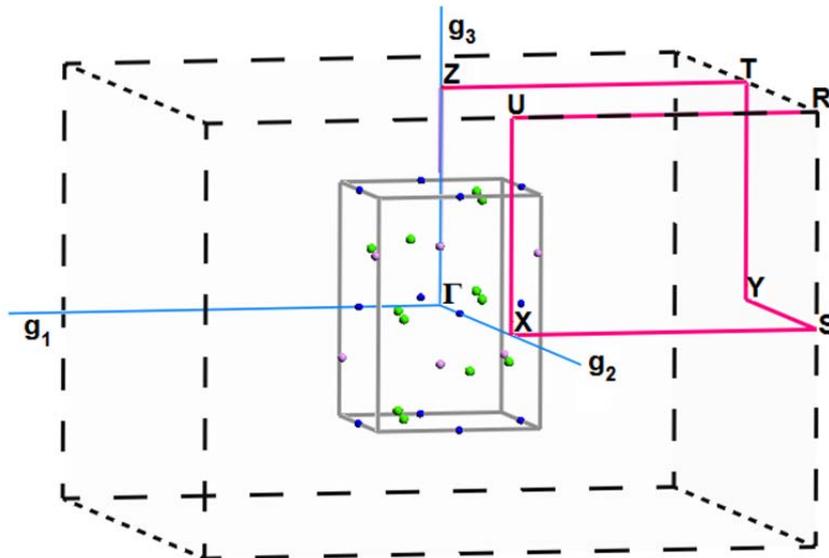
Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, un calcul de l'énergie à un point (single-point énergie calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de points- $\mathbf{k}$ , le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques.

Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de  $\mathbf{k}$ . Les *minima* et *maxima* énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point  $\mathbf{k}$  la valeur propre associée à une bande donnée. On obtient ainsi une courbe  $E_{\text{band}} = f(d\mathbf{k})$  avec  $d\mathbf{k}$  la distance séparant les différents points- $\mathbf{k}$ . Les figures (3.1) et (3.2) montrent la zone de Brillouin liée à la structure cubique simple et la structure orthorhombique respectivement, avec les points- $\mathbf{k}$  de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude. Les quatre points  $\mathbf{k}$  de haute symétrie de la ZB pour le réseau cubiques possèdent les coordonnées suivante ;  $\Gamma$  (0 0 0), R (0.5 0.5 0.5), M (0.5 0.5 0) et X (0.5 0 0). Les points  $\mathbf{k}$  de haute symétrie associées à la ZB du réseau

orthorhombique :  $\Gamma$  (0 0 0), Z (0 0 0.5), T (-0.5 0 0.5), Y (-0.5 0 0), S (0 0.5 0) et U (0 0.5 0.5).



**Figure 4.1:** Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple ( $Pm-3m$ ) et les points- $k$  de haute symétrie. ( $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  sont les vecteurs du réseau réciproque).



**Figure 4.2:** Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique ( $Pbnm$ ) et les points- $k$  de haute symétrie. ( $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  sont les vecteurs du réseau réciproque).

### 4.4.2 Densité d'états électroniques

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, *Total Density of States*) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, *Partial density of states*). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [11] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes constitutifs du système.

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande  $n$ , la densité d'états

$$N_n(E) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (4.4)$$

où  $N_n(E)$  décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que le  $N_n(E)dE$  est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes permis dans la  $n^{\text{ième}}$  bande dans la fenêtre d'énergie de  $E$  à  $(E + dE)$ .

La densité d'états totale,  $N(E)$ , est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de  $N(E)$  de moins l'infini au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

Dans un système à spin polarisé, des DOS distinctes pour les électrons de spin up et spin down peuvent être introduites. Leur somme produit la densité d'états totale (TDOS) et leur différence est appelée la densité d'états de spin (SDOS, *spin density of states*).

La DOS est un concept mathématique utile, permettant l'intégration en termes de l'énergie de l'électron pour être utilisé à la place de l'intégration sur la zone de Brillouin. En outre, la densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence, le gap d'énergie dans les isolants et le nombre et l'intensité des principales caractéristiques sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique causés, par exemple, par une pression externe.

Le code CASTEP utilise un schéma d'interpolation linéaire simplifié développé par Ackland [10]. Cette méthode est basée sur une interpolation linéaire dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-pack, suivie par l'échantillonnage d'histogramme de l'ensemble résultant des énergies de bandes.

Pour un système donné, la combinaison des PDOS, de la structure de bande et des isosurfaces de densité électronique associées à chacune de ces bandes forme un outil puissant de caractérisation des propriétés électroniques du système.

#### **4.4.3 Calcul des charges**

Le calcul des charges atomiques et des éventuels transferts de charge est une donnée très utile en chimie. Ces dernières n'étant pas observables dans les molécules et les solides, elles ne sont pas données de façon explicite comme résultant d'un calcul de chimie quantique. Avec l'utilisation de bases de projection, le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken [11]. Cependant cette analyse n'est pas applicable lors de l'utilisation d'ondes planes ; en raison de la nature délocalisée des états de base, elle ne fournit aucune information concernant la localisation des électrons dans le système (les fonctions d'ondes ne sont pas associées à un atome en particulier). Dans le code CASTEP, l'analyse de la population de Mulliken est effectuée en utilisant une projection des états ondes planes sur une base localisée en utilisant une technique décrite par Sanchez-Portail et *al.* (1995) [12]. L'analyse de la population des états projetés résultante est ensuite effectuée en utilisant le formalisme de Mulliken. Cette technique est largement utilisée dans l'analyse des calculs de structure électronique réalisées avec des jeux de base LCAO.

#### **4.4.4 Méthode de calcul des constantes élastiques**

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method). Il ya d'autres méthodes plus sophistiquées pour le calcul des constantes

élastiques à partir des calculs de la DFT (par exemple, basé sur la méthode de la réponse linéaire), mais elles impliquent des changements significatifs apportés au code DFT lui-même, plutôt que d'utiliser l'output d'un calcul standard DFT pour une cellule unitaire déformée.

#### 4.5 Paramètres de calculs

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, les deux approximations ; l'approximation de la densité local LDA développée par Ceperley et Adler [13] et analytiquement paramétrée par Perdew et Zunger [14] (LDA ; CA-PZ), et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof, (GGA-PBE96) [15]. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément les pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©).

Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit : Ca :  $3s^2 3p^6 4s^2$ , N :  $3s^2 3p^3$ , Ge :  $4s^2 3p^2$ , Sn :  $5s^2 5p^2$ , P :  $3s^2 3p^3$ , As :  $4s^2 3p^3$ , Sb :  $5s^2 5p^3$ , Bi :  $6s^2 6p^3$ .

Les critères de convergence utilisés ici sont :

- Tolérance par rapport à l'énergie :  $5.0e^{-5}$  eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.1 eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.2 GPa.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal :  $5.0e^{-3}$  Å.

Deux points techniques doivent être fixés dans un calcul de premier principe pour un matériau donné : la taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie de *cutoff* et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de points-**k** dans l'espace du réseau réciproque. Ce dernier paramètre dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer. Il est important de noter que l'utilisation des pseudopotentiels ultrasoft permet de réduire l'énergie de *cutoff* qu'il fallut utilisée pour aboutir à des bons résultats contrairement au pseudopotentiel à norme conservée. Puisque les matériaux étudiés dans ce travail possèdent la même structure (cubique simple) et ont des paramètres structuraux proches, nous avons utilisé les mêmes critères, énergie de *cutoff* et nombre de points-**k**, pour tous matériaux. Les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 400 eV. L'échantillonnage de la zone de

Brillouin a été réalisé en utilisant 35 points- $\mathbf{k}$  dans la partie irréductible, qui correspondait à l'ensemble points de Monkhorst-Pack  $9 \times 9 \times 9$ . Pour les calculs des densités d'états totales et partielles, la ZBI a été échantillonnée avec une densité de maillage de  $15 \times 15 \times 15$  équivalent à 120 points- $\mathbf{k}$ . Pour le calcul des propriétés de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique nos tests montrent qu'on peut atteindre de bons résultats avec une énergie de coupure égale à 380 eV et une densité de maillage  $5 \times 5 \times 4$  (correspond à 18 points). Pour le calcul des densités d'états, nous avons travaillé avec 100 points- $\mathbf{k}$  équivalent à  $10 \times 10 \times 7$ .

#### 4.6 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux antipérovskites considérés dans la présente thèse, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [16,17]. La méthode du calcul utilisé dans GIBBS est bien décrite dans la référence [16]. Étant donné l'énergie d'un solide ( $E$ ) en fonction du volume moléculaire ( $V$ ), le programme GIBBS utilise le modèle quasi-harmonique de Debye (décrit dans l'annexe E) pour générer la température de Debye  $\Theta(V)$ , obtient la fonction de Gibbs non-équilibre  $G^*(V; P, T)$ , et minimise  $G^*$  pour dériver l'équation d'état thermique (EOS)  $V(P, T)$  et le potentiel chimique  $G(P, T)$  de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de  $P$  et  $T$  à partir des relations thermodynamiques classiques. Le programme se concentre en obtenir autant que possible de renseignements thermodynamiques à partir d'un ensemble minimal de données ( $E, V$ ), ce qui convient pour analyser la sortie de coûteux calculs de structure électronique, ajoutant des effets thermiques à un faible coût de calcul. Toutes les trois équations d'états analytiques (EOS) largement utilisés dans la littérature peuvent être ajustées aux data  $P$ - $V$  ( $P, T$ ), ce qui donne un autre ensemble de modules de compressibilité isothermes et leurs dérivés de pression qui peuvent être introduites machinalement dans le modèle de Debye.

##### 3.1.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye

Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume  $E(V)$  (ces data s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul *ab-initio*, CASTEP par exemple, le programme que nous avons employé dans notre thèse). L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les

calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz  $A_{\text{vib}}$  qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  définie comme suivant :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (4.5)$$

Cette énergie est une fonction de volume, pression et température ( $V; P, T$ ) uniquement. L'énergie vibrationnelle  $A_{\text{vib}}$  est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle)  $g(\omega)$  :

$$A_{\text{vib}}(V; T) = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega. \quad (4.6)$$

L'étape suivante consiste à utiliser le modèle de Debye pour la densité d'états des phonons pour écrire la contribution vibrationnelle  $A_{\text{vib}}$  comme [16]

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right], \quad (4.7)$$

où  $D(\theta/T)$  est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (4.8)$$

$\theta$  est la température de Debye,  $n$  est le nombre d'atomes par formule unit (par molécule).

La température de Debye caractéristique du solide,  $\theta$  dans l'équation (4.8), est liée à la vitesse acoustique moyenne (Annexe D), étant donné que dans la théorie de Debye les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques. En supposant un solide isotrope, avec le coefficient de Poisson  $\eta$ ,  $\theta$  peut être évalué à partir de la relation [16]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (4.9)$$

où  $M$  est la masse moléculaire,  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique, et  $f(\eta)$  est donnée par

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (4.10)$$

Le module de compressibilité adiabatique  $B_s$

$$B_s = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (4.11)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre  $(P, T)$  en minimisant (4.6) par rapport à  $V$  ou de façon équivalente, en résolvant

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0. \quad (4.12)$$

De cette manière, le volume  $V_{\text{opt}}(P, T)$  qui minimise  $G^*$  donne tous deux l'équation d'états thermique  $V(P, T) = V_{\text{opt}}(P, T)$ , et le potentiel chimique,  $\mu(P, T) = G^*(V_{\text{opt}}(P, T); P, T)$ . Finalement, le module de compressibilité isotherme, défini par la relation d'équilibre thermodynamique

$$B_T(P, T) = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (4.13)$$

dans laquelle  $V$  est le volume d'équilibre, peut également exprimer comme [16]

$$B_T(P, T) = \left[ V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{\text{opt}}(P, T)}, \quad (4.14)$$

en vertu la condition (4.13) qui définit le volume d'équilibre.

Pour simplifier le processus de minimisation/dérivation impliqué dans les équations (4.12) et (4.15), il est nécessaire d'ajuster les valeurs numériques de  $G^*(V; P, T)$  et  $E(V)$  à une fonction analytique appropriée.

La technique de minimisation/dérivation, i.e., la procédure de lissage des fonctions  $G^*$  et  $E$  considérée dans le programme GIBBS est bien décrite dans les références [16,17].

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température  $(P, T)$  données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermodynamiques appropriées. Par exemple, l'énergie de vibration interne ( $U_{\text{vib}}$ ), la capacité thermique ( $C_{V, \text{vib}}$ ), et l'entropie ( $S_{\text{vib}}$ ) dans le modèle quasi-harmonique de Debye s'expriment comme suit :

$$U_{\text{vib}} = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right]. \quad (4.15)$$

$$C_{V,\text{vib}} = 3nk_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right]. \quad (4.16)$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Grüneisen, définie comme

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}. \quad (4.17)$$

La seule dépendance explicite de ce paramètre est sur  $V$ . Cependant, étant donné que la dérivée doit être évaluée au volume d'équilibre à chaque  $T$  et  $P$ , il a une dépendance implicite à l'égard de ces deux paramètres. Bien que l'équation (4.18) puisse être employée directement pour obtenir le  $\gamma$ , il est plus précis pour le dériver de l'équation de Mie-Grüneisen

$$P - P_{\text{static}} = \gamma \frac{U_{\text{vib}}}{V}. \quad (4.18)$$

Le second membre de cette équation représente la contribution thermique à la pression.

Enfin, la dilatation thermique ( $\alpha$ ), la capacité thermique à pression constante ( $C_{P,\text{vib}}$ ), et le module de compressibilité adiabatique sont données par :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,\text{vib}}}{B_T V}, \quad (4.19)$$

$$C_{P,\text{vib}} = C_{V,\text{vib}} (1 + \alpha \gamma T), \quad (4.20)$$

$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma T). \quad (4.21)$$

Plus de détails sur GIBBS peuvent être trouvées dans les références [16-17].

**Bibliographies**

- [1] Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnip, Matt I. J. Probert, Keith Refson and Mike C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [2] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [3] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [5] G.Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [6] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.
- [7] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, 1937).
- [8] R. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [9] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [10] G. J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 2233.
- [11] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, (1955) 1833.
- [12] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, *Solid State Commun.* 95 (1995) 685.
- [13] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [16] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Computer Physics Communications.* 158 (2004) 57.
- [17] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 368 (1996) 245.

---

## **PARTIE II**

*Application du formalisme DFT basé sur l'approche des pseudopotentiels à ondes planes aux antipérovskites à base d'azote  $X^{IV}NCa_3$  ( $X^{IV} \equiv Ge, Sn \text{ et } Pb$ ) et  $X^VNCa_3$  ( $X^V \equiv P, As, Sb \text{ et } Bi$ ).*

---

---

# CHAPITRE 5

## *ÉTUDE DES ANTIPEROVSKITES*

*$X^{IV}NCa_3 : X^{IV} \equiv Ge, Sn \text{ et } Pb$*

---

---

# CHAPITRE 5

## Étude des antiperovskites $X^{IV}N\text{Ca}_3$ : $X^{IV} \equiv \text{Ge, Sn}$ et **Pb**.

---

### SOMMAIRE

---

5.1	Introduction	123
5.2	Propriétés structurales	123
5.2.1	Propriétés structurales à pression nulle	124
5.2.2	Équation d'état des matériaux $X^{IV}N\text{Ca}_3$	125
5.3	Propriétés électroniques	130
5.3.1	Propriétés électroniques à pression nulle	130
5.3.1.1	Structure de bandes électroniques	130
5.3.1.2	Densité d'états électroniques	132
5.3.1.3	Densité de charge et analyse de populations de Mulliken	135
5.3.1.3.1	Analyse de population de Mulliken	135
5.3.1.3.2	Densité de charges électroniques de valence	137
5.3.2	Effet de la pression sur les propriétés électroniques	139
5.3.2.1	Structure de bandes électroniques	139
5.3.2.2	Densités d'états électroniques	141
5.3.2.3	Analyse de population de Mulliken <i>et</i> densité de charge	144
5.3.2.3.1	Analyse de population de Mulliken	144
5.3.2.3.2	Densité de charges électroniques de valence sous pression	144
5.4	Propriétés élastiques	146
5.4.1	Propriétés élastiques à pression nulle	147
5.4.1.1	Constantes élastiques $C_{ij}$	147
5.4.1.2	Stabilité mécanique	148
5.4.1.3	Anisotropie élastique	149
5.4.1.4	Vitesses d'ondes élastiques	149
5.4.1.5	Propriétés élastique des $X^{IV}N\text{Ca}_3$ en phase polycristalline ; l'élasticité isotrope	151
5.4.1.6	Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	153
5.4.2	Effet de la pression sur les propriétés élastiques	154
5.4.2.1	Effet de la pression sur les $C_{ij}$	155
5.4.2.2	Stabilité mécanique sous pression	157
5.4.2.3	Evolution de l'anisotropie élastique en pression	159
5.4.2.4	Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes	160
5.4.2.5	Température de Debye sous pression	164
5.5	Etude des propriétés thermodynamiques	165
5.5.1	Paramètre de maille sous température	166
5.5.2	Module de compressibilité	168
5.5.3	Coefficient d'expansion thermique	170
5.5.4	La capacité calorifique	173
5.5.4.1	La capacité calorifique à volume constante	173
5.5.4.2	La capacité calorifique à pression constante	175
5.5.5	Température de Debye	177
5.6	Conclusion	179
	Bibliographies	182

---



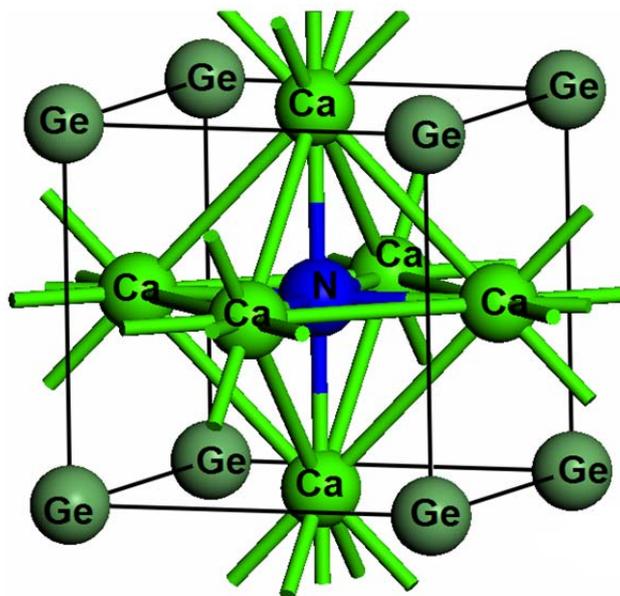
## 5.1 Introduction

Les antipérovskites à base d'azote  $X^{IV}NCa_3$  ( $X^{IV} \equiv Ge, Sn$  et  $Pb$ ) sujet de ce chapitre ont été élaborés par Chern et ces collaborateurs en 1991 [1]. La procédure d'élaboration est bien décrite dans la référence [2] : mélangé et pressé le poudre de  $Ca_3N_2^1$  avec l'élément  $X$  ( $Ge/Sn/Pb$ ) dans une granule (pastille) et ensuite chauffé la granule à 1000 °C dans l'écoulement de gaz  $N_2$  sec. L'étude expérimentale par DRX, effectuée par Chern et ces collègues, a révélé que  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  adoptent la structure antipérovskite cubique simple avec un paramètre de réseau égal respectivement 4.757, 4.946 et 4.955 Å. Les mesures de la conductivité électrique ont indiquées que les trois composés se comportent comme des conducteurs. Papaconstantopoulos et Pickett [3] ont calculé la structure électronique de  $PbNCa_3$  à pression nulle en se basant sur la méthode des ondes planes augmentées (APW). Ces auteurs ont montré un caractère métallique pour ce matériau avec une densité d'états au niveau de Fermi égale 3.16 états/eV.maille. Cependant, d'autres propriétés de ce composé telles que les propriétés mécaniques, les propriétés de liaisons interatomiques et les propriétés thermodynamiques restent encore inexplorées. Ainsi, dans notre recherche bibliographique, nous n'avons rencontré aucune étude ni expérimentale ni théorique sur les deux composés  $GeNCa_3$  et  $SnNCa_3$ . Ainsi, le présent chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  sous l'effet de la pression et de la température.

## 5.2 Propriétés structurales

Comme nous l'avons signalé précédemment, les antipérovskites à base d'azote  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , adoptent la structure antipérovskite cubique simple (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , numéro 221) décrite par  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La maille élémentaire de cette structure contient une seule molécule. Dans cette structure, les trois atomes de Ca occupent les milieux des faces du cube  $[(0.5 \ 0.5 \ 0), (0 \ 0.5 \ 0.5), (0.5 \ 0 \ 0.5)]$ , l'atome de l'azote est positionnée au centre de cube  $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$  est possède la coordinance 6 ;  $NCa_6$ , et l'atome  $Ge/Sn/Pb$  occupe les sommets  $(0 \ 0 \ 0)$ . La figure 5.1 présente la structure de  $GeNCa_3$ , un prototype de la structure antipérovskite cubique simple.

<sup>1</sup> Le nitrure de calcium  $Ca_3N_2$  a été préparé en chauffant le calcium granulaire ( $\sim 0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ cm}^3$ ) dans une atmosphère de  $N_2$  à 900 °C.



**Figure 5.1:** Structure de  $\text{GeNCa}_3$  comme un prototype de la structure antipérovskite cubique simple.

### 5.2.1 Propriétés structurales à pression nulle

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux de  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  à 0 GPa et 0 K. Les résultats de l'optimisation des géométries des trois matériaux, obtenus moyennant le code CASTEP et utilisant les deux méthodes GGA (PBE96) et LDA (LA-PZ), sont rapportés dans le tableau 5.1. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs sont données aussi dans le tableau 5.1 pour la comparaison. Comme le montre le tableau, nos valeurs de paramètres de maille obtenues soit par GGA ou par LDA sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales. Le passage de la LDA à la GGA améliore les résultats trouvés par rapport aux données expérimentales ; de meilleurs résultats sont obtenus avec la méthode GGA. Il peut être remarqué sur le tableau 5.1 que la GGA surestime le paramètre du réseau expérimental, tandis que la LDA le sous-estime. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT ; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. Les écarts des valeurs obtenues pour le paramètre du réseau  $a$  calculé par GGA (LDA) par rapport aux résultats expérimentaux sont de l'ordre de 0.62 % (1.38 %), 1.71 % (3.73 %) et 0.71 % (3.29 %) pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , respectivement. D'après nos résultats, la valeur trouvée du paramètre de maille augmente avec l'augmentation du rayon atomique de l'élément  $X$  :  $a(\text{GeNCa}_3) < a(\text{SnNCa}_3) < a(\text{PbNCa}_3)$ . Pour le cas de  $\text{PbNCa}_3$ , nos valeurs de  $a$ , comme le montre le tableau 5.1, s'accordent avec celle calculée par Papaconstantopoulos et Pickett utilisant la méthode APW.

**Tableau 5.1:** Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille  $a$ , la densité et distances interatomiques  $d$ , pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ .

		$a$ (Å)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{N-Ca}$ (Å)	$d_{X-Ca}$ (Å)	$d_{X-N}$ (Å)
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4.816	3.0738	2.408	3.406	4.171
	<b>LDA</b>	4.692	3.3254	2.346	3.318	4.063
	<b>Exp. [1]</b>	4.757	-	-	-	-
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4.903	3.5625	2.452	3.372	4.130
	<b>LDA</b>	4.768	3.8734	2.384	3.372	4.130
	<b>Exp. [1]</b>	4.946	-	-	-	-
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4.935	4.7185	2.467	3.489	4.273
	<b>LDA</b>	4.797	5.1349	2.399	3.392	4.155
	<b>Exp. [1]</b>	4.955	-	-	-	-
	<b>Théo. [2]</b>	4.91	-	-	-	-

### 5.2.2 Équation d'état des matériaux $X^{IV}NCa_3$

Les figures 5.2, 5.3 et 5.4 illustrent les diagrammes des équations d'états énergie-volume,  $E(V)$ , de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  respectivement, obtenues dans le cadre des deux approximations GGA et LDA. Afin de déterminer le module de compressibilité à  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  des trois antipérovskites à l'équilibre (i.e., à 0 GPa et 0 K), on a ajusté les diagrammes  $E(V)$  obtenus avec la GGA et LDA par l'équation d'état de troisième ordre de Birch [3] donnée par :

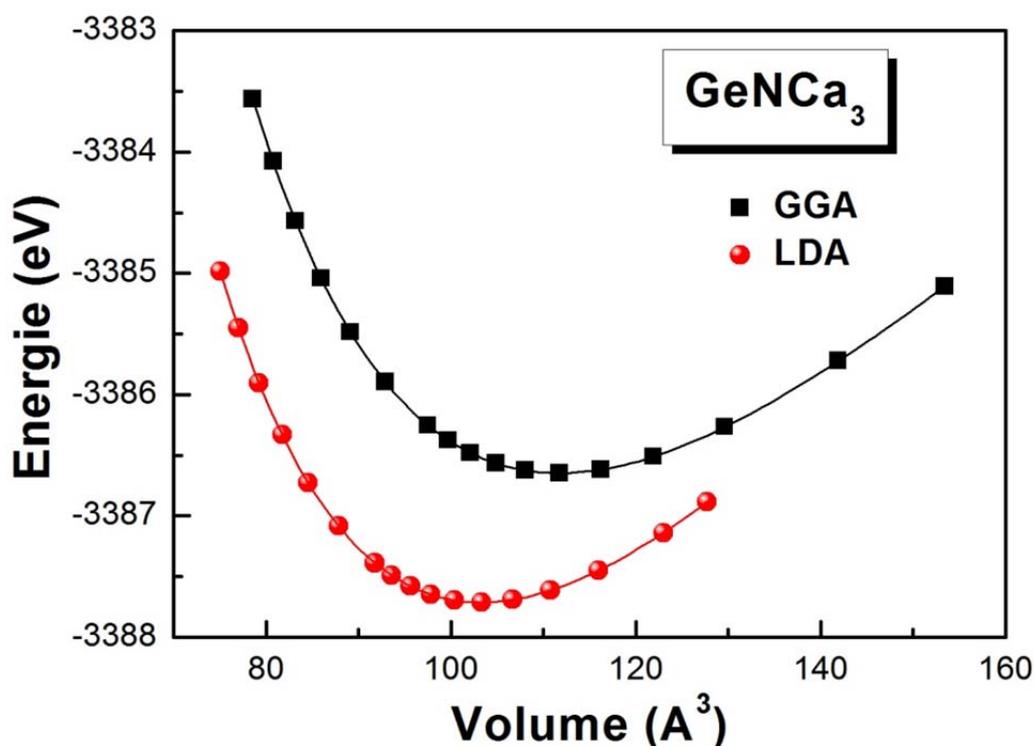
$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (5.1)$$

où  $E_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles. Les valeurs de  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $V_0$  et  $E_0$ , obtenues dans les deux approximations GGA et LDA, sont données sur le tableau 5.2. Il se trouve que le module de compressibilité  $B_0$  décroît dans l'ordre suivant :  $B_0(GeNCa_3) > B_0(SnNCa_3) > B_0(PbNCa_3)$ . Sachant que le volume d'équilibre de la cellule unitaire de ces matériaux augmente de  $GeNCa_3$  à  $SnNCa_3$  à  $PbNCa_3$ , les résultats obtenus pour  $B_0$  sont en bon accord avec la relation bien connue entre le module de compressibilité et le volume  $B \propto V^{-1}$ . Les grandes valeurs du module de

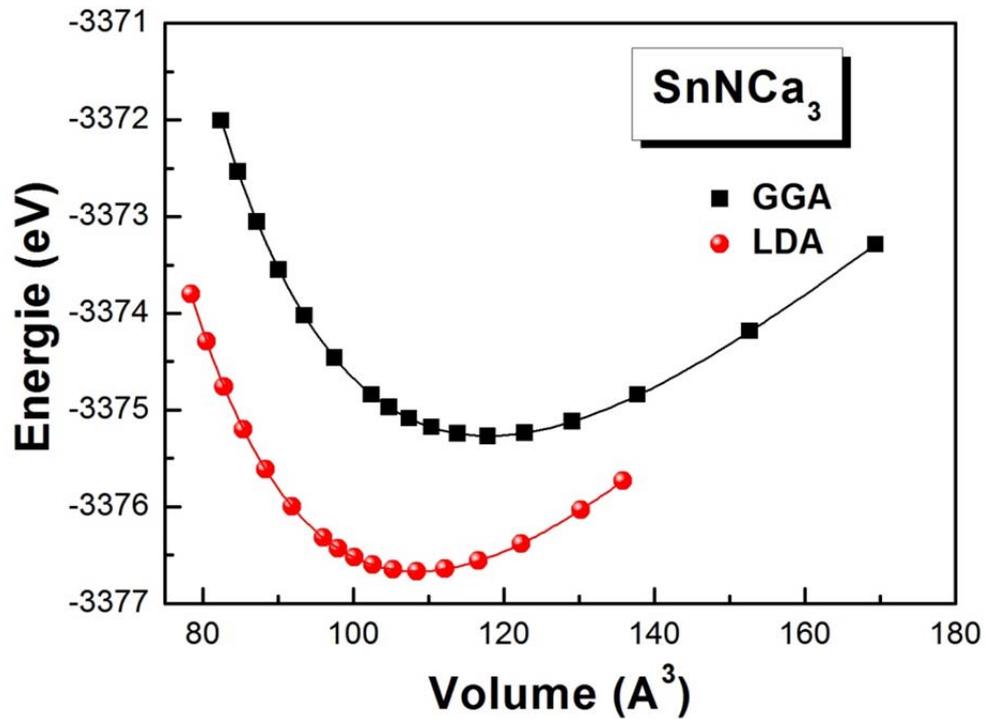
compressibilité données par la LDA par rapport à celles obtenues utilisant la GGA s'expliquent par le fait que le volume calculé par la méthode LDA est petit que celui calculé par la GGA. Notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique sur  $B_0$  et  $B'_0$  des matériaux considérés pour les comparer avec nos résultats.

**Tableau 5.2:** Volume d'équilibre  $V_0$ , énergie totale  $E_{\text{tot}}$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , obtenus par lissage des équations d'états  $E(V)$  et  $P(V)$  (les valeurs entre parenthèse) via les équations d'état de Birch et de Birch-Murnaghan.

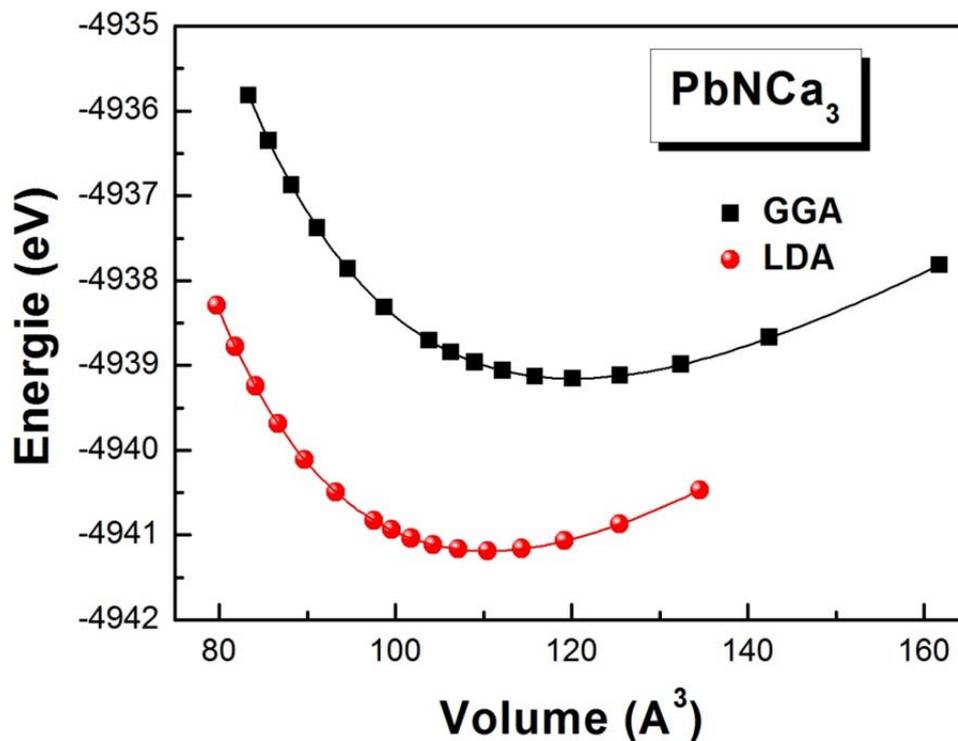
		$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	$E_{\text{tot}}$ (eV)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	111.750	-3386.647	54.92 (56.05)	4.064 (4.004)
	<b>LDA</b>	103.304	-3387.713	66.09 (67.70)	4.064 (3.854)
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	117.927	-3375.268	52.87 (53.54)	4.166 (4.087)
	<b>LDA</b>	108.458	-3376.668	63.89 (64.93)	4.100 (3.967)
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	120.170	-4939.156	50.21 (50.60)	4.229 (4.176)
	<b>LDA</b>	110.429	-4941.187	61.69 (62.27)	4.323 (4.151)



**Figure 5.2:** Energie en fonction de volume pour  $\text{GeNCa}_3$ , obtenue dans le cadre des deux approximations GGA et LDA.



**Figure 5.3:** Energie en fonction de volume pour  $SnNCa_3$ , obtenue dans le cadre des deux approximations GGA et LDA.

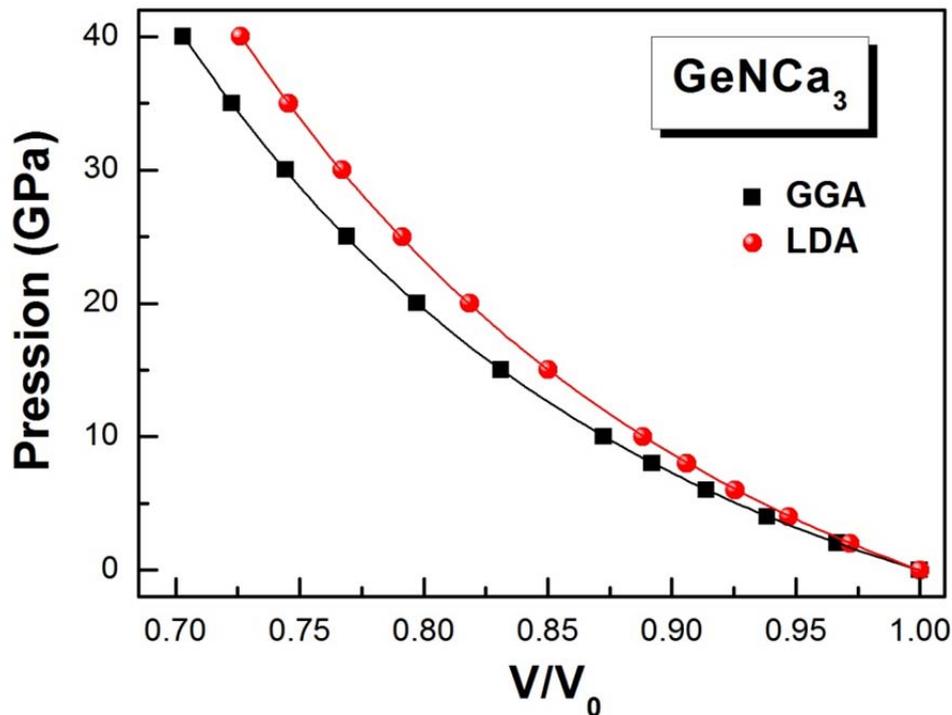


**Figure 5.4:** Energie en fonction de volume pour  $PbNCa_3$ , obtenue dans le cadre des deux approximations GGA et LDA.

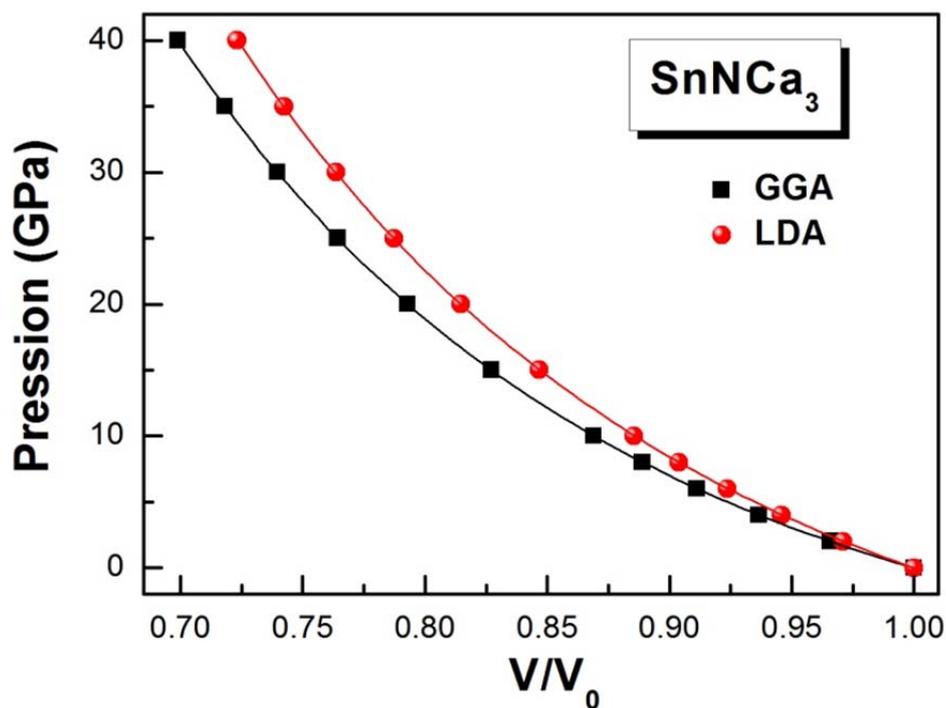
En outre, nous avons calculé la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique dans la fenêtre de pression [0 ; 40 GPa], les résultats obtenus avec les deux méthodes GGA et LDA pour les trois composés  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  sont tracés sur les figures 5.5, 5.6 et 5.7. Les diagrammes des équations d'état  $P(V)$  ont été ajustés par l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [4] donnée comme suit :

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[ (V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ (V_0/V)^{2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (5.2)$$

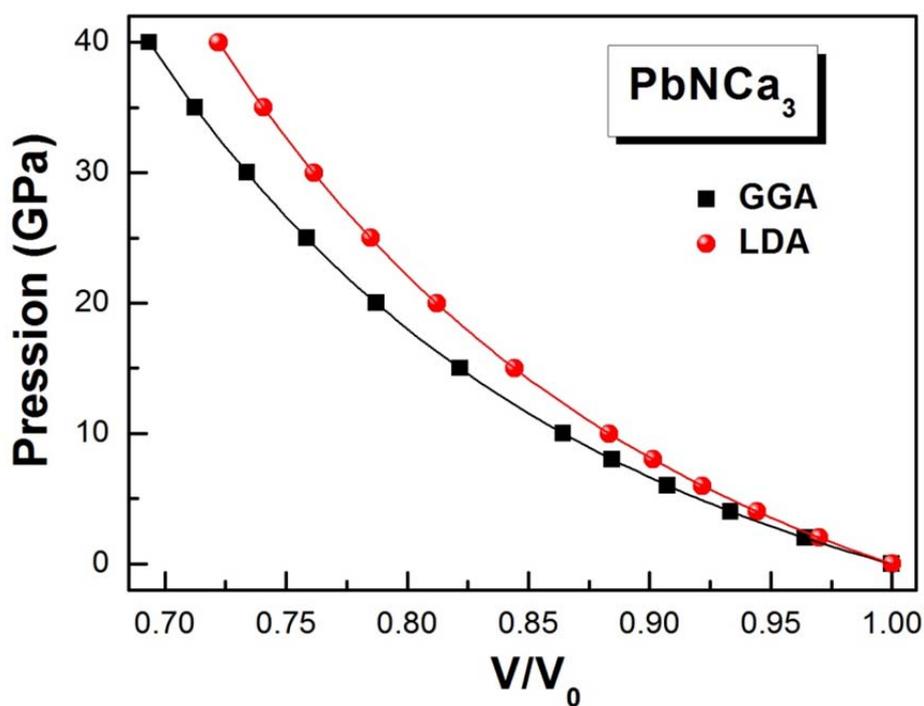
Les valeurs de  $B_0$  et  $B'_0$  dérivées à partir des lissages des équations d'états  $P(V)$  (les différentes lignes qui apparaissent sur les figures 5.5, 5.6 et 5.7) sont regroupées aussi dans le tableau 5.2. Ce tableau révèle un accord parfait entre les valeurs de  $B_0$  et  $B'_0$  calculées par lissages des diagrammes  $E(V)$  via l'équation d'état  $E(V)$  de Birch et celles calculées à partir des lissages des équations d'état  $P(V)$  moyennant l'équation d'états  $P(V)$  de Birch-Murnaghan. L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume des trois antipérovskites  $X^{IV}NCa_3$ , montre qu'entre 0 et 40 GPa, le volume de la maille primitive décroît par 29.69 % (27.39 %), 30.10 % (27.69 %) et 30.65 % (27.79 %), pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , respectivement, utilisant la GGA (LDA). Ces valeurs justifient la décroissance de  $B_0$  de  $GeNCa_3$  à  $SnNCa_3$  à  $PbNCa_3$ .



**Figure 5.5:** Equations d'états  $P(V)$ , issues des calculs GGA et LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, pour  $GeNCa_3$ .



**Figure 5.6:** Equations d'états  $P(V)$ , issues des calculs GGA et LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, pour  $SnNCa_3$ .



**Figure 5.7:** Equations d'états  $P(V)$ , issues des calculs GGA et LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, pour  $PbNCa_3$ .

### 5.3 Propriétés électroniques

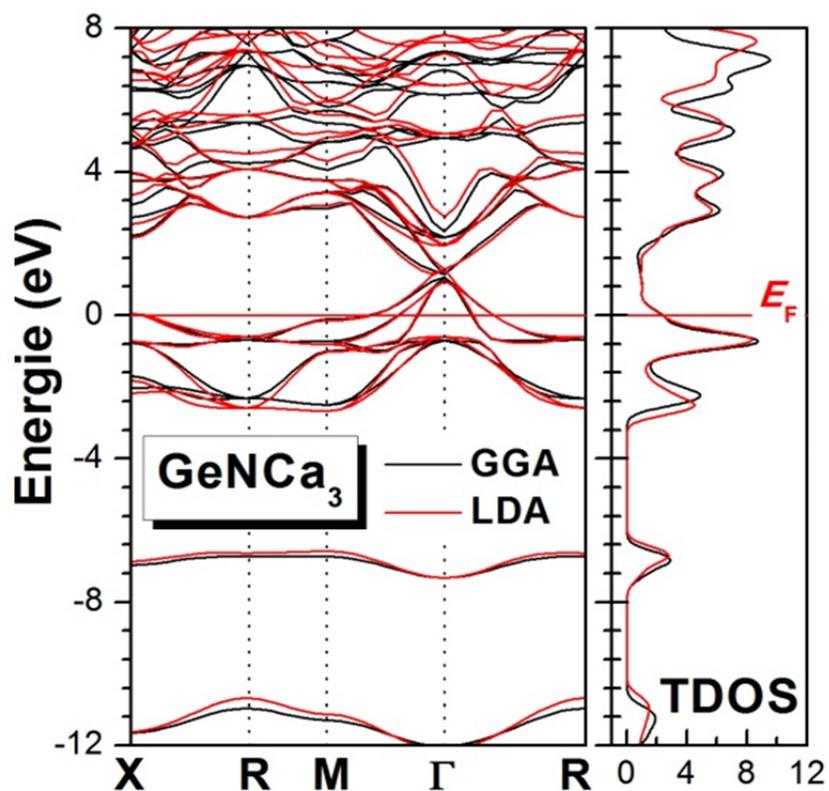
Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques de  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , nous avons calculé, à pression nulle ainsi que sous l'effet de la pression, leurs structures de bandes électroniques, densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ainsi que les distributions de charges électroniques de valence en utilisant les deux méthodes GGA et LDA.

#### 5.3.1 Propriétés électroniques à pression nulle

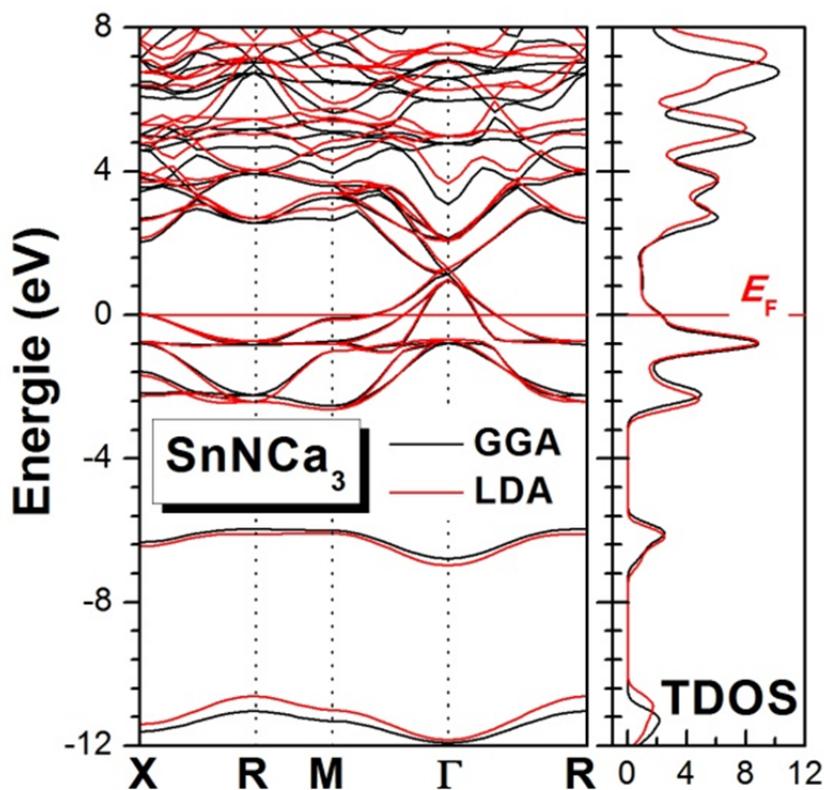
##### 5.3.1.1 Structure de bandes électroniques

Les figures 5.8, 5.9 et 5.10, représentent les structures de bandes électroniques de  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure cubique simple, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus par les deux méthodes GGA et LDA. Les spectres de la structure de bandes électroniques sont complétés par les diagrammes des densités d'états électroniques totales correspondantes. Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur les figures 5.8, 5.9 et 5.10, révèle une topologie similaire pour l'ensemble des trois antipérovskites dans la fenêtre considérée pour l'énergie  $[-12 ; 8\text{eV}]$  : les matériaux isostructuraux  $X^{IV}NCa_3$  possèdent des spectres de structure de bandes électroniques entièrement identiques. Le niveau de Fermi  $E_F$ , représenté par la ligne horizontale de couleur rouge pour  $E = 0$  eV, est situé en dessous du maximum de la bande de valence au point  $\Gamma$ . Les bandes de valence et les bandes de conduction recouvrent entre eux au point  $\Gamma$ , résultant ainsi une densité d'états non nulle au niveau de Fermi ( $N(E_F) \neq 0$ ) dans les trois antipérovskites comme la montre en claire les figures 5.8, 5.9 et 5.10. En conséquence,  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  présentent des propriétés métalliques, c.-à-d., ce sont des conducteurs.

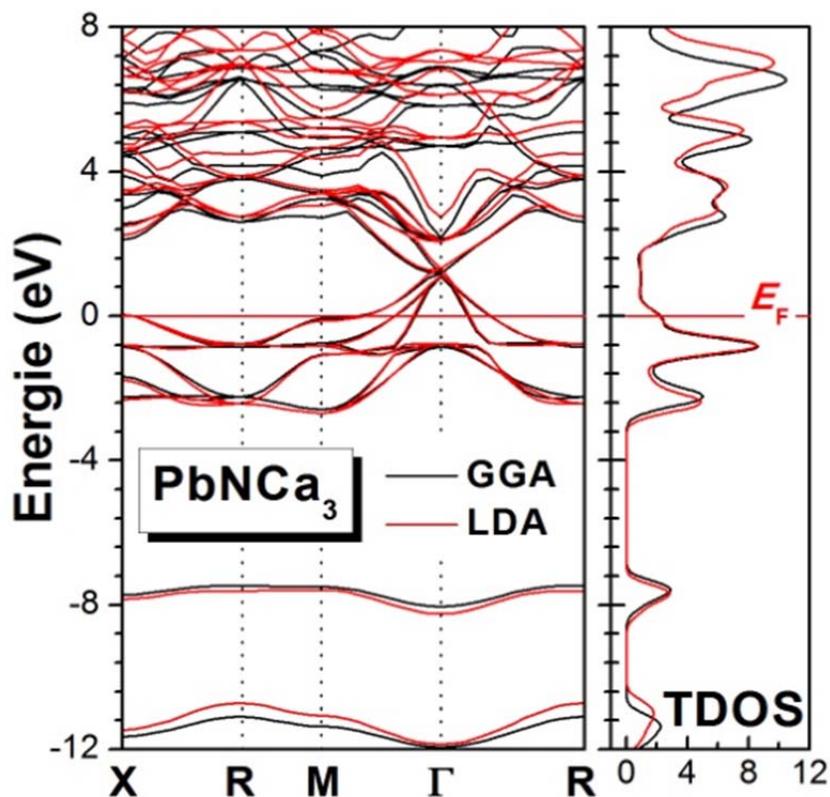
Sur les figures 5.8, 5.9 et 5.10, on peut constater aussi que les spectres des structures de bandes obtenues par la GGA et ceux obtenus par la LDA possèdent, en général, la même topologie dans la gamme d'énergie  $[-12 ; 8\text{eV}]$ . Au voisinage du niveau de Fermi, les spectres calculés avec la méthode LDA coïncident parfaitement avec ceux calculés utilisant la méthode GGA.



**Figure 5.8:** Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de  $\text{GeNCa}_3$  calculées à 0 GPa avec GGA et LDA.



**Figure 5.9:** Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de  $\text{SnNCa}_3$  calculées avec GGA et LDA à 0 GPa.



**Figure 5.10:** Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de  $PbNCa_3$  calculées avec GGA et LDA à 0 GPa.

### 5.3.1.2 Densité d'états électroniques

Afin de déterminer l'origine des quatre parties entièrement séparées qui caractérisent la structure de bandes électroniques de nos matériaux dans la fenêtre considérée pour l'énergie, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : partiel density of state). Sur les figures 5.11, 5.12 et 5.13, nous ne présentons que les diagrammes de densités d'états obtenus par la méthode GGA. Il apparaît que les trois composés sont caractérisés par des graphiques de densités d'états électroniques semblables, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés de liaisons chimiques. Une caractéristique importante est l'existence d'un pseudo gap dans la TDOS des antipérovskites  $X^{IV}NCa_3$  à proximité du niveau de Fermi, ce qui est une indication de leur stabilité [5]. La bande de valence des matériaux  $X^{IV}NCa_3$  est constituée de trois parties séparées. La partie inférieure de la bande de la valence, localisée entre -12 et -11 eV, provient des états N s. La deuxième partie située entre -7.3 et -6.6 pour  $X \equiv Ge$ , entre -7 et -5.7 pour  $X \equiv Sn$  et entre -8.3 et -7.2 eV pour  $X \equiv Pb$ , provient des états X s. La partie supérieure de la bande de valence, qui est localisée de -2.7 eV à au-delà

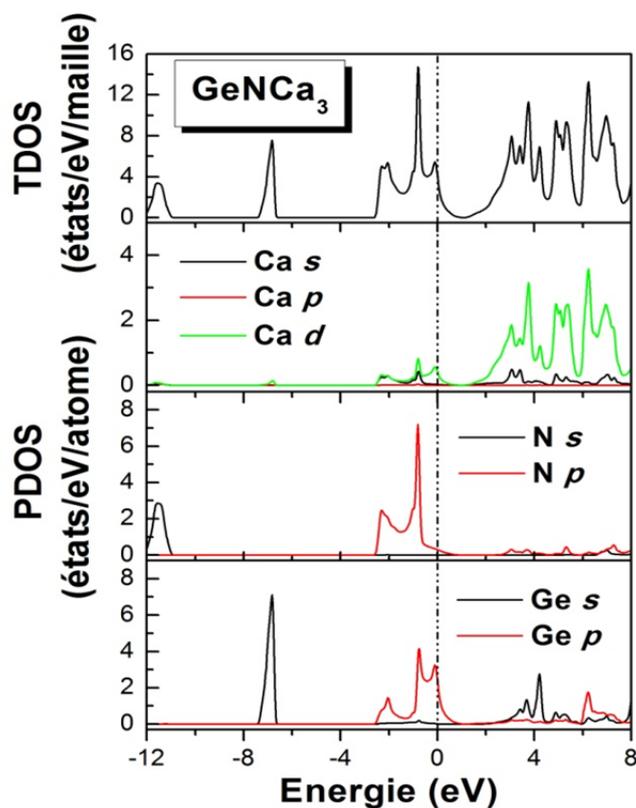
de niveau de Fermi, prend son origine des états hybridés  $Xp$ ,  $Np$  et  $Ca d$ . Cette hybridation suggère la présence de la liaison covalente pour les matériaux considérés. La bande de conduction est dominée essentiellement par les états  $Ca d$  avec une faible contribution des états  $Xp$ ,  $Xs$ ,  $Np$  et  $Ca s$ . Il est évident, à partir des figures 5.11, 5.12 et 5.13, que le caractère métallique de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  prend son origine principalement des états  $d$  du calcium<sup>2</sup>  $Ca$  et les états  $p$  de l'atome  $X^{IV}$  ( $Ge, Sn$  et  $Pb$ ). La conduction électrique dans ces matériaux est assurée essentiellement par les états  $Ca d$  et  $Xp$ .

Nous avons également évalué les densités d'états totales de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  au niveau de Fermi ainsi que les contributions des atomes qui les composent ;  $X$ ,  $Ca$  et  $N$ . Les valeurs trouvées sont rapportées dans le tableau 5.3. Il est très clair qu'au niveau de Fermi la contribution de l'atome  $X^{IV}$  est plus grande comparée à celle de  $N$  et de  $Ca$ . Les contributions des atomes  $X^{IV}$  ( $Ge, Sn$  et  $Pb$ ) à la densité totale, obtenues par GGA (LDA), sont de l'ordre de 57.04 % (53.96 %), 57.16 % (56.49 %) et 59.64 % (59.06 %) pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , respectivement. En outre, il se trouve que les états  $p$  de l'élément  $X^{IV}$  ( $Ge/Sn/Pb$ ) contribuent par plus de 97 % à la densité totale de  $X^{IV}$  pour les trois matériaux. Notons ici que les résultats de nos résultats concernant les DOSs sont en bon accord avec ceux trouvés par Papaconstantopoulos et Pickett [2] (Tableau 5.3).

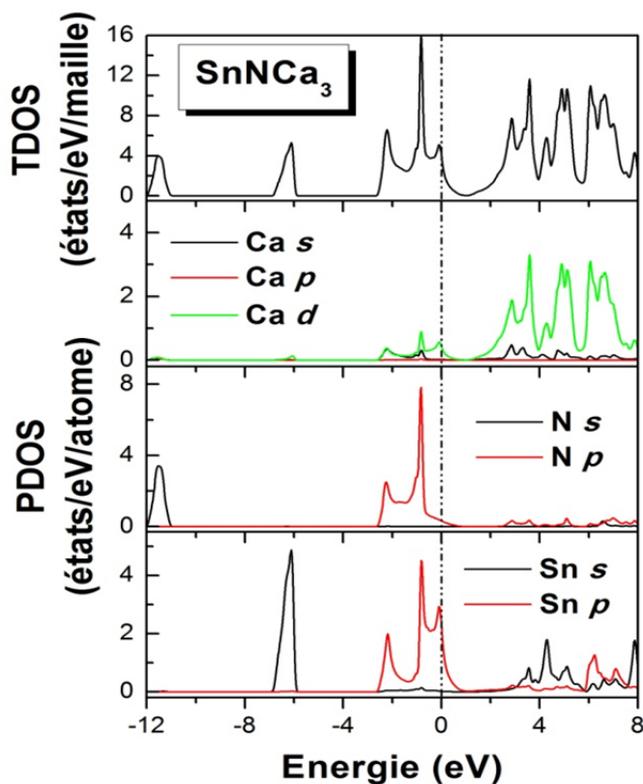
**Tableau 5.3:** Densités d'états totales (TDOS) et atomiques (PDOS) au niveau de Fermi  $N(E_F)$  (en états/eV/maille) pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , calculées à 0 GPa avec GGA et LDA

$X^{IV}NCa_3$		$N_X$	$N_N$	$N_{Ca}$	$N_{Totale}$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	2.127	0.3042	0.386	3.586
	<b>LDA</b>	1.986	0.253	0.495	3.465
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	1.922	0.337	0.379	3.386
	<b>LDA</b>	1.888	0.292	0.387	3.334
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	1.899	0.313	0.383	3.336
	<b>LDA</b>	1.835	0.267	0.387	3.244
	<b>Théo. [2]</b>	2.844	0.101	0.51	4.294

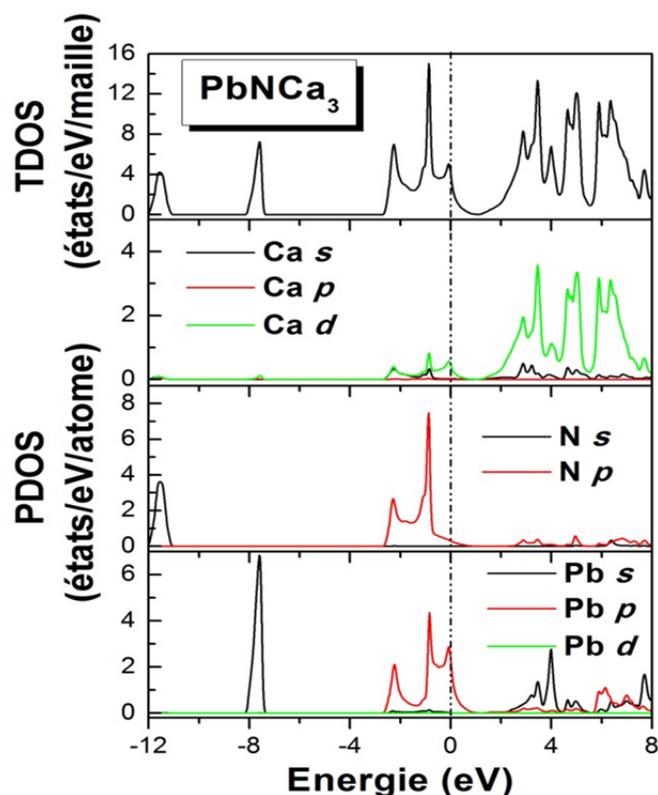
<sup>2</sup> En réalité la sous-couche  $3d$  de  $Ca$  est vide, mais pour créer une liaison un électron de la sous-couche  $4s$  se déplace vers la sous-couche  $3d$  (création d'un état hybridé avec les états  $Np$  et  $Pp/Asp$ ).



**Figure 5.11:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $\text{GeNCa}_3$ , calculées en employant la GGA.



**Figure 5.12:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $\text{SnNCa}_3$ , calculées en employant la GGA.



**Figure 5.13:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $PbNCa_3$ , calculées en employant la GGA.

### 5.3.1.3 Densité de charge et analyse de populations de Mulliken

#### 5.3.1.3.1 Analyse de population de Mulliken

La distribution de densité de charge est une propriété importante des solides dans le fait qu'elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé. Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent. Pour cette raison, afin d'explorer les liaisons chimiques des trois matériaux  $X^{IV}NCa_3$ , nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun des trois composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats de ce type de calcul ; charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des trois antipérovskites, sont rassemblés dans le tableau 5.4. Ce tableau montre que les charges

transfèrent de Ca vers  $X^{IV}$  (Ge/Sn/Pb) et N. Les calculs effectués utilisant la GGA (LDA) ont montré que, pour  $GeNCa_3$  chaque atome Ca transfère une charge égale 0.90 e (0.81 e) où Ge reçoit 1.52 e (1.37 e) de la charge totale transférée par les trois atomes Ca, et N reçoit 1.18 e (1.06 e). Pour  $SnNCa_3$ , Ca transfère une charge de 0.93 e (0.89 e) où Sn reçoit 1.59 e (1.54 e) et N reçoit 1.18 e (1.13 e). Dans le cas de  $PbNCa_3$ , Ca transfère 0.94 e (0.90 e) où Pb reçoit 1.61 e (1.56 e) et N reçoit 1.20 e (1.13 e). Il est à noter ici que l'atome de l'azote et les atomes  $X^{IV}$  (Ge, Sn et Pb) ont manqué trois électrons pour que leurs couches externes (la couche de valence) soient complètes, par contre le calcium Ca possède deux électrons supplémentaires dans sa dernière couche électronique. Ainsi, les matériaux considérés possèdent l'état de valence  $X^{3-}N^{-3}(Ca^{2+})_3$ . Le transfert de charge est provoqué par la différence de l'électronégativité<sup>3</sup> des atomes constituant nos matériaux (1 pour Ca, 3.04 pour N, 2.01 pour Ge, 1.96 pour Sn et 2.33 pour Pb). Les résultats des calculs GGA suggèrent les états de valence effectifs  $Ge^{1.52-}N^{1.18-}(Ca^{0.90+})_3$ ,  $Sn^{1.59-}N^{1.18-}(Ca^{0.93+})_3$ , et  $Pb^{1.61-}N^{1.20-}(Ca^{0.94+})_3$ , et ceux des calculs LDA suggèrent les états de valence effectifs  $Ge^{1.37-}N^{1.06-}(Ca^{0.81+})_3$ ,  $Sn^{1.54-}N^{1.13-}(Ca^{0.89+})_3$  et  $Pb^{1.56-}N^{1.15-}(Ca^{0.90+})_3$ . Par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  ne sont pas purement ioniques<sup>4</sup>.

Le caractère ionique d'un matériau peut être estimé à partir de la valence ionique effective (effective ionic valence), qui est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken. Une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [6]. La valence ionique effective de l'atome Ca égale à la différence entre sa charge formelle qui est égale à 2 électrons et la charge transférée de cet atome. Par conséquent, la valence ionique effective du cation Ca, calculée par GGA (LDA), égale 1.1 e (1.19 e), 1.07 e (1.11 e) et 1.06 e (1.1 e), respectivement dans  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ . Ces valeurs révèlent un degré important de covalence pour ces composés antipérovskites.

<sup>3</sup> L'électronégativité mesure la force par laquelle, dans une molécule, un atome donné attire les électrons engagés dans ses liaisons covalentes avec les autres atomes. Plus l'électronégativité d'un atome est élevée, plus forte est l'attraction qu'il exerce sur les électrons de ses liaisons covalentes.

<sup>4</sup> On aura une liaison purement ionique si les électrons des couches externes sont entièrement transférés d'un atome à l'autre, produisant ainsi une attraction électrostatique. La liaison ionique est créée entre deux atomes dont la différence d'électronégativité est importante. Il en résulte un transfert (quasi)total d'un ou plusieurs électrons d'un des atomes vers l'autre. Le traitement théorique de ces liaisons se fait alors selon le modèle de l'attraction entre deux charges. Si deux atomes partagent, mettent en commun, une paire d'électrons –la liaison est covalente.

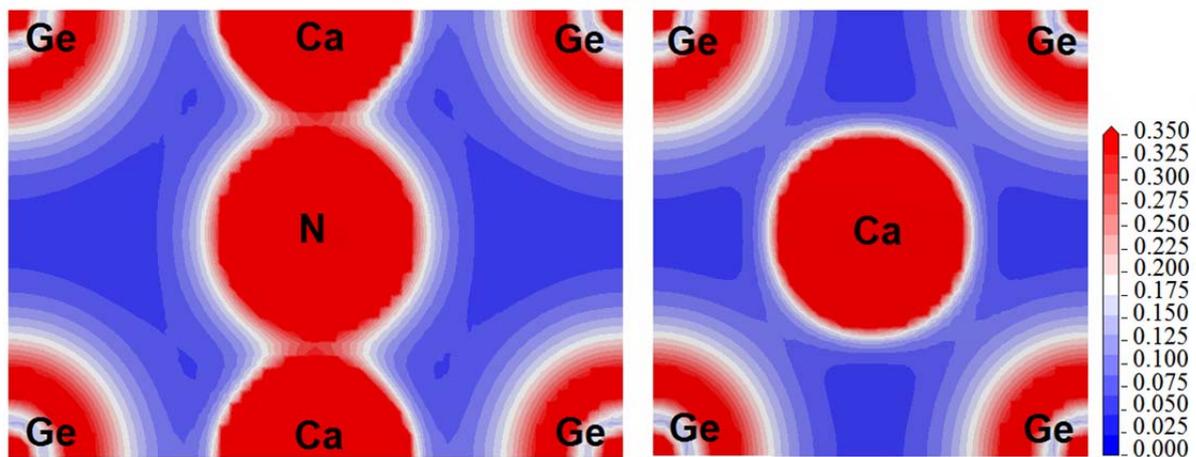
**Tableau 5.4:** Charges partielles et totales et charges transférées pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , issues de l'analyse de population de Mulliken.

$X^{IV}NCa_3$			$s$ (e)	$p$ (e)	$d$ (e)	Totale (e)	charge (e)
$GeNCa_3$	GGA	Ca	2.31	5.99	0.81	9.10	0.90
		N	1.78	4.39	-	6.18	-1.18
		Ge	2.00	3.52	-	5.52	-1.52
	LDA	Ca	2.31	5.99	0.89	9.19	0.81
		N	1.76	4.30	-	6.06	-1.06
		Ge	1.96	3.41	-	5.37	-1.37
$SnNCa_3$	GGA	Ca	2.27	5.99	0.81	9.07	0.93
		N	1.79	4.39	-	6.18	-1.18
		Sn	2.00	3.59	-	5.59	-1.59
	LDA	Ca	2.26	5.99	0.86	9.11	0.89
		N	1.77	4.36	-	6.13	-1.13
		Sn	1.97	3.57	-	5.54	-1.54
$PbNCa_3$	GGA	Ca	2.28	5.99	0.79	9.06	0.94
		N	1.80	4.40	-	6.20	-1.20
		Pb	1.99	3.60	10.02	15.61	-1.61
	LDA	Ca	2.27	5.99	0.83	9.10	0.90
		N	1.78	4.37	-	6.15	-1.15
		Pb	1.96	3.58	10.03	15.56	-1.56

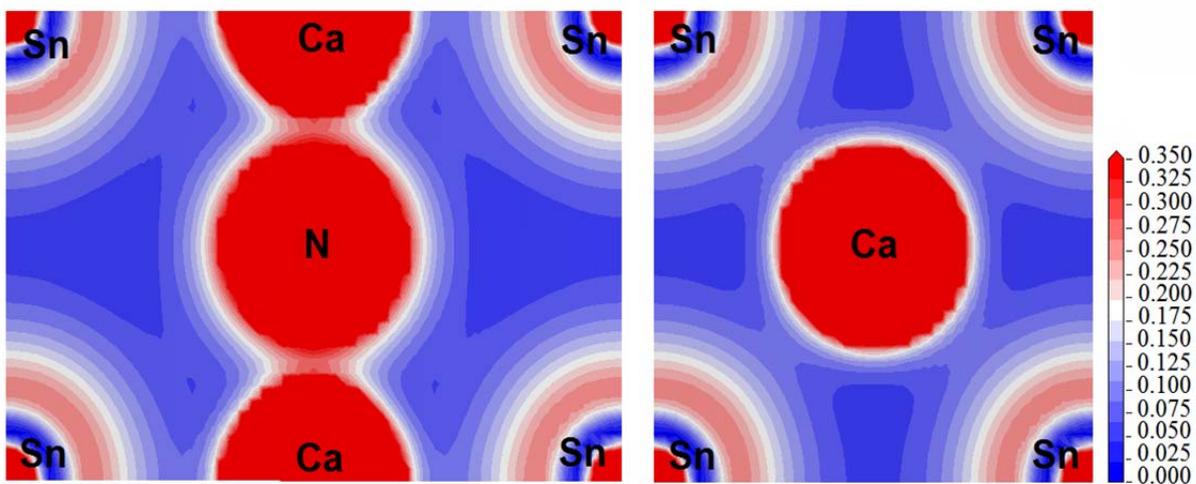
### 5.3.1.3.2 Densité de charges électroniques de valence

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , nous avons calculé les densités de charges de ces matériaux ; les cartes de densité de charge servir comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié. Les figures 5.14, 5.15 et 5.15 présentent les distributions de charges le long des deux plans principaux (110) et (100). Ces deux plans nous permettons d'envisagé la liaison entre Ca et N (plan (110)), et la liaison Ca et  $X^{IV}$  (plan (100)). Sur cette figure, on observe qu'il y a une interaction entre les charges de N et Ca en

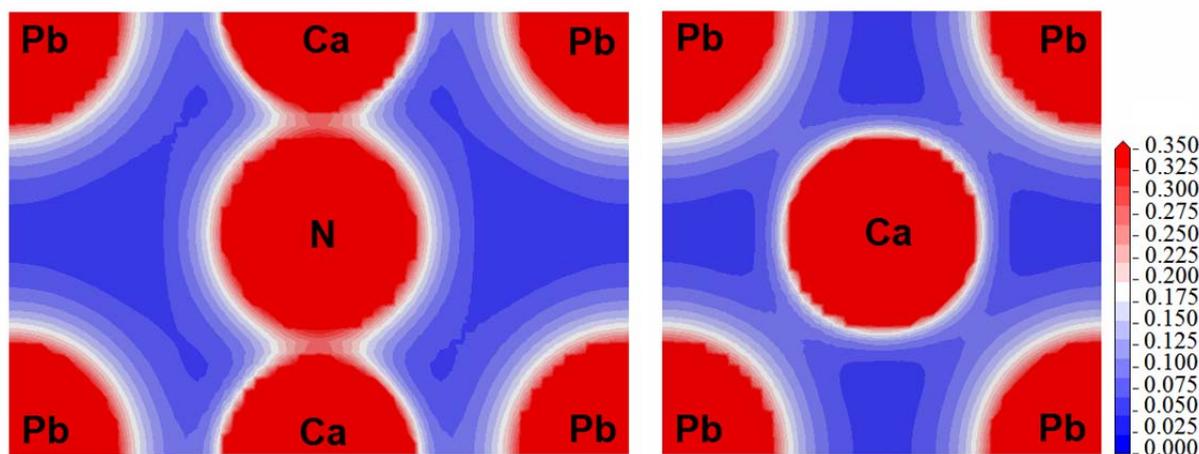
raison de l'hybridation entre les orbitales  $2p$  de N et les orbitales  $3d$  de Ca ; nous pouvons remarquer de grandes densités électroniques entre les atomes Ca et N ( $>0.3 e/A^3$ ) pour tous composés, ce qui indique qu'il y a une liaison covalente entre l'azote et le calcium. De l'autre côté, sur le plan (100) on peut observer la distribution de charges quasi-sphérique autour de Ca et les densités électroniques relativement faibles ( $<0.1 e/A^3$ ) entre les atomes Ca et ses atomes voisins  $X^{IV}$ . Par conséquent, l'atome de Ge/Sn/Pb est assez isolé qui pourrait indiquer que la liaison entre Ge/Sn/Pb et  $NCa_3$  est principalement ionique. Alors, à partir de tous ce qui précède, on peut déduire que les liaisons de  $PNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  se caractérisent par une mixture ionique-covalente-, et en raison de la résonance des orbitales Ge/Sn/Pb  $p$  à proximité du niveau de Fermi, métallique.



**Figure 5.14:** Distribution de Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour  $GeNCa_3$ , calculée par la GGA à 0 GPa.



**Figure 5.15:** Distribution de Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour  $SnNCa_3$ , calculée par la GGA à 0 GPa.

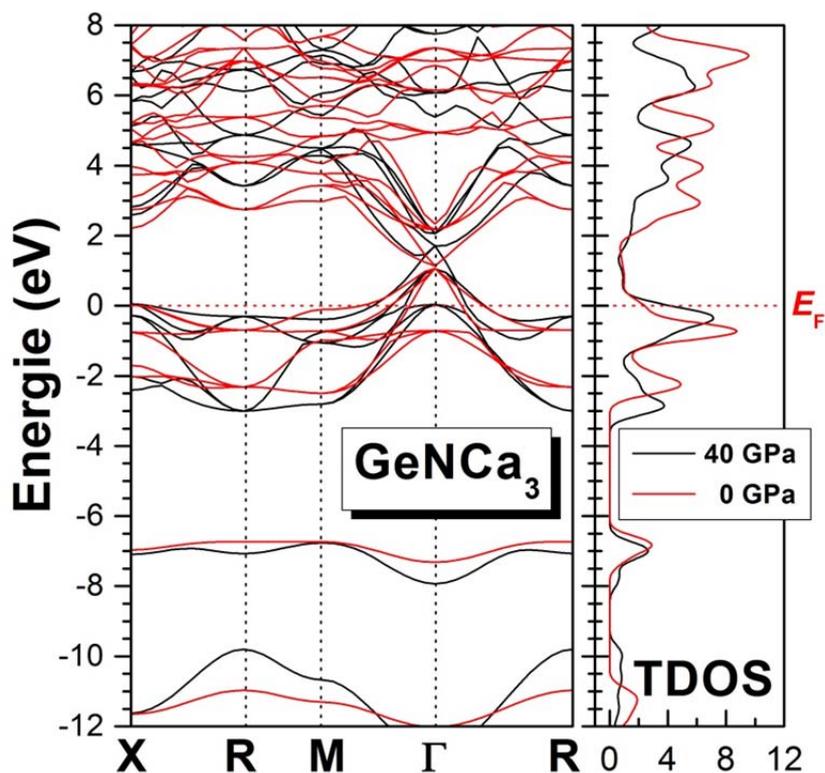


**Figure 5.16 :** Distribution de Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour  $PbNCa_3$ , calculée par la GGA à 0 GPa.

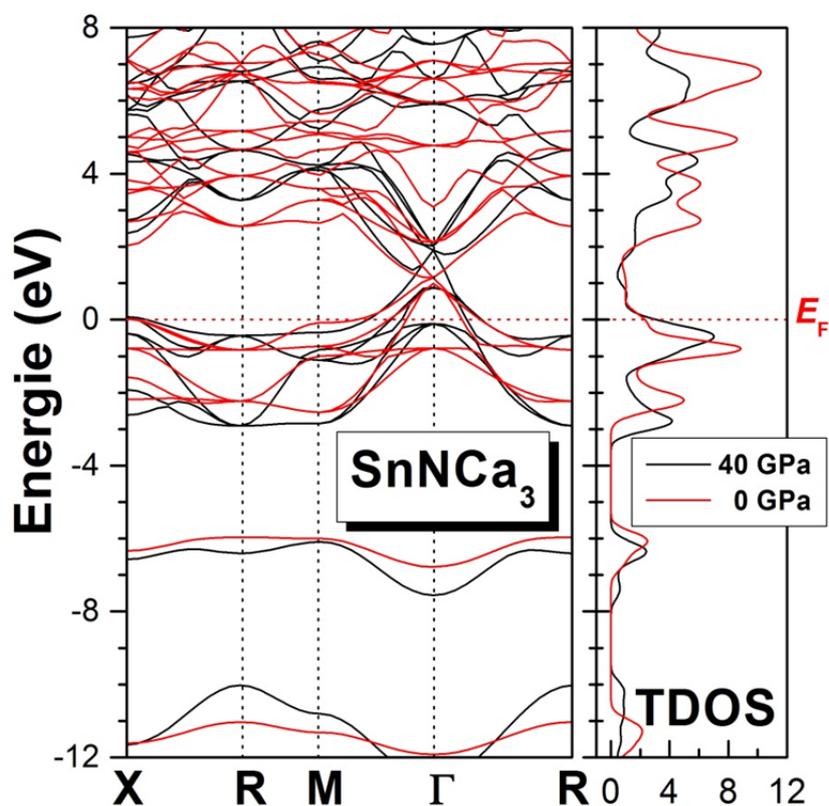
### 5.3.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

#### 5.3.2.1 Structure de bandes électroniques

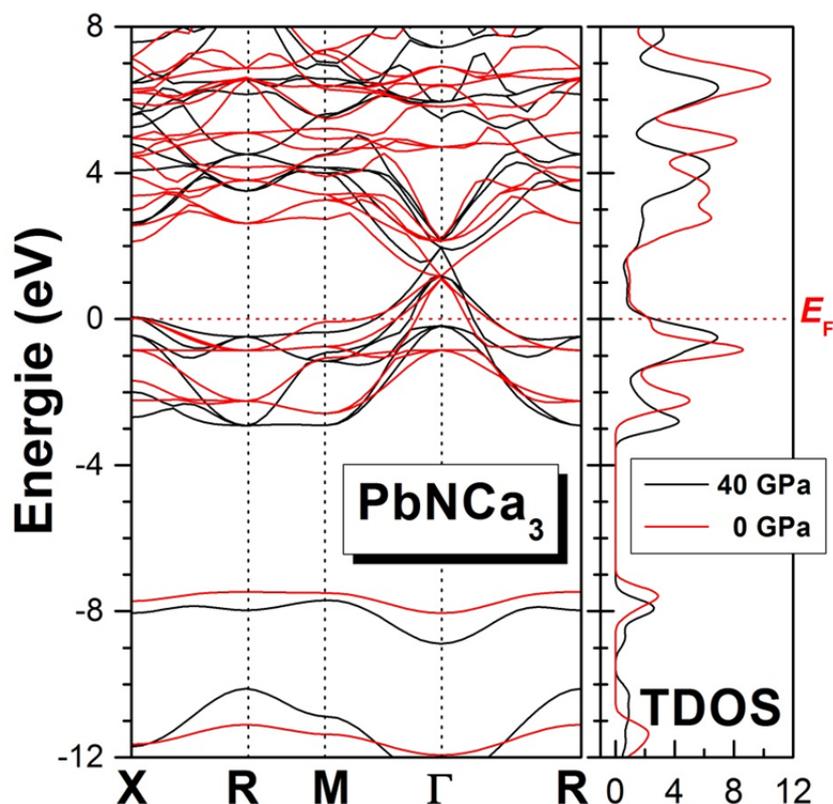
Nous avons également étudié l'effet de la pression sur les propriétés électroniques de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  jusqu'à 40 GPa. Sur les figures 5.17, 5.18 et 5.19, nous représentons les spectres des structures de bandes électroniques de ces trois antipérovskites obtenus à partir des calculs GGA à pression égale 40 GPa. Il peut être observé qu'un comportement métallique caractérise toujours les matériaux étudiés ; même en augmentant la pression, ces matériaux restent toujours des conducteurs. Le recouvrement entre les bandes de valences et les bandes de conduction suivant la direction  $\Gamma$  augmente considérablement avec l'augmentation de la pression comme la montre les trois figures. En outre, il peut être constaté le changement relatif dans les positions des bandes de valence et les bandes de conduction quand la pression augmente, comparé au cas pour la pression nulle ; l'augmentation de la pression modifiée appréciablement les positions énergétiques des différentes bandes d'énergie comme l'on peut remarquer facilement sur les figures 5.17, 5.18 et 5.19. Afin d'exposer en clair l'effet de la pression sur le comportement électronique de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , nous présentons dans la suite les diagrammes de densités d'états électroniques totales et partielles, calculés à 40 GPa.



**Figure 5.17:** Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totale (à droite) de  $GeNCa_3$  calculées à 40 GPa avec la GGA, comparées aux résultats obtenus à 0 GPa.



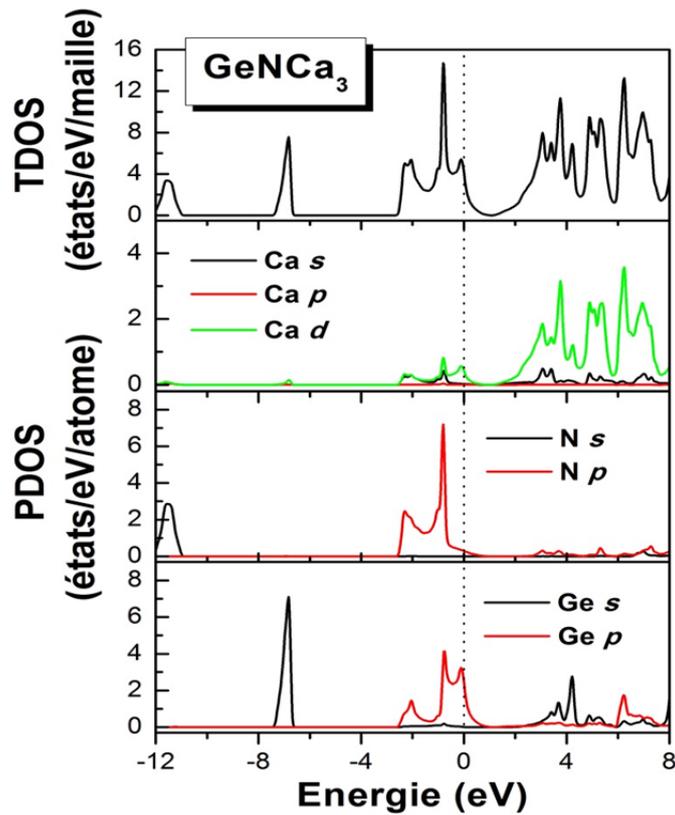
**Figure 5.18:** Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de  $SnNCa_3$  calculées à 40 GPa avec la GGA, comparés aux résultats obtenus à 0 GPa.



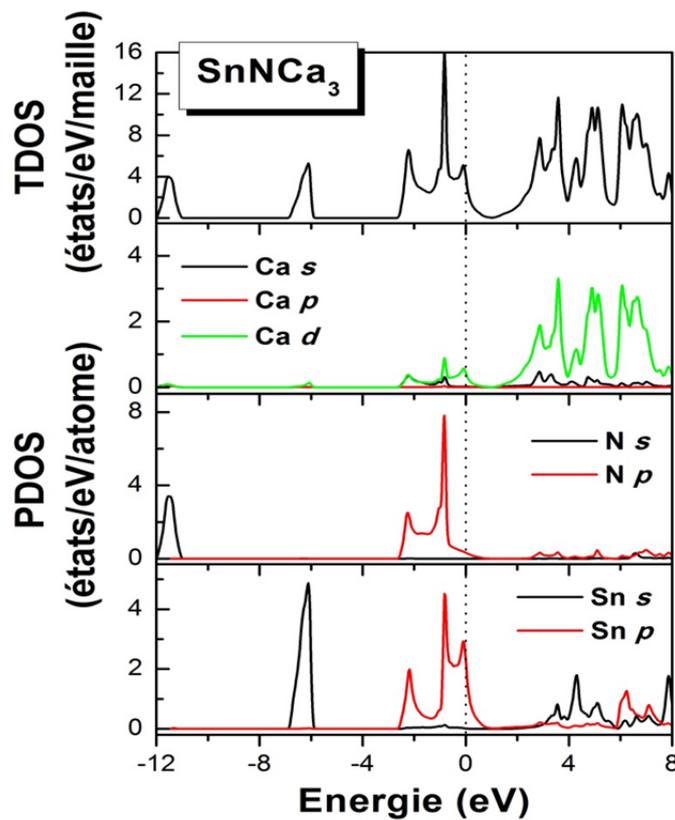
**Figure 5.19:** Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électronique totale (à droite) de  $PbNCa_3$  calculées 40 GPa avec la GGA, comparées aux résultats obtenus à 0 GPa.

### 5.3.2.2 Densités d'états électroniques

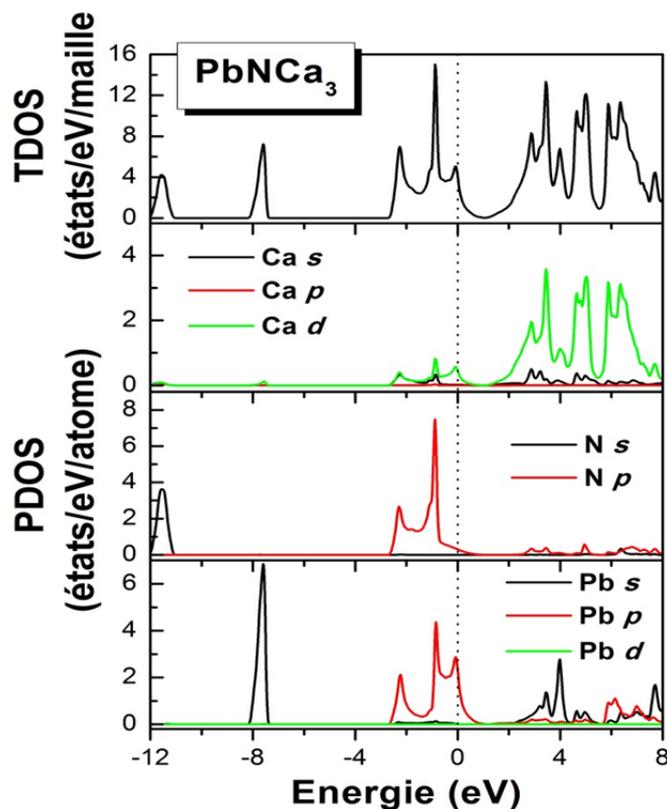
Les figures 5.20, 5.21 et 5.22, exposent les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) respectivement de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , calculées à 40 GPa en utilisant la GGA. Sur les trois figures on peut constater que l'augmentation de la pression influée considérablement sur la densité d'états électroniques de nos systèmes : tous les pics sont élargis et leur hauteur (intensité) baisse avec l'augmentation de la pression ; à 40 GPa les différents pics deviennent plus larges et leurs intensités diminuées notablement comparées au cas pour 0 GPa. Les densités d'états électroniques totales au niveau de Fermi,  $N(E_F)$ , obtenues dans le cadre des deux approximations GGA et LDA à 40 GPa sont données dans le tableau 5.6. Il se trouve que  $N(E_F)$  augmente en valeur avec la hausse de la pression. La contribution de l'atome  $X^{IV}$  ( $Ge/Sn/Pb$ ) à la densité totale diminuée tandis que celle des atomes du calcium Ca et d'azote augmente.



**Figure 5.20:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $GeNCa_3$ , calculées par la GGA à 40 GPa.



**Figure 5.21:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $SnNCa_3$ , calculées par la GGA à 40 GPa.



**Figure 5.22:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $PbNCa_3$ , calculées par la GGA à 40 GPa.

**Tableau 5.5:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et atomiques (PDOS)  $N(E_F)$  (en états/eV/maille), calculées pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  à 40 GPa avec GGA et LDA.

$X^{IV}NCa_3$		$N_X$	$N_N$	$N_{Ca}$	$N_{Totale}$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	1.967	0.700	0.441	3.901
	<b>LDA</b>	2.070	0.749	0.495	4.221
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	1.922	0.337	0.379	3.313
	<b>LDA</b>	1.776	0.635	0.436	3.689
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	1.899	0.313	0.383	3.336
	<b>LDA</b>	1.710	0.476	0.419	3.389

### 5.3.2.3 Analyse de population de Mulliken et densité de charge

#### 5.3.2.3.1 Analyse de population de Mulliken

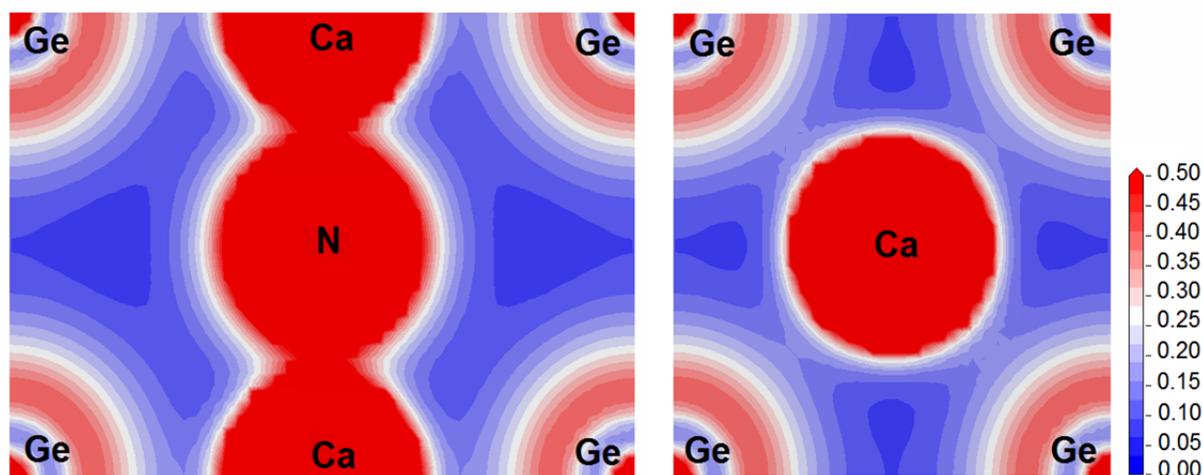
Afin d'explorer l'effet de la pression sur les liaisons interatomiques des matériaux étudiés, nous avons effectué l'analyse de population de Mulliken pour différentes pressions (entre 0 et 40 GPa) en utilisant la méthode GGA. Le tableau 5.6, montre l'évolution de la configuration ionique de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  sous l'effet de la pression. Il apparaît que la quantité de charge transférée des atomes de Calcium vers Ge/Sn/Pb et N diminue avec l'augmentation de la pression. Si l'on calcule la valence effective pour l'atome Ca, on trouve qu'elle augmente avec la pression, indiquant ainsi l'augmentation de la covalence des liaisons de ces matériaux en fonction de la pression. Cette augmentation de covalence résulte de l'augmentation de l'hybridation entre les états de Ca et ceux de N et  $X^{IV}$ .

**Tableau 5.6:** Effet de la pression sur le transfert de charges inter-atomes pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ ; les résultats sont obtenus à partir des calculs GGA.

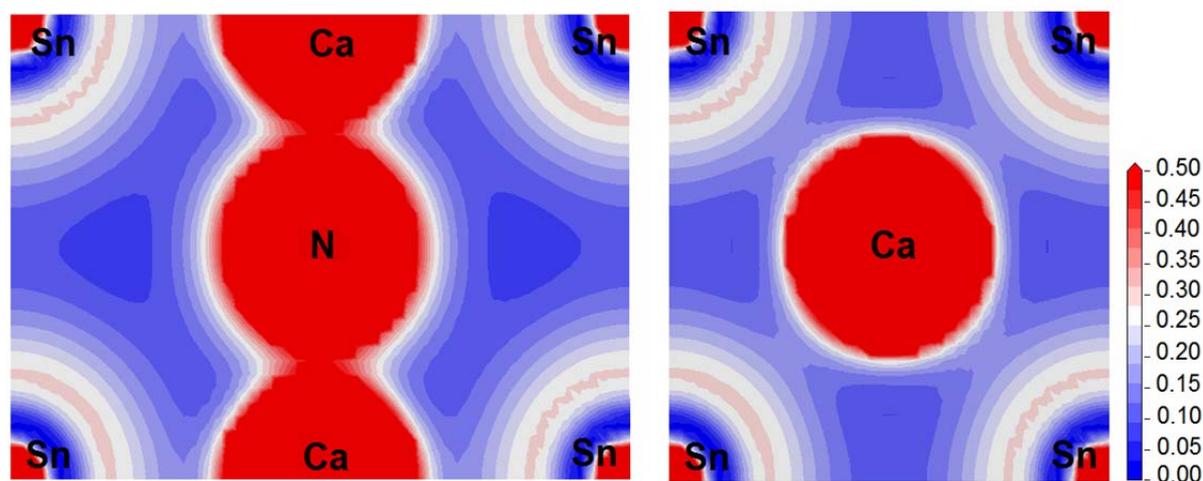
Pression (GPa)	$GeNCa_3$	$SnNCa_3$	$PbNCa_3$
0	$Ge^{1.52-}N^{1.18-}(Ca^{0.90+})_3$	$Sn^{1.59-}N^{1.18-}(Ca^{0.93+})_3$	$Pb^{1.61-}N^{1.20-}(Ca^{0.94+})_3$
10	$Ge^{1.52-}N^{1.12-}(Ca^{0.88+})_3$	$Sn^{1.61-}N^{1.13-}(Ca^{0.91+})_3$	$Pb^{1.65-}N^{1.14-}(Ca^{0.93+})_3$
20	$Ge^{1.53-}N^{1.07-}(Ca^{0.87+})_3$	$Sn^{1.62-}N^{1.09-}(Ca^{0.90+})_3$	$Pb^{1.67-}N^{1.11-}(Ca^{0.93+})_3$
30	$Ge^{1.52-}N^{1.04-}(Ca^{0.85+})_3$	$Sn^{1.62-}N^{1.05-}(Ca^{0.89+})_3$	$Pb^{1.68-}N^{1.08-}(Ca^{0.92+})_3$
40	$Ge^{1.52-}N^{1.00-}(Ca^{0.84+})_3$	$Sn^{1.62-}N^{1.03-}(Ca^{0.88+})_3$	$Pb^{1.69-}N^{1.05-}(Ca^{0.91+})_3$

#### 5.3.2.3.2 Densité de charges électroniques de valence sous pression

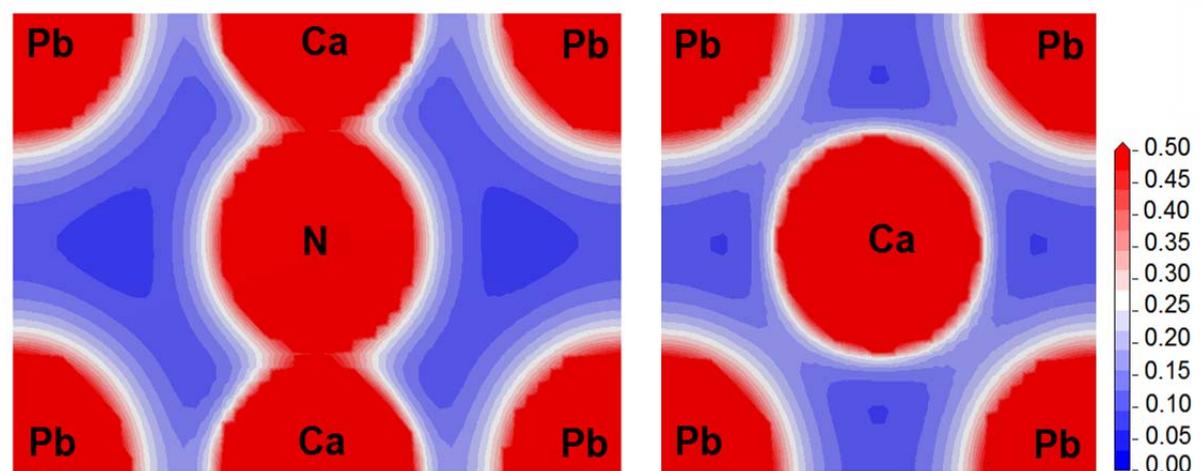
Pour une bonne représentation de l'effet de pression sur les liaisons atomiques des trois composés considérés dans le présent chapitre, nous avons également calculé les densités de charges électroniques à pression égale 40 GPa. Les figures 5.23, 5.24 et 5.25, montrent les cartes de distribution de charges électroniques pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  dans les plans (110) et (100), obtenues à partir des calculs de type GGA. On constate une augmentation notable de la densité de charges entre Ca et N ; elle dépasse  $0.5 e/A^3$  pour les trois matériaux comparée à celles obtenue à 0 GPa qu'est inférieure à  $0.3 e/A^3$ . Par conséquent, on conclure l'augmentation du degré de covalence pour la liaison Ca-N. la liaison  $X^{IV}-Ca$  est très peu affecter par la hausse de la pression comparée à la liaison Ca-N.



**Figure 5.23:** Distribution de Charges électroniques dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour  $GeNCa_3$ , calculée par la GGA à 40 GPa.



**Figure 5.24:** Distribution de Charges électroniques dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour  $SnNCa_3$ , calculée par la GGA à 40 GPa.



**Figure 5.25:** Distribution de Charges électroniques dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (100) (partie droite) pour  $PbNCa_3$ , calculée par la GGA à 40 GPa.

## 5.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide, les informations qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. Parce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [8]. L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Grüneisen. Les constantes élastiques sont très importantes pour la science de la terre, cette importance ressort du fait que les informations principales sur la Terre profonde sont obtenues sismologiquement, et les vitesses d'ondes sismiques sont liées aux propriétés élastiques des roches et des minéraux formant la terre. Ainsi, les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurale [9].

L'élasticité est une propriété générale des matériaux solides qu'est fut énoncée par Hooke en 1660 " *ut tensio sic vis* " : la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué, la proportionnalité qu'existe entre l'effet (la déformation) et la cause (la contrainte). Cette proportionnalité comporte que l'effet disparaît si la cause cesse : physiquement, si on décharge, le corps reprend exactement sa forme et ses dimensions d'origine. Dans les matériaux cristallins, la déformation est associée à de légères variations des distances interatomiques, mais elles entraînent des variations considérables de l'énergie de cohésion. Les propriétés élastiques sont fortement corrélées au type de liaisons entre les atomes car elles déterminent l'énergie de cohésion de la matière, la force nécessaire pour écarter les atomes les uns des autres. En fait, deux facteurs ont un effet particulièrement important sur le comportement élastique des cristaux : les forces qui retiennent les atomes les uns aux autres (liaisons interatomiques), elles agissent comme de petits ressorts qui lient un atome à ces voisins, et la façon dont les atomes sont empilés (l'empilement atomiques) ; ce dernier détermine le nombre de petits ressorts par unité de surface et l'angle selon lequel on les étire [10]. Les valeurs des modules d'élasticité décrivent la nature de la liaison entre les atomes dans les cristaux (voir la référence [10] pour plus de détails).

### 5.4.1 Propriétés élastiques à pression nulle

#### 5.4.1.1 Propriétés élastiques des $X^{IV}NCa_3$ en état monocristallin

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, i.e. la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans  $\{100\}$  suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ . La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais son 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  $[1\bar{1}0]$ , peut être estimé en combinant entre  $C_{12}$  et de  $C_{11}$  via la relation :  $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$ .

Les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$ , calculées à 0 GPa, utilisant GGA et LDA sont énumérées dans le tableau 5.8. 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. Les valeurs élevées de la constante élastique  $C_{11}$  reflète la dureté de la liaison covalente Ca-N qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001]. Il peut être remarqué que  $C_{11}$  décroît en valeurs lorsque l'on passe de  $\text{GeNCa}_3$  à  $\text{PbNCa}_3$  ;  $C_{11}$  décroît avec l'augmentation de la longueur de la liaison Ca-N quand Ge est remplacé par Sn et par suite par Pb. Les valeurs des constantes élastiques obtenues par les calculs LDA sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs GGA. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des paramètres du réseau et les distances interatomiques calculées par la GGA sont relativement supérieures par rapport à celles calculées par LDA ; les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes.

**Tableau 5.7:** Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ ,  $C'$  et facteur d'anisotropie de Zener  $A_Z$  pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , calculées en utilisant la GGA et LDA à 0 GPa.

		$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C'$ (GPa)	$A_Z$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	96.50	34.46	42.24	31.02	1.362
	<b>LDA</b>	120.5	38.79	45.45	40.85	1.113
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	84.45	37.52	43.83	23.46	1.867
	<b>LDA</b>	106.5	42.62	47.61	31.94	1.490
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	77.62	36.89	42.67	20.36	2.095
	<b>LDA</b>	100.0	42.62	47.17	28.69	1.643

### 5.4.1.2 Stabilité mécanique

L'un des types les plus communs des instabilités dans les cristaux est l'instabilité dite mécanique, quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou de leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [11,12], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$  [12].

La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obéissent aux conditions de Born suivantes :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 ; \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 ; \quad C_{11} > 0 ; \quad C_{44} > 0, \quad (5.3)$$

et le module de compression  $B$  doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}. \quad (5.4)$$

Les valeurs trouvées pour les  $C_{ij}$  des trois antipérovskites obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour les matériaux  $X^{IV}NCa_3$ .

### 5.4.1.3 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre  $A_E$  introduit par Every [13] où le rapport de Zener  $A_Z$  [14]. Ces deux paramètres sont définis comme suit<sup>5</sup> :

$$A_E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad \text{et} \quad A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} = \frac{C_{44}}{C'} \quad (5.5), (5.6)$$

Pour un système isotrope :  $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ , ainsi  $A_E = 0$  et  $A_Z = 1$  (). Les valeurs de  $A_E \neq 0$  et  $A_Z \neq 1$ , indiquent une anisotropie élastique : la déviation de 0 (pour  $A_E$ ) et de 1 (pour  $A_Z$ ) mesure le degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. Si  $A_Z < 1$ , le cristal est le plus rigide suivant les axes de directions  $\langle 100 \rangle$ , tandis que pour  $A_Z > 1$ , le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$  [15].

Les valeurs du coefficient d'anisotropie de Zener,  $A_Z$ , obtenues à 0 GPa pour le cas de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  sont données dans le tableau 5.8. Il a été trouvé que  $A_Z \neq 1$  pour les trois composés, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. La déviation de 1 augmente quand on passe de  $GeNCa_3$  à  $PbNCa_3$ . De ce fait, on peut déduire l'augmentation du degré de l'anisotropie élastique en cisaillement dans ces antipérovskites dans le sens  $GeNCa_3 \rightarrow SnNCa_3 \rightarrow PbNCa_3$ . Pour ces trois matériaux  $A_Z > 1$ , ce qui indique qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ . Cette rigidité augmente en allant de  $GeNCa_3$  à  $PbNCa_3$ .

### 5.4.1.4 Vitesses d'ondes élastiques

Le calcul des constantes élastiques anisotrope  $C_{ij}$ , nous permet de évaluer les vitesses d'ondes élastiques des matériaux étudiés suivant les directions principales [100], [110] et [111] de la maille cristalline. Ces paramètres sont donnés par la résolution de l'équation de Christoffel [16] ;  $(C_{ijkl} \cdot n_j \cdot n_k - \rho v^2 \delta_{il}) u_l = 0$ , où  $C_{ijkl}$  est le tenseur des constantes élastiques,  $n$  est la direction de propagation des ondes,  $\rho$  est la densité du matériau,  $u$  est la polarisation de l'onde et  $v$  est la vitesse de l'onde. Les solutions de cette équation sont de deux types : une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation ( $v_l$ ) et deux

<sup>5</sup> Notons ici que  $A_E = 1 - A_Z$ .

vitesse transversales ( $v_{t1}$  et  $v_{t2}$ ) avec la polarisation perpendiculaire à  $n$ . Pour un système cubique, les vitesses d'ondes propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

(i) suivant [100] :  $v_l^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$  et  $v_t^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$  ;

(ii) suivant [110] :  $v_l^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}$  ,  $v_{t_1}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$   
 $v_{t_2}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$  ;

(iii) suivant [111] :  $v_l^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)}$  et  $v_t^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$  , (Voir Annexe D pour plus de détails).

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  sont données dans le tableau 5.8. Il peut être constaté, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] comparé aux directions [110] et [100], confirmant ainsi qu'effectivement que [111] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant les directions [100] (avec polarisation  $\perp$  au (100)) et [110] (avec polarisation suivant  $[1\bar{1}0]$ ), et elles sont plus lentes suivant [110] (avec polarisation suivant [001]). En outre, il peut être aussi remarqué, que les vitesses d'ondes élastiques décroissent en valeurs de  $GeNCa_3$  à  $PbNCa_3$ , i.e. décroissent dans le sens de l'augmentation du paramètre de réseau.

**Tableau 5.8:** Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , calculées avec la GGA et LDA.

		$v_L^{100}$	$v_T^{100}$	$v_L^{110}$	$v_{T1}^{110}$	$v_{T2}^{110}$	$v_L^{111}$	$v_T^{111}$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	5603	3707	5920	3707	3177	6022	3363
	<b>LDA</b>	6019	3697	6133	3697	3504	6171	3570
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4869	3507	5424	3507	2567	5597	2914
	<b>LDA</b>	5245	3506	5617	3506	2872	5735	3098
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4056	3007	4602	3007	2077	4770	2427
	<b>LDA</b>	4414	3031	4804	3031	2365	4927	2606

### 5.4.1.5 Propriétés élastique des $X^{IV}NCa_3$ en phase polycristalline ; l'élasticité isotrope

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux (single crystals). Ces paramètres peuvent être déterminés de façon efficace à partir des calculs *ab initio*, comme nous l'avons présenté dans la section précédente. Dans un matériau polycristallin, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme des quasi-isotropes ou isotropes en sens statique. Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  (shear modulus). Le module de Young  $E$  et rapport de poisson  $\eta$  sont connectés à  $B$  et  $G$  par les relations :  $E = 9BG/(3B + G)$  et  $\eta = (3B - 2G)/[2(3B + G)]$  (Annexe D).

Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs *ab-initio*, est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines  $C_{ij}$  puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique. Plusieurs méthodes ont été proposées pour calculer la moyenne des constantes élastiques anisotropes  $C_{ij}$  afin d'obtenir les constantes élastiques isotropes. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des  $C_{ij}$  sont la méthode de Voigt [17], méthode de Reuss [18] et méthode de Hill [19-21] (voir Annexe D pour plus de détails). Les calculs que nous allons présenter dans la suite sont basés sur ces trois méthodes Voigt-Hill-Reuss.

Pour un système cubique le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  sont définie dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill par :  $B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3$  ;  $G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$  ;  $G_R = [5(C_{11} - C_{12})C_{44}]/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]$  ;  $B_H = (B_R + B_V)/2$  ;  $G_H = (G_R + G_V)/2$ , où les indices V, R et H se réfèrent respectivement à Voigt, Reuss et Hill (Annexe D). Les valeurs des différents modules élastiques isotropes calculés dans l'approximation Voigt-Hill-Reuss, en utilisant les expressions précédentes, sont regroupées dans le tableau 5.9.

Les modules élastiques isotropes ;  $B_H$ ,  $G_H$ , et  $E$  décroissent en valeurs quand on passe de  $GeNCa_3$  à  $SnNCa_3$  à  $PbNCa_3$ . La compressibilité de ces systèmes augmente avec l'augmentation du volume, i.e. dans le sens  $GeNCa_3 \rightarrow SnNCa_3 \rightarrow PbNCa_3$ . La résistance au cisaillement représentée par  $G$  décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés. Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des  $C_{ij}$  avec ceux, des mêmes matériaux, obtenus à partir des équations d'états  $E(V)$  et  $P(V)$  (Tableau

5.2) on peut constater un parfait accord entre les valeurs de  $B$  dérivées en se basant sur ces deux différentes méthodes. Cette correspondance entre les valeurs de  $B$  calculées à partir des  $C_{ij}$  et celles calculées à partir des  $EOS$  donne une idée générale concernant la fiabilité et l'exactitude de nos calculs des  $C_{ij}$ . Le module de Young,  $E$ , qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, décroît en valeurs de  $GeNCa_3$  à  $SnNCa_3$  à  $PbNCa_3$ , indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens.

Le coefficient de Poisson  $\eta$ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre  $-1$  et  $0.5$ , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du  $\eta$  est habituellement près de  $0.25$  [22]. Pour les matériaux covalents  $\eta$  est petit ( $\eta = 0.1$ ), tandis que pour les matériaux métalliques  $\eta = 0.33$  [23]. Les valeurs de  $\eta$  calculées pour les trois antipérovskites  $X^{IV}NCa_3$  sont inférieures à  $0.25$ , ce qui montre que les liaisons chimiques ne sont pas purement ioniques et indique ainsi la présence de la liaison covalente; une mixture covalente-ionique-métallique caractérise le comportement des liaisons dans ces trois matériaux. On peut remarquer aussi sur le tableau que  $\eta(GeNCa_3) < \eta(SnNCa_3) < \eta(PbNCa_3)$ . Le coefficient de Poisson s'approche graduellement de  $0.25$  quand  $X^{IV}$  est substitué par  $Ge$ , puis  $Sn$  et enfin par  $Pb$ ; l'ionicité augmente de  $GeNCa_3$  à  $SnNCa_3$  à  $PbNCa_3$ . Les petites valeurs de  $\eta$  nous indiquent la stabilité mécanique de ces antiperovskites.

**Tableau 5.9:** Modules d'élasticité isotropes ;  $B_R$ ,  $B_V$ ,  $B_H$ ,  $G_R$ ,  $G_V$ ,  $G_H$ ,  $E$  et  $\sigma$  pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , calculés à  $0$  GPa utilisant GGA et LDA.

		$B_H$ (GPa)	$G_V$ (GPa)	$G_R$ (GPa)	$G_H$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\eta$	$A_G$ (%)	$B/G$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	55.14	37.76	36.90	37.33	91.37	0.224	0.58	1.477
	<b>LDA</b>	66.01	43.61	43.49	43.55	107.1	0.230	0.14	1.516
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	53.16	35.68	32.54	34.11	84.30	0.236	4.60	1.559
	<b>LDA</b>	63.93	41.35	39.81	40.58	100.5	0.238	1.90	1.575
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	50.47	33.75	29.67	31.71	78.65	0.240	6.43	1.592
	<b>LDA</b>	61.77	39.79	37.52	38.66	95.95	0.241	2.94	1.598

Pour déterminer si un matériau est fragile (brittle) ou malléable (ductile), Pugh [24], a proposé la relation empirique ( $B/G=1.75$ ) reliant le module de compressibilité  $B$  au module de cisaillement. Pour  $B/G > 1.75$ , le matériau est malléable, autrement, pour  $B/G < 1.75$ , le matériau est fragile. Les valeurs du rapport  $B/G$  sont inférieures à 1.75 pour les trois antipérovskites. Par conséquent ces systèmes doivent être classés comme matériaux fragiles.

Les limites de Voigt et Reuss peuvent être utilisées pour caractériser l'anisotropie élastique dans les solides polycristallins formés par des grains monocristallins anisotropes orientés au hasard. Dans ces matériaux quasi-isotropes, il est utile de définir une mesure de l'anisotropie élastique en cisaillement comme suit :

$$A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R). \quad (5.7)$$

Ce paramètre est nul pour les cristaux isotropes, tandis que pour les cristaux anisotropes, c'est une mesure univoque de l'anisotropie élastique et donnent une magnitude relative de l'anisotropie élastique réelle [25]. Les valeurs de  $A_G$ , calculées avec les méthodes GGA et LDA, pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  sont présentées sur le tableau 5.9. Nos résultats révèlent une légère anisotropie en cisaillement pour les trois composés, le degré d'anisotropie augmente dans l'ordre croissant du paramètre de maille  $GeNCa_3 \rightarrow SnNCa_3 \rightarrow PbNCa_3$ .

#### 5.4.1.6 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Un des paramètres les plus importants qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye  $\theta_D$ . En tant que règle générale, une valeur élevée de  $\theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. La température de Debye  $\theta_D$  peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à son tour aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} v_m, \quad (5.8)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité du matériau et  $M$  est la masse moléculaire,  $v_m$  la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne,  $v_m$ , peut être calculée en utilisant la formule approximative [26] :

$$v_m = \left[ (2v_t^{-3} + v_l^{-3}) / 3 \right]^{-1/3}, \quad (5.9)$$

dans laquelle  $v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité  $B$  et de cisaillement  $G$  via les équations de Navier [26] :

$$v_l = \left[ (3B + 4G) / (3\rho) \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = (G/\rho)^{1/2}. \quad (5.10), (5.11)$$

Les résultats de nos calculs pour  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$ , et  $\theta_D$  sont récapitulés dans le tableau 5.10. Sur ce dernier nous pouvons constater la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de  $GeNCa_3$  à  $SnNCa_3$  à  $PbNCa_3$ . La température de Debye  $\theta_D$  décroît aussi dans l'ordre croissant du paramètre de maille :  $\theta_D(GeNCa_3) > \theta_D(SnNCa_3) > \theta_D(PbNCa_3)$ . Cette décroissance peut être attribuée à l'abaissement des valeurs  $B$  et  $G$  dans le même sens.

**Tableau 5.10:** Densité  $\rho$  (en  $g/cm^3$ ), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $v_l$ ,  $v_t$  et  $v_m$ , en  $m/s$ ), et température de Debye ( $\theta_D$  en  $K$ ) pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , calculées à 0 GPa utilisant GGA et LDA.

		$\rho$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	3.074	5842	3485	3857	408
	<b>LDA</b>	3.325	6108	3619	4008	435
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	3.562	5262	3094	3430	356
	<b>LDA</b>	3.873	5520	3237	3589	383
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4.718	4433	2592	2875	297
	<b>LDA</b>	5.135	4697	2744	3043	323

### 5.4.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques

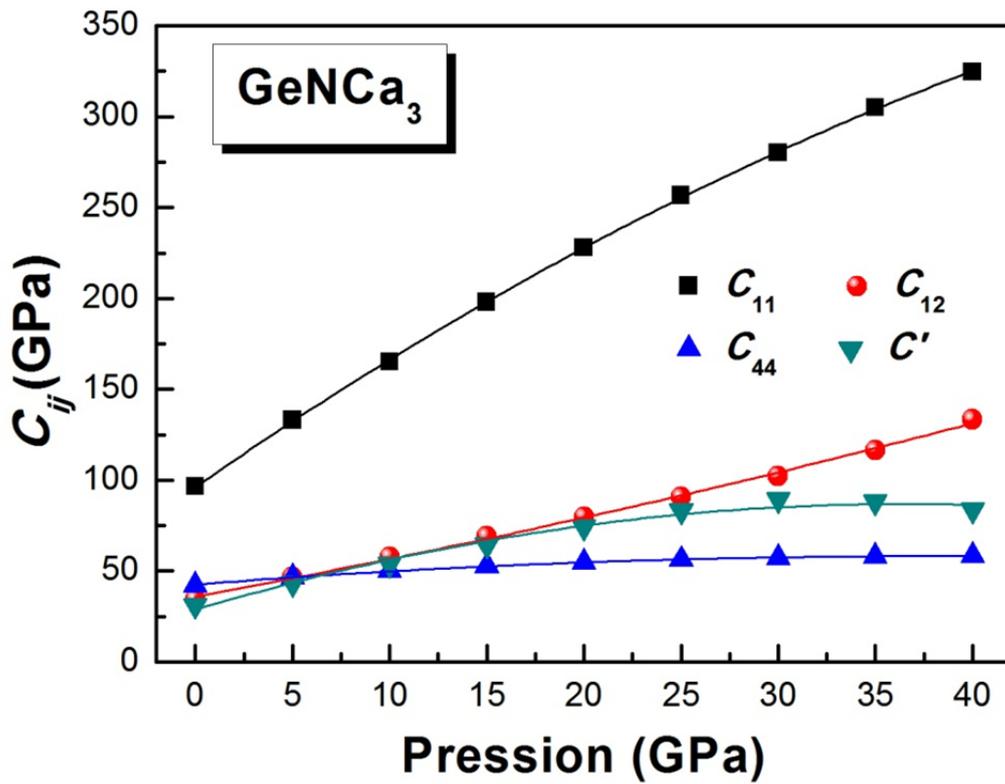
Afin d'analyser le comportement élastique de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  en état mono- et polycristallin sous l'effet de la pression hydrostatique, nous calculons la variation des différents paramètres, présentés précédemment à pression nulle ; les  $C_{ij}$ , les modules d'élasticité isotropes, vitesses d'ondes élastiques isotropes et anisotropes, et température de Debye, en fonction de la pression hydrostatique jusqu'à 40 GPa.

5.4.2.1 Effet de la pression sur les  $C_{ij}$

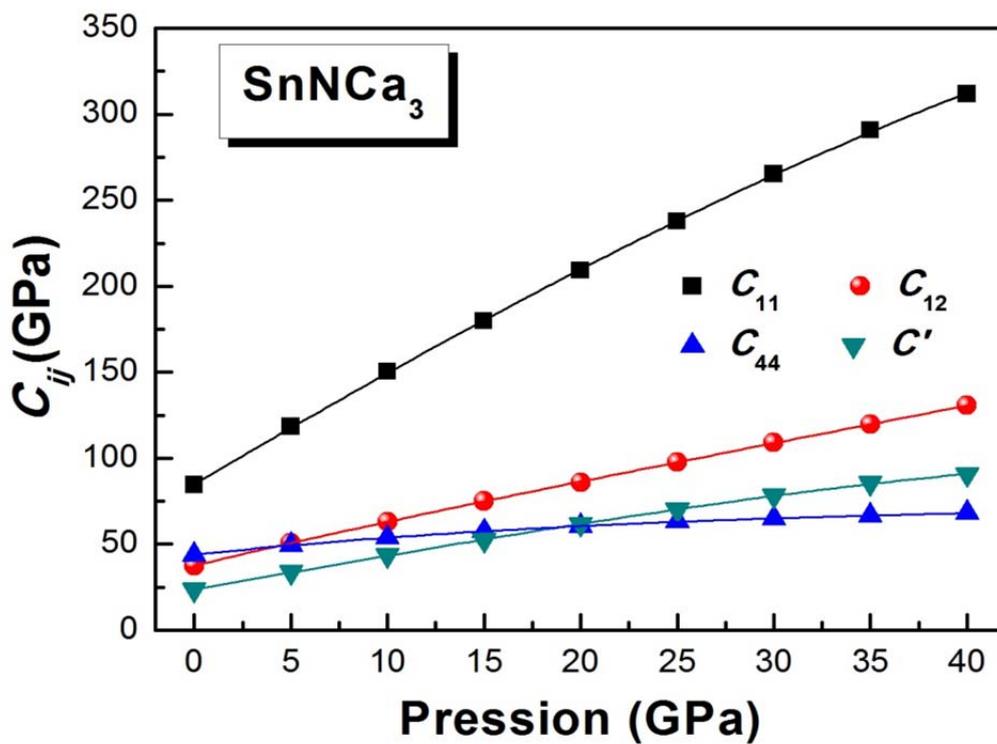
Les figures 5.26, 5.27 et 5.28, présentent la variation des trois constantes élastique indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ainsi que la variation de la constante de cisaillement  $C'$  en fonction de la pression pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ . Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques affichent généralement un comportement quasi-linéaire. Les différentes lignes qui apparaissent dans la figure en question sont obtenues grâce à un lissage quadratique des valeurs calculées. De façon générale, les quatre constantes élastiques se caractérisent par une croissance plus ou moins importante (Tableau 5.11). Il est à remarquer que  $C_{11}$  augmente plus rapidement avec la pression comparée à  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$ .

**Tableau 5.11:** Coefficients de pression de premier ordre  $\alpha$  et de deuxième ordre  $\beta$  (en  $10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ ) ( $\alpha = \partial C_{ij} / \partial P$  et  $\beta = \frac{1}{2} \partial^2 C_{ij} / \partial P^2$ ) de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$  pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , calculées dans le cadre des deux méthodes GGA et LDA.

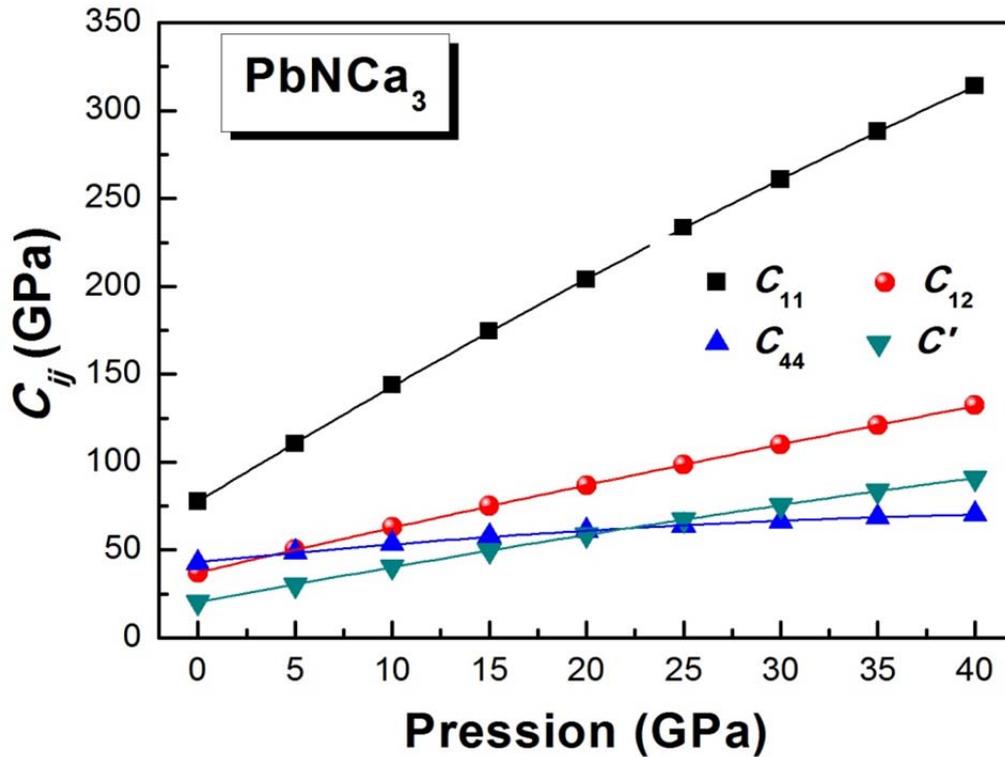
		$C_{11}$		$C_{12}$		$C_{44}$		$C'$	
		$\alpha$	$\beta$	$A$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	GGA	7.42	- 4.24	1.289	1.02	0.82	- 1.09	2.72	- 2.63
	LDA	8.13	- 8.54	2.20	0.56	0.74	- 1.40	2.97	- 4.55
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	GGA	6.83	- 2.80	2.54	- 0.57	1.04	- 1.13	2.15	- 1.12
	LDA	7.31	- 4.85	2.48	- 0.54	0.93	- 1.38	2.42	- 2.15
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	GGA	6.74	- 2.09	2.59	- 0.57	1.11	- 1.08	2.07	- 0.76
	LDA	6.90	- 2.26	2.59	- 0.51	0.97	- 0.99	2.15	- 0.88



**Figure 5.26:** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$  avec la pression pour  $GeNCa_3$ . Les résultats sont obtenus avec la GGA.



**Figure 5.27:** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$  avec la pression pour  $SnNCa_3$ . Les résultats sont obtenus avec la GGA.



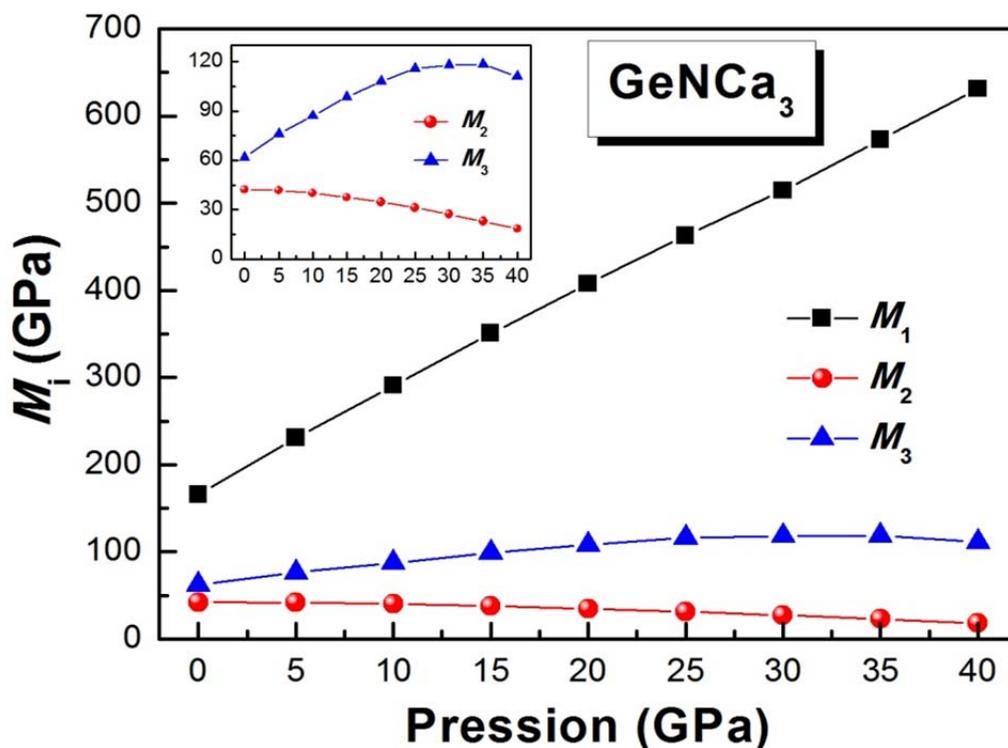
**Figure 5.28:** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$  avec la pression pour  $PbNCa_3$ . Les résultats sont obtenus avec la GGA.

### 5.4.2.2 Stabilité mécanique sous pression

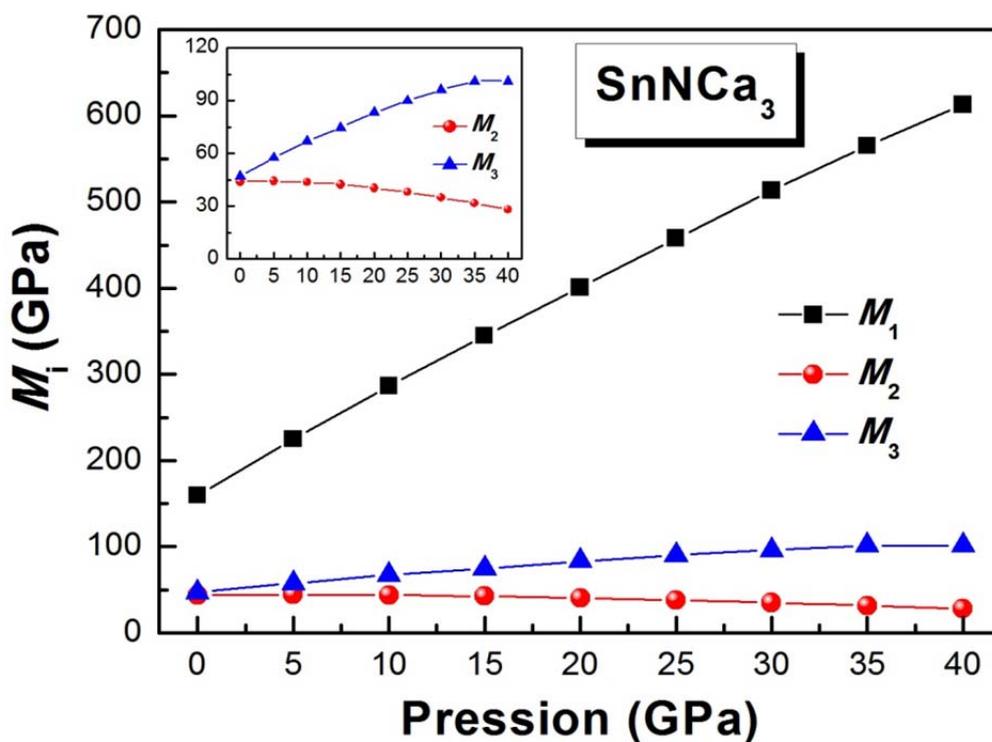
La stabilité mécanique de la structure cubique sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que ses trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  réalisent les conditions de stabilité suivantes :

$$M_1 = (C_{11} + 2C_{12} + P) > 0, \quad M_2 = (C_{44} - P) > 0 \quad \text{et} \quad M_3 = (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0. \quad (5.12)$$

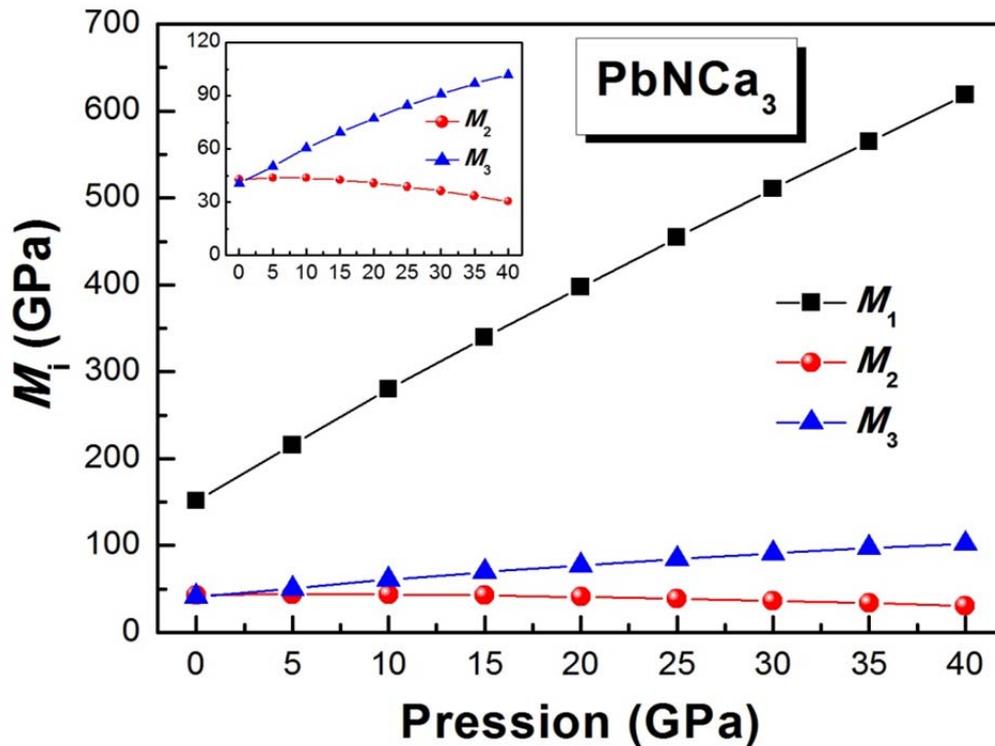
La dépendance en pression des critères de stabilité généralisés  $M_i$  pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  est montrée sur les figures 5.29, 5.30 et 5.31. Ces trois composés, comme peut être remarqué, affichent un comportement similaire. La structure cubique simple pour les trois systèmes  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  obéit aux conditions de stabilité mécanique  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  au cours de la gamme de pression considérée montrant donc sa stabilité mécanique. Il apparaît que le critère  $M_2$  présente un intérêt particulier comparé à  $M_1$  et  $M_3$ , à cause de sa décroissance en valeur lors de l'augmentation de la pression appliquée. Par conséquent, il est possible qu'à des pressions plus élevées,  $M_2$  peut devenir négatif ce qui indique ainsi une possibilité d'instabilité mécanique pour ces trois systèmes à haute pression.



**Figure 5.29:** Graphiques montrant l'évolution des conditions de stabilité mécanique  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  en fonction de la pression pour  $\text{GeNCa}_3$ , obtenus à partir des calculs de type GGA.



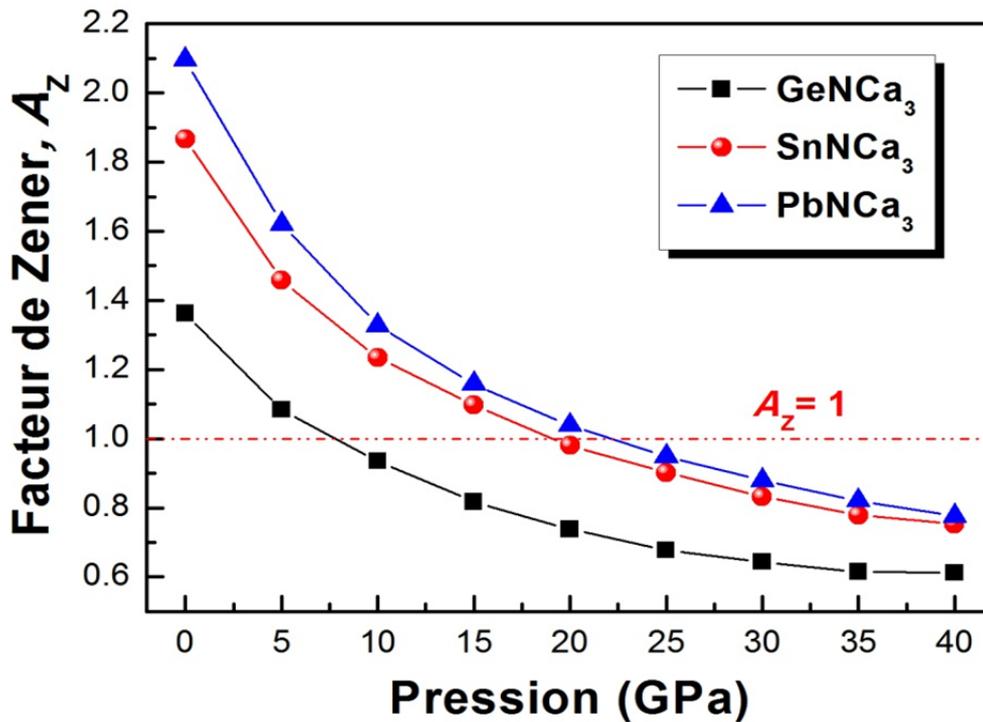
**Figure 5.30:** Graphiques montrant l'évolution des conditions de stabilité mécanique  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  en fonction de la pression pour  $\text{SnNCa}_3$ , obtenus à partir des calculs de type GGA.



**Figure 5.31:** Graphiques montrant l'évolution des conditions de stabilité mécanique  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  en fonction de la pression pour  $PbNCa_3$ .

#### 5.4.2.3 Evolution de l'anisotropie élastique en cisaillement avec la pression

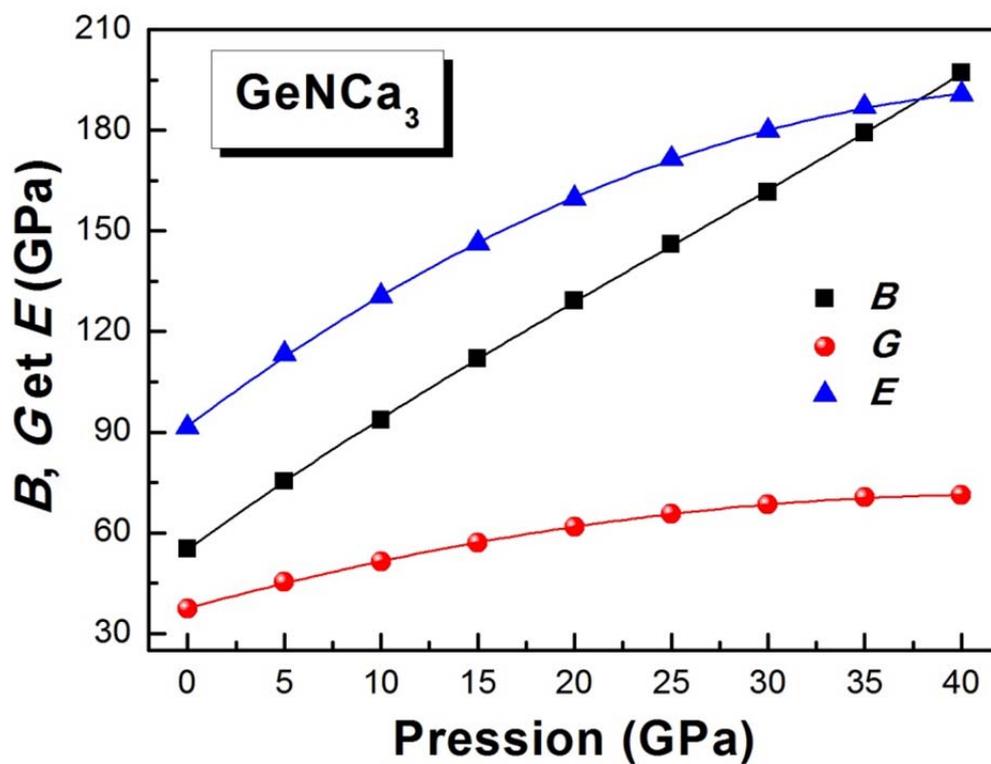
Pour étudier l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie élastique de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , nous avons calculé la variation du coefficient d'anisotropie de Zener  $A_Z$  en fonction de la pression. Le comportement de  $A_Z$  sous pression pour ces composés est illustré sur la figure 5.32. Les trois matériaux présentent un comportement relativement similaire pour  $A_Z$ . L'augmentation de la pression appliquée provoque la décroissance de la valeur du coefficient  $A_Z$ , indiquant ainsi que la pression peut induire une diminution de l'anisotropie en cisaillement dans les trois systèmes étudiés. Il se trouve qu'à des pressions égales approximativement à 7 GPa, 19 GPa et 22 GPa, respectivement pour le cas de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ ,  $A_Z$  devient égal à 1. Pour ces valeurs de pression ; 7 GPa pour  $GeNCa_3$ , 19 GPa pour  $SnNCa_3$  et 22 GPa pour  $PbNCa_3$ , les matériaux étudiés deviennent élastiquement isotropes. Au-delà de ces pressions, l'anisotropie élastique en cisaillement augmente avec la hausse de la pression appliquée.



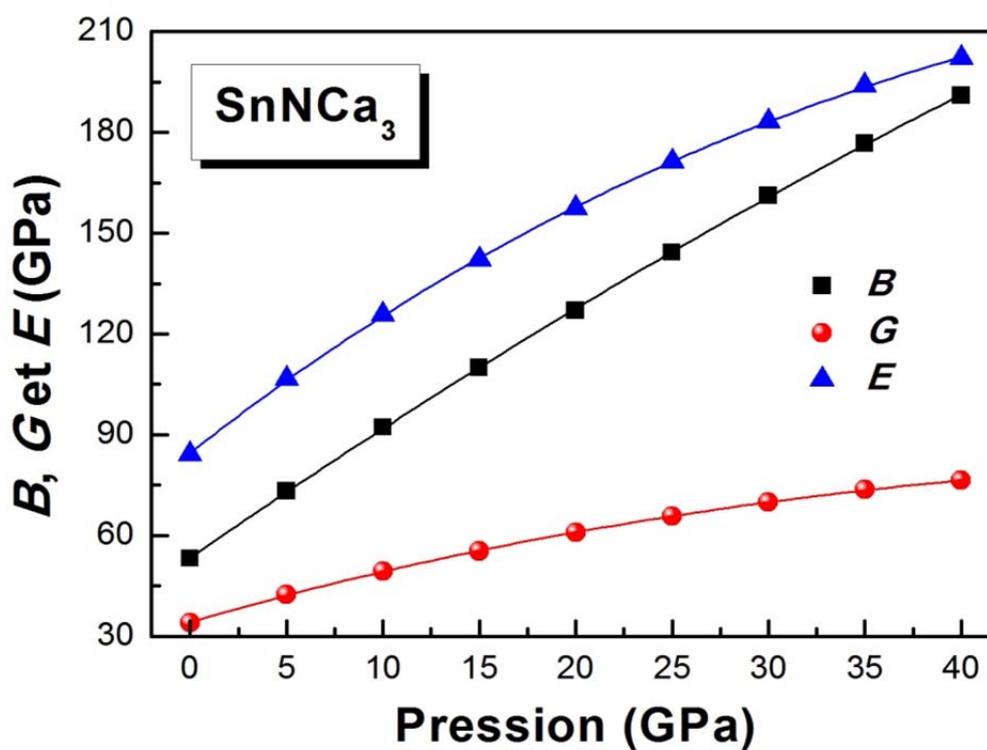
**Figure 5.32:** Variation du facteur d'anisotropie élastique de Zener  $A_z$  avec la pression pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ .

#### 5.4.2.4 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes

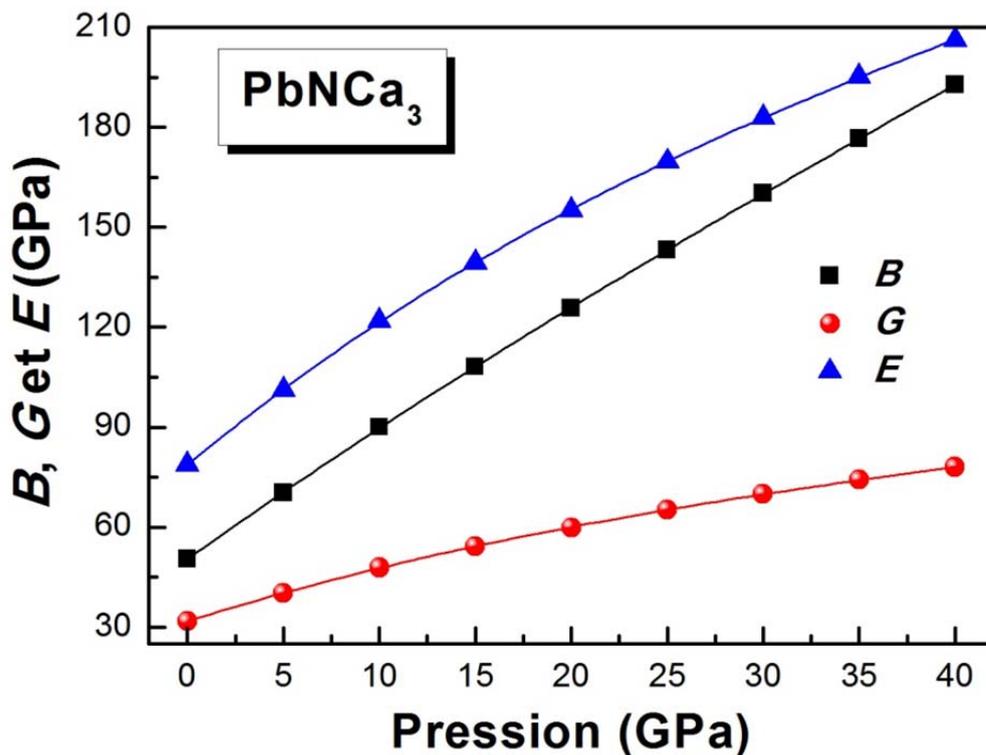
Afin de caractériser le comportement élastique des antipérovskites à base d'azote  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  dans l'état polycristallin sous l'effet de la pression, nous calculons la variation des modules d'élasticité isotropes  $B$ ,  $G$  et  $E$  en pression hydrostatique. Les diagrammes  $B(P)$ ,  $G(P)$  et  $E(P)$  obtenus dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé "GGA" pour les trois antipérovskites sont regroupés dans les figures 5.33, 5.34 et 5.35. Sur les trois figures on constate une augmentation quasi-linéaire des paramètres  $B$ ,  $G$  et  $E$  en fonction de la pression. Les différents lignes représentés sur les figures 5.33-5.35 sont les résultats des lissages des data numériques  $B-P$ ,  $G-P$  et  $E-P$  à l'aide d'une équation quadratique. Sur le tableau 5.12 nous représentons les premières et les deuxièmes dérivées par rapport à la pression de  $B$ ,  $G$  et  $E$ , obtenues avec toutes deux GGA et LDA. Pour des pressions allant jusqu'à 40 GPa, le module de compressibilité  $B$  est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement  $G$ . Par conséquent, les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement). En outre, les valeurs relativement élevées pour le module de Young  $E$  caractérisent la rigidité de la liaison Ca-N qui se trouve suivant les directions principales  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  de la maille cristalline des systèmes étudiés.



**Figure 5.33:** Variation des modules d'élasticité isotropes  $B$ ,  $G$  et  $E$  avec la pression pour le cas de  $GeNCa_3$ .



**Figure 5.34:** Variation des modules d'élasticité isotropes  $B$ ,  $G$  et  $E$  avec la pression pour le cas de  $SnNCa_3$ .

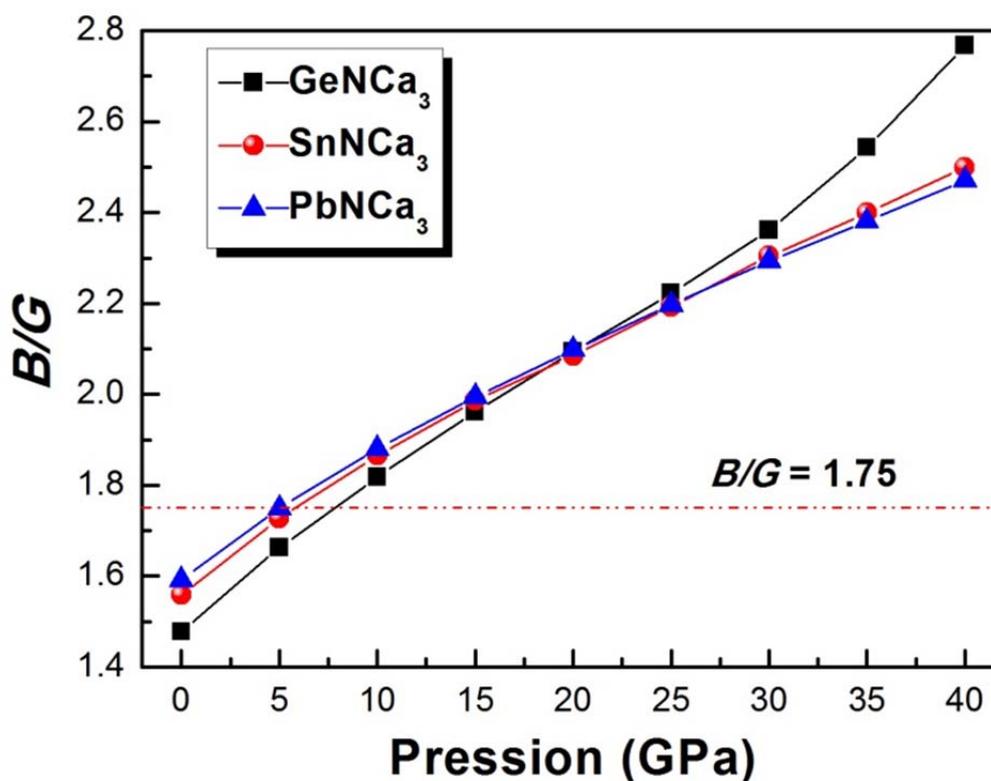


**Figure 5.35:** Variation des modules d'élasticité isotropes  $B$ ,  $G$  et  $E$  avec la pression pour le cas de  $PbNCa_3$ .

**Tableau 5.12:** Coefficients de pression de premier ordre  $\alpha$  et de deuxième ordre  $\beta$  ( $10^{-2} GPa^{-1}$ ),  $\alpha = \partial X / \partial P$  et  $\beta = \frac{1}{2} \partial^2 X / \partial P^2$ , des modules d'élasticité isotropes  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et de température de Debye  $\theta_D$  ( $\beta$  en  $10^{-2} K/GPa^2$ ), calculés pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  avec GGA et LDA.

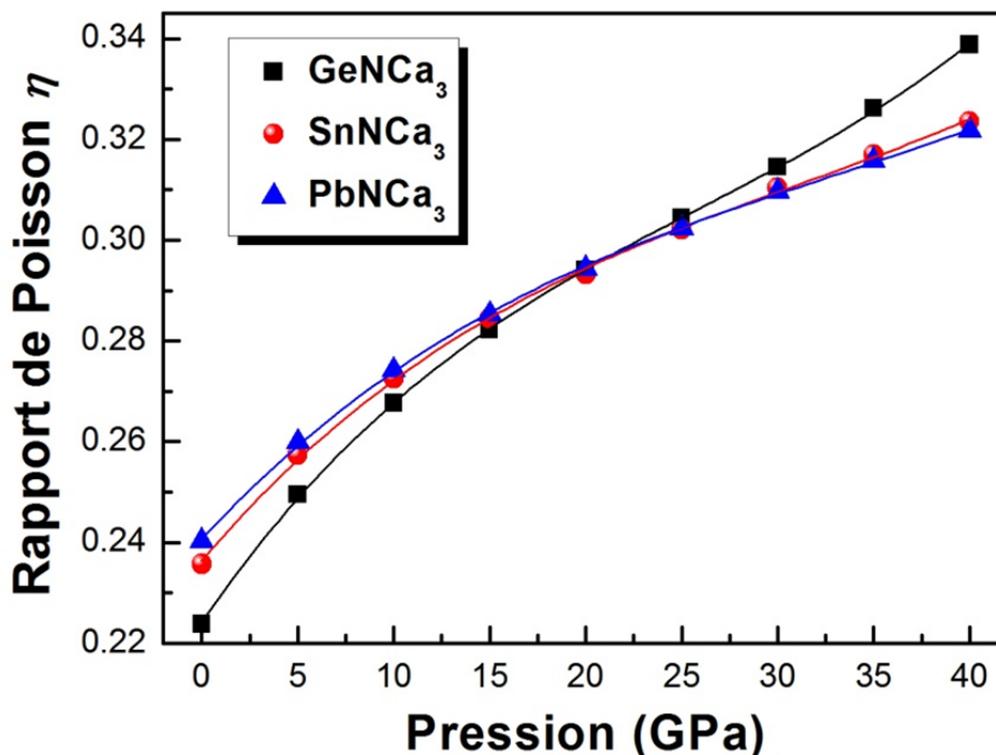
		$B$		$G$		$E$		$\theta_D$	
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
$GeNCa_3$	GGA	3.79	-0.74	1.58	-1.84	4.32	-4.63	7.86	-9.70
	LDA	4.17	-2.47	1.59	-2.76	4.42	-7.04	7.70	-13.9
$SnNCa_3$	GGA	3.97	-1.31	1.61	-2.76	4.36	-3.58	7.62	-7.95
	LDA	3.99	-1.49	1.59	-1.86	4.32	-4.68	7.25	-10.1
$PbNCa_3$	GGA	3.98	-1.07	1.65	-1.28	4.44	-3.22	6.94	-6.87
	LDA	6.62	-0.69	1.48	-0.91	3.99	-2.12	6.01	-5.76

La variation du rapport  $B/G$  avec la pression pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  est schématisée sur la figure 5.36. Pour les trois composés on constate une augmentation quasi-linéaire de  $B/G$  avec la pression. A des pressions supérieures à 5, 6 pour  $GeNCa_3$  et 7.5 GPa pour  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , les valeurs de  $B/G$  deviennent supérieures à la valeur limite de Pugh ( $B/G = 1.75$ ) qui distingue entre les matériaux fragiles et les matériaux malléables. Nous déduisons ainsi, que la pression peut induire la malléabilité des matériaux considérés.



**Figure 5.36:** Variation du rapport  $B/G$  en pression pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , obtenue avec la GGA.

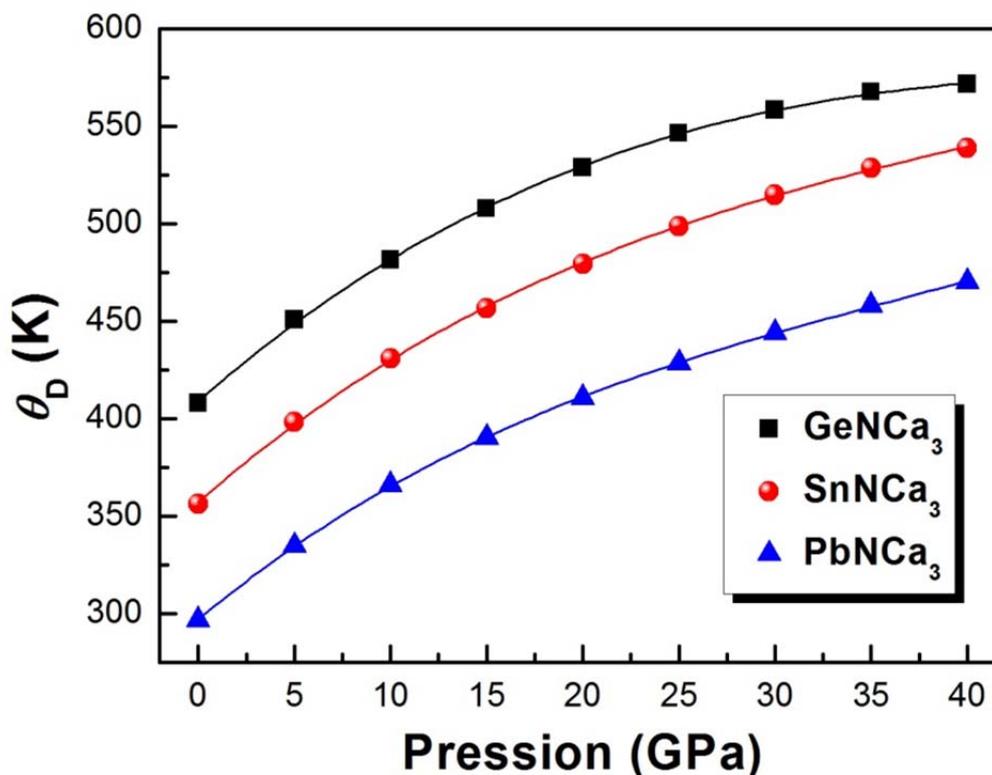
La figure 5.37 montre l'évolution du rapport de Poisson en fonction de la pression allant jusqu'à 40 GPa. Les valeurs de  $\eta$  obtenues pour les trois matériaux affichent un comportement sous pression identique à celui des autres modules d'élasticité examinés précédemment. L'augmentation de la pression appliquée affecte considérablement le rapport de Poisson. À 40 GPa,  $\eta$  atteint les valeurs 0.3388, 0.3235 et 0.3217, respectivement pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , ce qui permet d'indiquer que la pression influe significativement sur les liaisons chimiques de ces matériaux.



**Figure 5.37:** Rapport de Poisson en fonction de la pression pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ .

#### 5.4.2.5 Température de Debye sous pression

On termine notre étude de l'effet de la pression sur les propriétés mécanique par la présentation du comportement la température de Debye sous pression. L'évolution de  $\theta_D$  avec la pression pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  est illustrée sur la figure 5.39. Comme le montre cette figure, la température de Debye affiche un comportement sous pression similaire pour les trois antipérovskites : il apparaît que  $\theta_D$  augmente non-linéairement avec la hausse de la pression. L'accroissement de la température de Debye avec la pression s'explique par la décroissance du volume des composés étudiés sous l'application de la pression ( $\theta_D \propto 1/V$ ), le même comportement est présenté par les constantes élastiques anisotrope et isotropes. Les diagrammes  $\theta_D(P)$  ont été ajustés à l'équation quadratique  $\theta_D(P) = \theta_D(0) + \alpha P + \beta P^2$  (les lignes apparaissant sur la figure 5.38) afin de déterminer les coefficients de pression de premier et de deuxième ordres ( $\alpha$  et  $\beta$ ) pour  $\theta_D$ . Les valeurs obtenues dans le cadre des deux méthodes GGA et LDA pour  $\alpha$  et  $\beta$  sont rapportées sur le tableau 5.13.



**Figure 5.38:** Evolution de la température de Debye avec la pression pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , les résultats sont obtenus en utilisant la GGA.

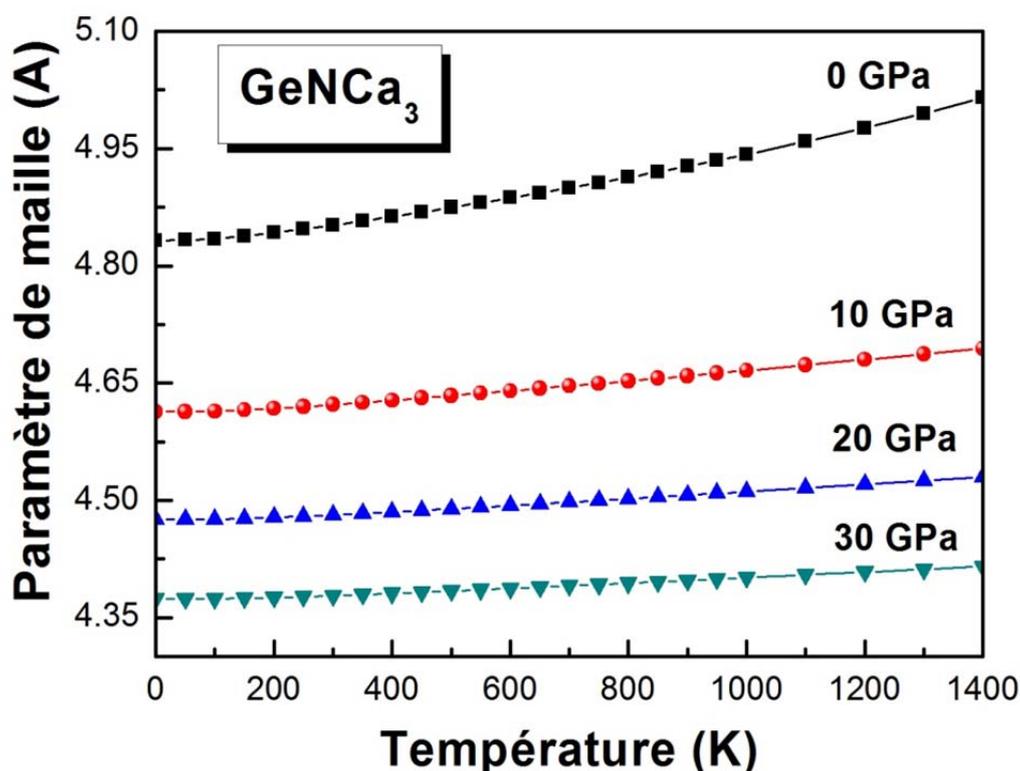
## 5.5 Etude des propriétés thermodynamiques

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  sous température et pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye [27-31]. Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ( $E-V$ ) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état ( $EOS$ ) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à  $P = 0$  GPa et  $T = 0$  K, et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression  $P$  et la température à partir des relations thermodynamiques standards.

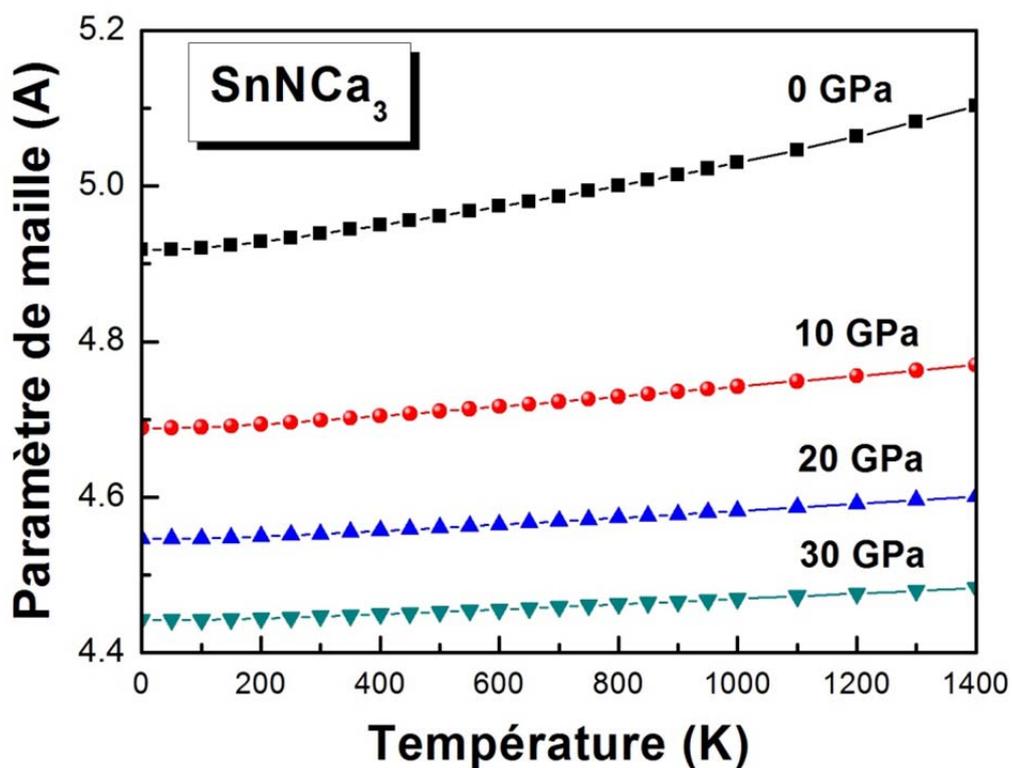
Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1400 K pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa du paramètre de réseau  $a$ , module de compressibilité  $B$ , coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , capacité calorifique à pression constante  $C_P$  et la température de Debye  $\theta_D$  des trois composés  $X^{IV}NCa_3$ .

### 5.5.1 Paramètre de maille sous température

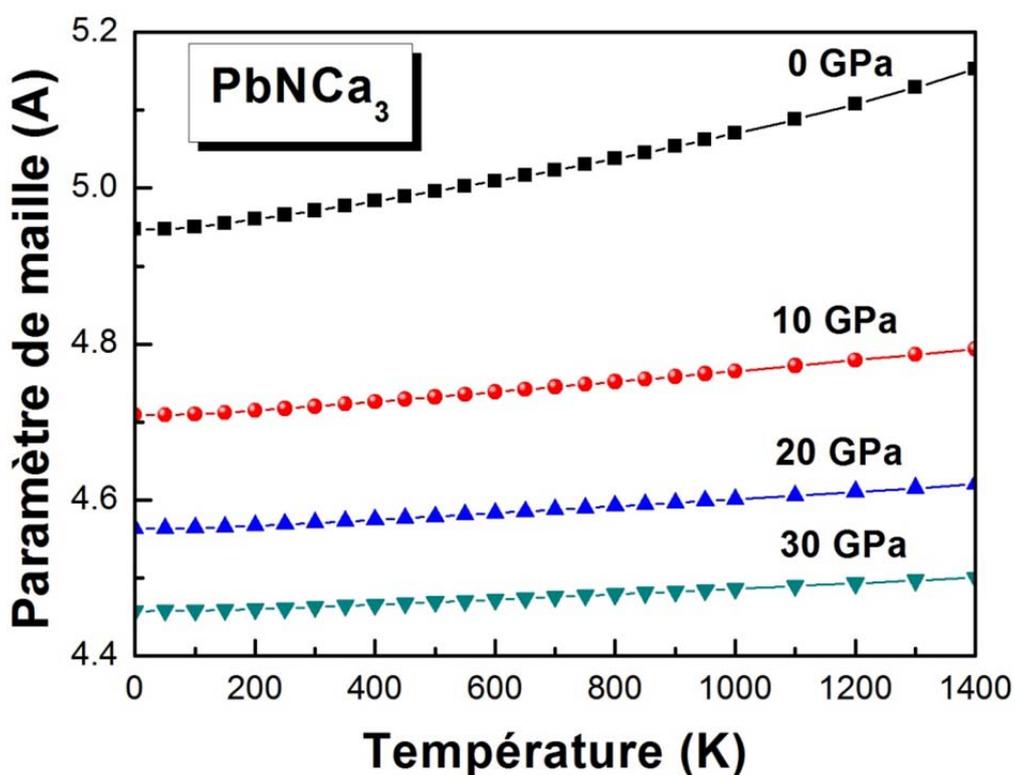
Les graphiques des figures 5.39, 5.40 et 5.41 représentent la dépendance en température du paramètre du réseau de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa. Comme la montre les trois figures, le paramètre de maille augmente quasi-linéairement avec la hausse de la température pour les différentes pressions considérées. On comparant entre les graphiques  $a(T)$  obtenus à 0, 10, 20 et 30 GPa pour les trois antipérovskites, on peut remarquer clairement l'effet considérable de l'augmentation de la pression sur le taux de variation de  $a$  en température : le taux de croissance du paramètre de réseau avec la température décroît significativement quand la pression augmente. A 300 K et pour 0 GPa, nous avons obtenues les valeurs 4.852, 4.939 et 4.971 Å, respectivement pour le paramètre de maille de  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ . Ces résultats sont en accord parfait avec les données expérimentales (Tableau 5.1).



**Figure 5.39:** Paramètre de réseau de  $GeNCa_3$  en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 5.40:** Paramètre de réseau de  $SnNCa_3$  en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



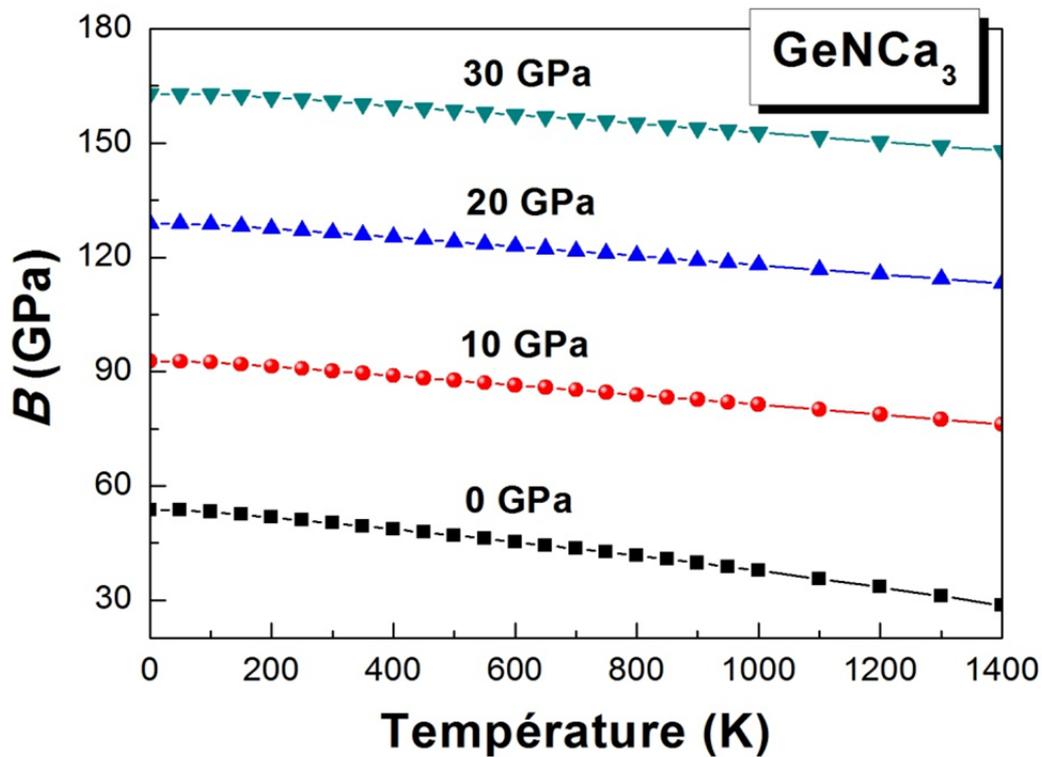
**Figure 5.41:** Paramètre de réseau de  $PbNCa_3$  en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

### 5.5.2 Module de compressibilité

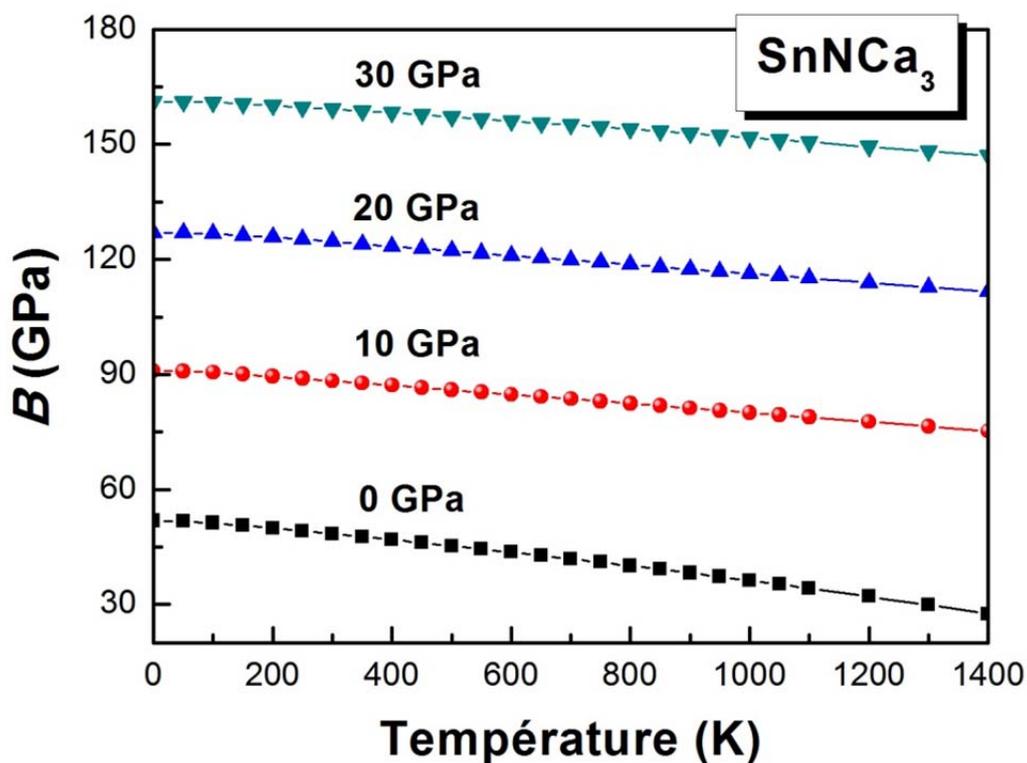
Les figures 5.42, 5.43 et 5.44 montrent la variation du module de compressibilité avec la température à 0, 10, 20 et 30 GPa pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  respectivement. Il peut être remarqué facilement à partir de ces figures que  $B$  décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures  $T \geq 100 \text{ K}$ , le module de compressibilité  $B$  décroît linéairement avec l'augmentation de la température. Le tableau 5.14 rapporte les dérivées par rapport à la température pour le module de compressibilité, obtenues par lissage des courbes  $B(T)$  pour différentes pressions à l'aide d'une équation linéaire de type  $B(T) = aT + b$ . La décroissance du module de compressibilité avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés résultante de l'augmentation de la température. Par conséquent, la proportionnalité inverse entre  $B$  et  $V$  est vérifiée toujours ;  $B \propto V^{-1}$  et ainsi  $B \propto T^{-1}$ , i.e. la compressibilité augmente avec l'augmentation de la température. Nous remarquons aussi sur les figures 5.42, 5.43 et 5.44, et le tableau 5.13, la diminution du taux de décroissance de  $B$  en fonction de la température quand la pression augmente. Si nous comparons les taux de variation de  $B$  en fonction la pression et ceux en fonction de la température (Tableaux 5.12 et 5.13), on peut déduire facilement que l'effet de la pression sur ce paramètre est plus important comparé à celui de la température. A température ambiante (300 K) et 0 GPa, le module de compressibilité est égal à 50.24, 48.46 et 45.73 GPa pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , respectivement.

**Tableau 5.13:** Les dérivées par rapport à la température des modules de compressibilités  $dB/dt$  (en  $10^{-2} \text{ GPa} \cdot \text{K}^{-1}$ ) pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , obtenues par lissage des courbes  $B(T)$  pour  $T \geq 150 \text{ K}$  à l'aide de l'équation  $B(T) = aT + b$ .

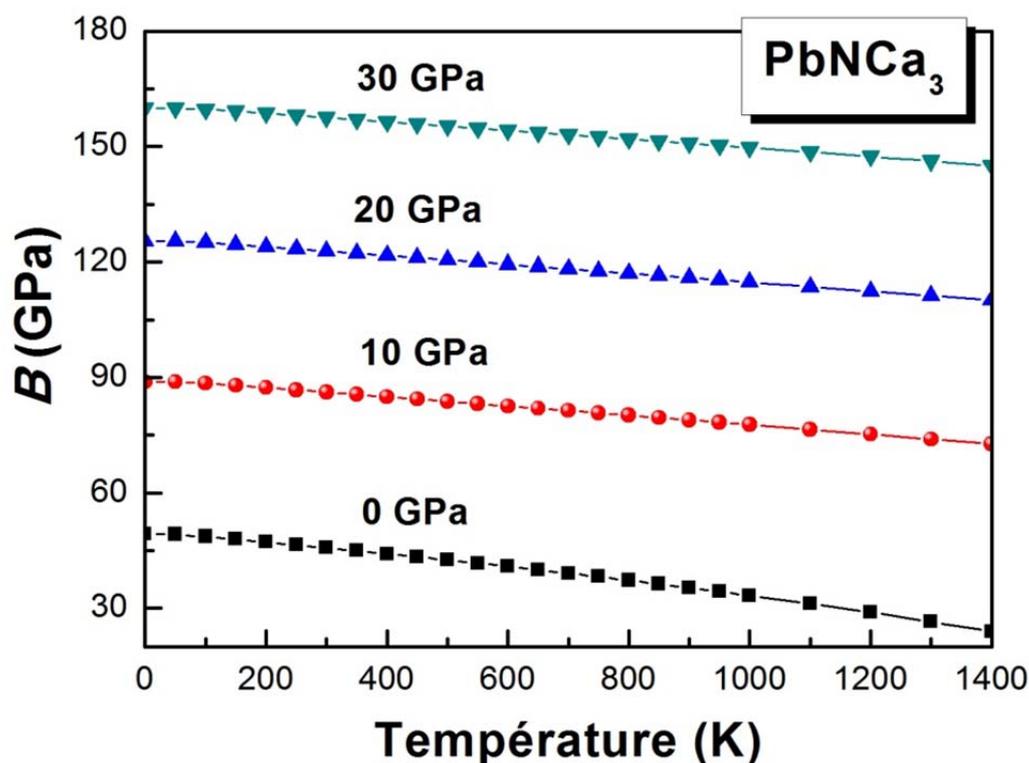
	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	-1.856	-1.213	-1.158	-1.131
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	-1.799	-1.185	-1.175	-1.077
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	-1.835	-1.213	-1.158	-1.131



**Figure 5.42:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $GeNCa_3$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 5.43:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $SnNCa_3$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.



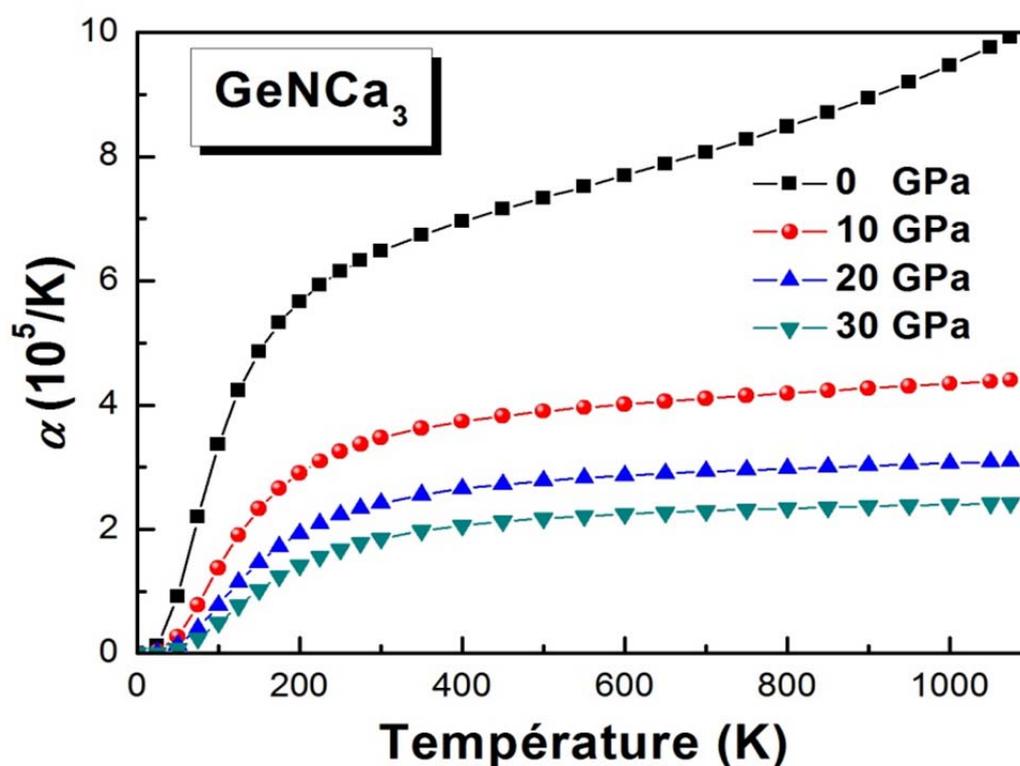
**Figure 5.44:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $PbNCa_3$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.

### 5.5.3 Coefficient d'expansion thermique

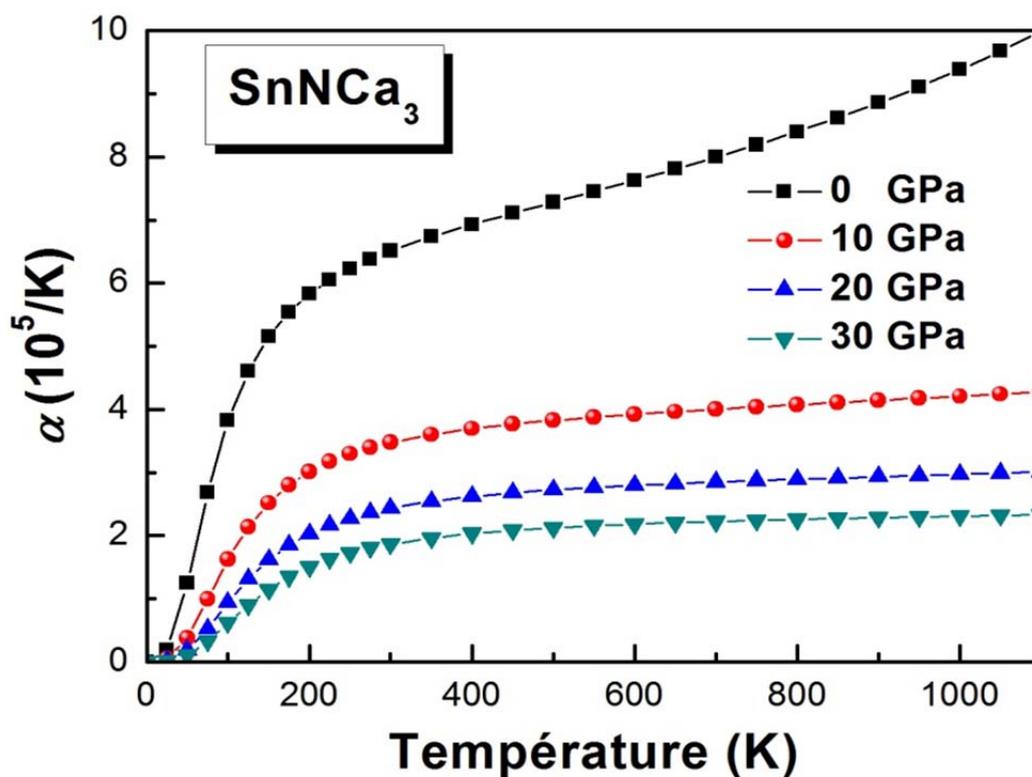
Lorsqu'un atome gagne de l'énergie thermique, elle commence à vibrer car il a un plus grand rayon atomique. Par conséquent, la distance moyenne entre les atomes et les dimensions globales du matériau augmentent [32]. Cela provoque la dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique linéaire,  $\alpha$ , est lié à la force (la dureté) des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. La variation du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  est schématisée sur les figures 5.45, 5.46 et 5.47 respectivement. Ces figures affichent un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température dans les trois cas  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ . Il se trouve que  $\alpha$  dépend de tous deux la température et la pression. Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapide en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement les figures

précitées. À haute pression et haute température,  $\alpha$  converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir des figures 5.45, 5.46 et 5.47 qu'à une pression donnée,  $\alpha$  augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour  $\alpha$  est faible à haute température.

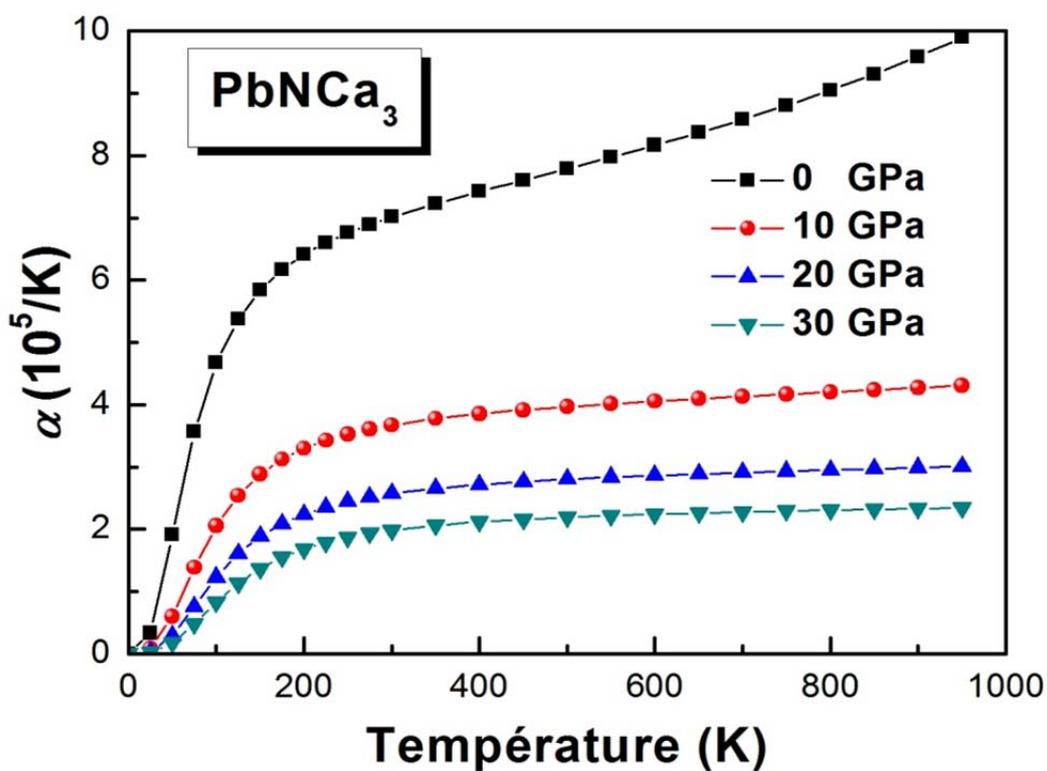
À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend les valeurs  $6.481 \times 10^5$ ,  $6.513 \times 10^5$  et  $7.017 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$ , respectivement. Le coefficient d'expansion thermique augmente dans le sens de croissance du volume des matériaux sous l'étude : de  $\text{GeNCa}_3$  à  $\text{SnNCa}_3$  à  $\text{PbNCa}_3$ .



**Figure 5.45:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{GeNCa}_3$  en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 5.46:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $SnNCa_3$  en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.

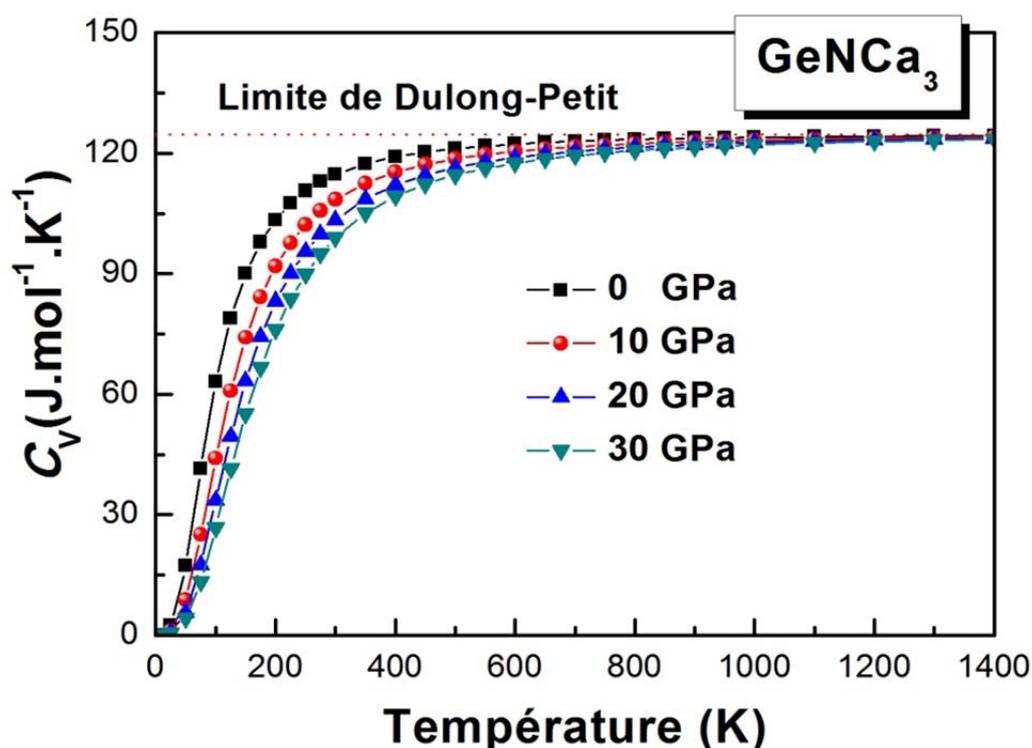


**Figure 5.47:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $PbNCa_3$  en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.

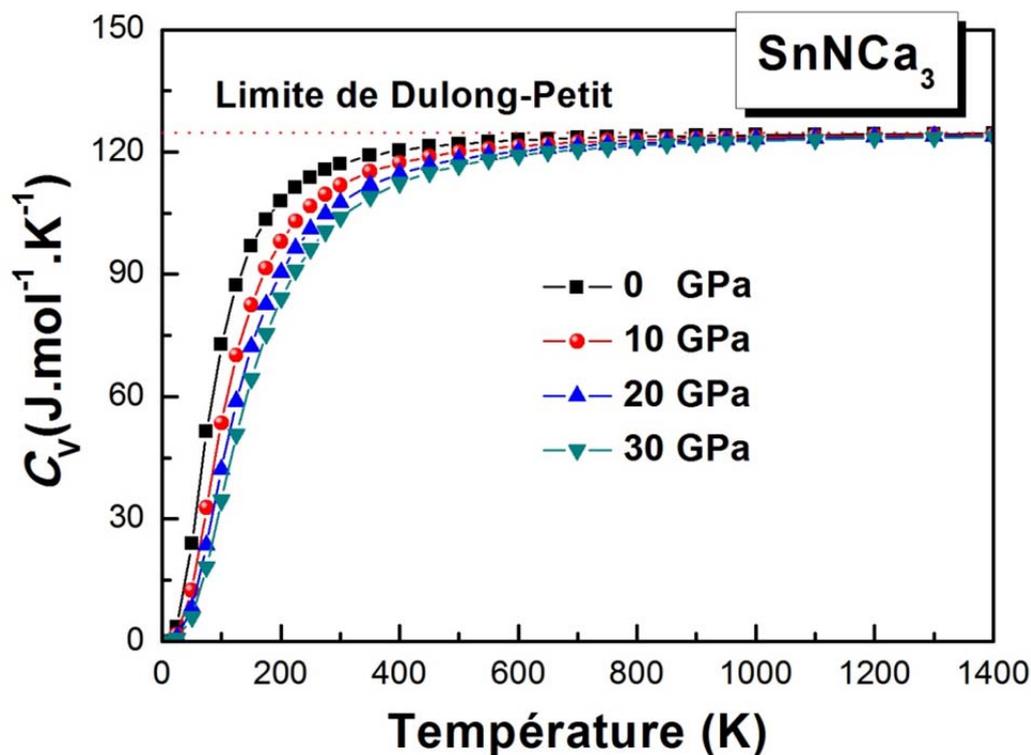
## 5.5.4 La capacité calorifique

### 5.5.4.1 La capacité calorifique à volume constante

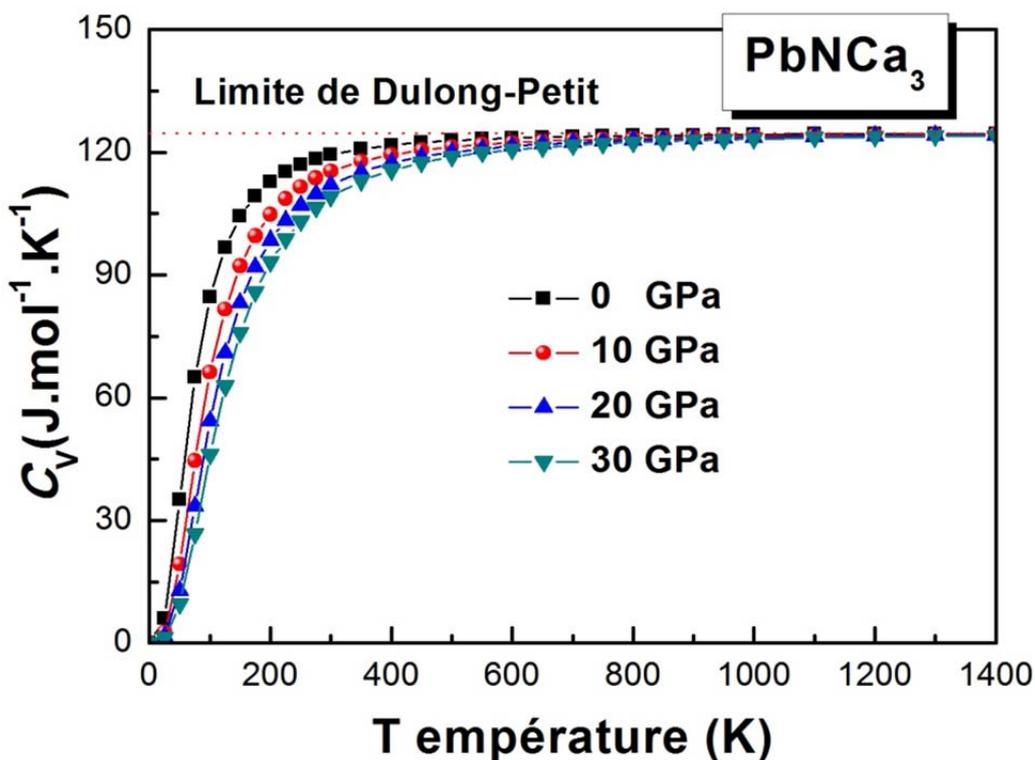
La variation de la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  en fonction de la température à 0, 10, 20 et 30 GPa est schématisée sur les figures 5.48, 5.49 et 5.50 respectivement pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ . Il apparaît que  $C_V$  affiche le même comportement sous pression et température pour les trois composés. La capacité calorifique  $C_V$  des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction  $T$  dans la gamme considérée. A basse température,  $C_V$  augmente rapidement avec  $T$ ;  $C_V$  vérifiée la loi en  $T^3$  trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ( $C_V \approx 3nR = 124.65 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$ ) [23-27]; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il a été trouvé que pour  $T < 700 \text{ K}$ ,  $C_V$  dépend de toutes deux, la température et la pression; pour les trois antipérovskites  $X^{IV}NCa_3$ ,  $C_V$  est proportionnelle à  $T^3$ . A basse température, l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de changement de  $C_V$  en fonction de la température comme le montre clairement les figures 5.48, 5.49 et 5.50. Les valeurs de  $C_V$  obtenues à  $T = 300 \text{ K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$  sont égales à 114.79, 117.03 et 119.33  $\text{J.mol}^{-1}K^{-1}$  pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , respectivement.



**Figure 5.48:** Changement de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $GeNCa_3$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.



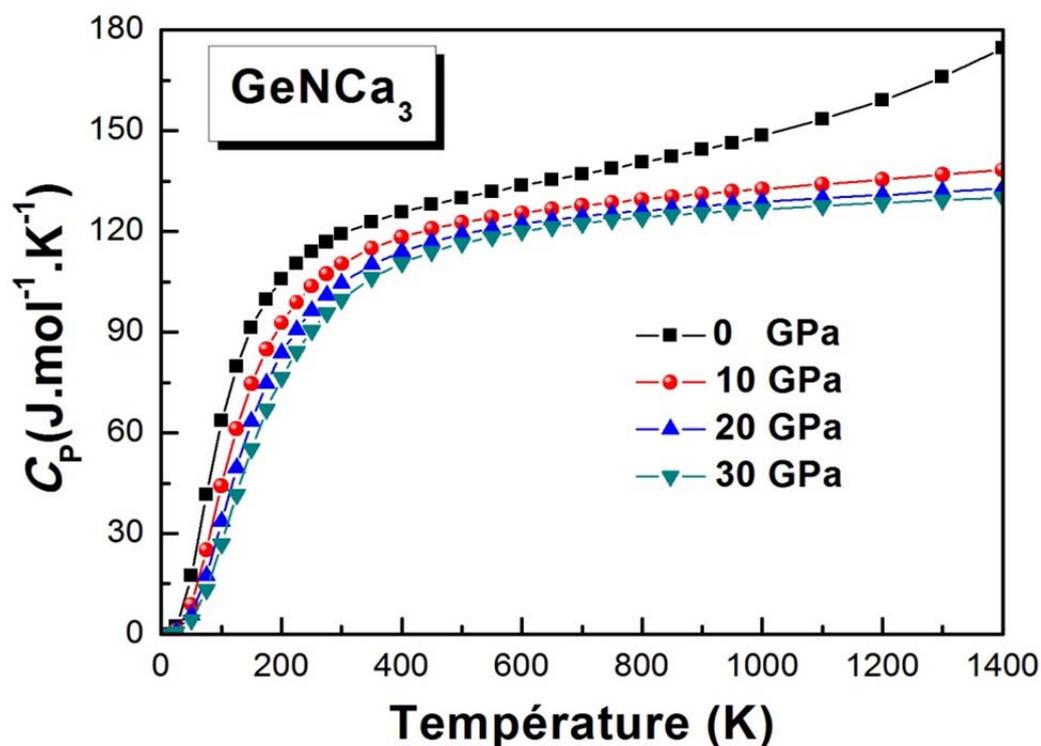
**Figure 5.49:** Changement de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $SnNCa_3$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.



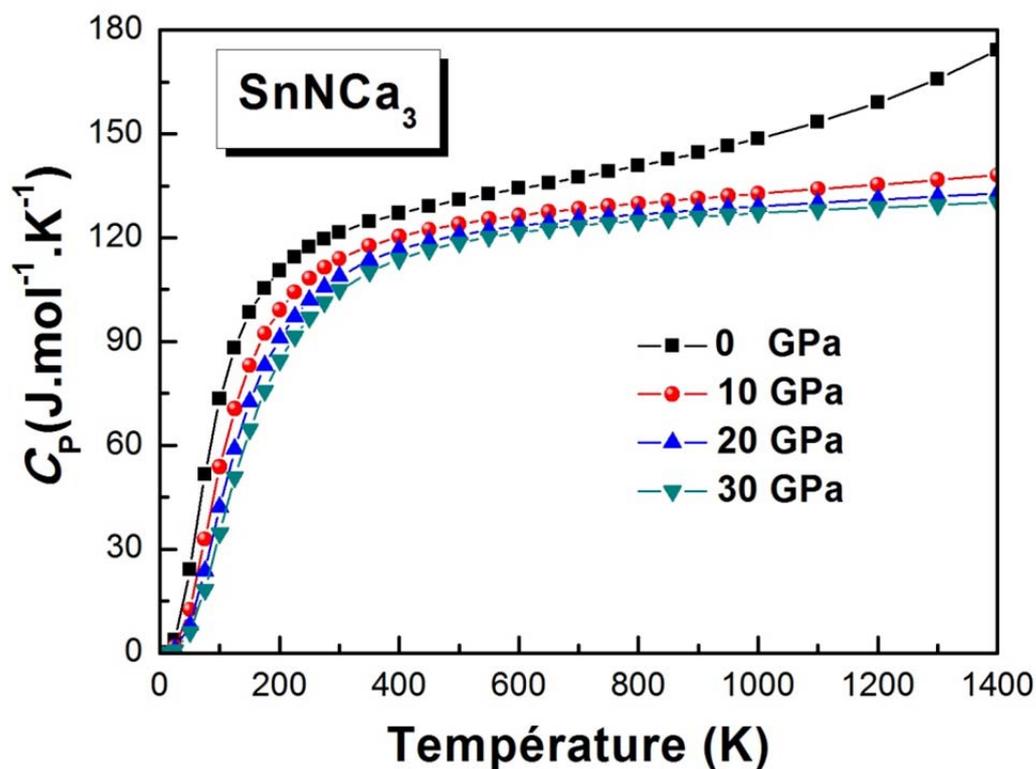
**Figure 5.490:** Changement de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $PbNCa_3$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.

## 5.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante

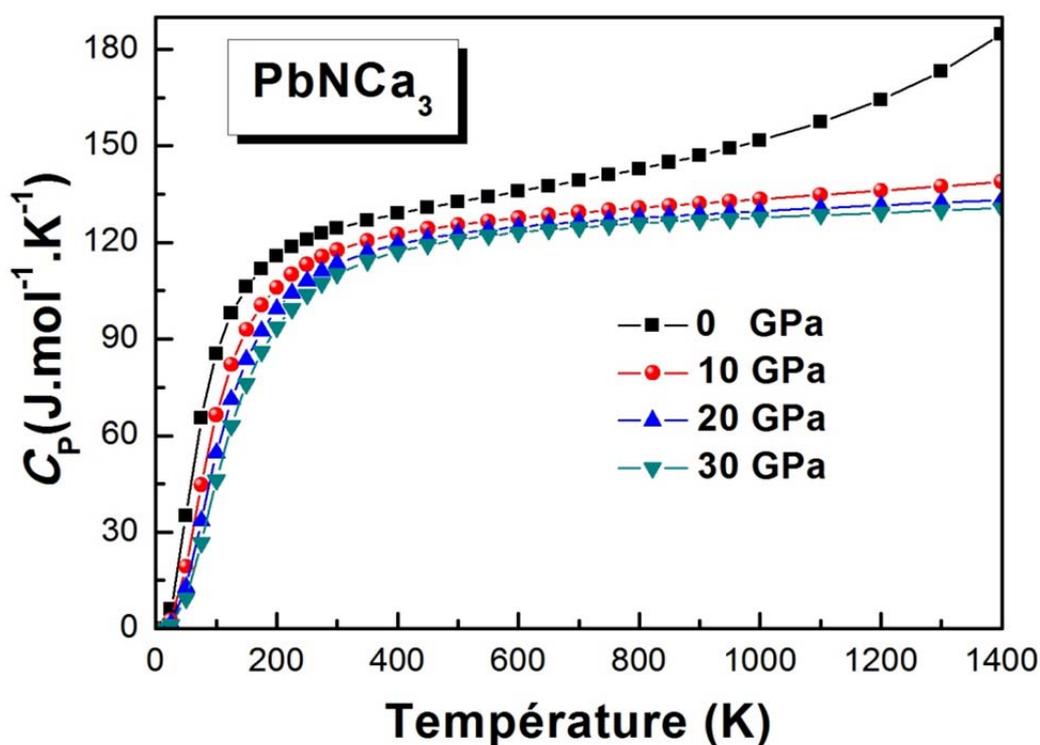
La variation de la capacité calorifique à pression constante,  $C_P$ , en fonction de la température pour des pressions égales 0, 10, 20 et 30 GPa est illustrée sur les figures 5.51, 5.52 et 5.53. Il est facile de remarquer, à partir de ces figures, que la variation de  $C_P$  pour les antipérovskites  $X^{IV}NCa_3$  possède la même allure. Avec l'augmentation de la température, la variation de  $C_P$  à basse température est similaire à celle de  $C_V$ . Par contre, dans la gamme des hautes températures, le changement de  $C_P$  avec la température diffère de celui de  $C_V$ . À une température donnée,  $C_P$  diminue quand la pression augmente. En particulier, à pression nulle,  $C_P$  augmente plus rapidement à haute température. A température ambiante et à pression nulle, les valeurs obtenues de  $C_P$  sont égales à 119.14, 121.5 et 124.33  $J.mol^{-1}K^{-1}$  pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , respectivement.



**Figure 5.51:** Changement de la capacité calorifique à pression constante ( $C_P$ ) de  $GeNCa_3$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 5.52:** Changement de la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) de  $SnNCa_3$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.



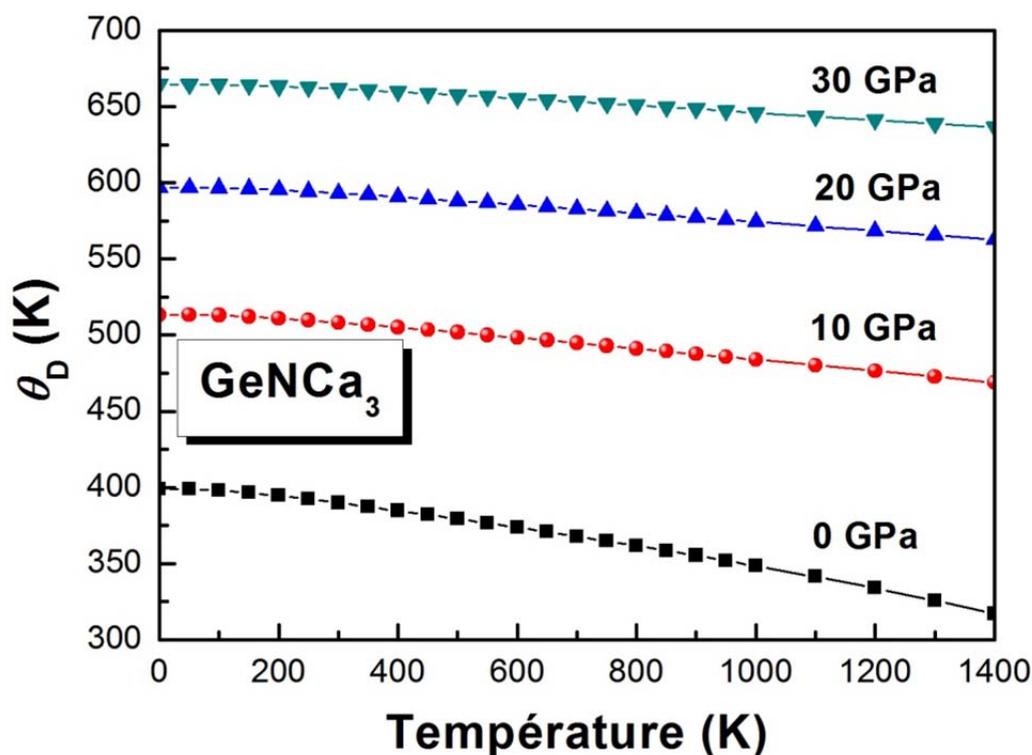
**Figure 5.50:** Changement de la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) de  $PbNCa_3$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa.

### 5.5.5 Température de Debye

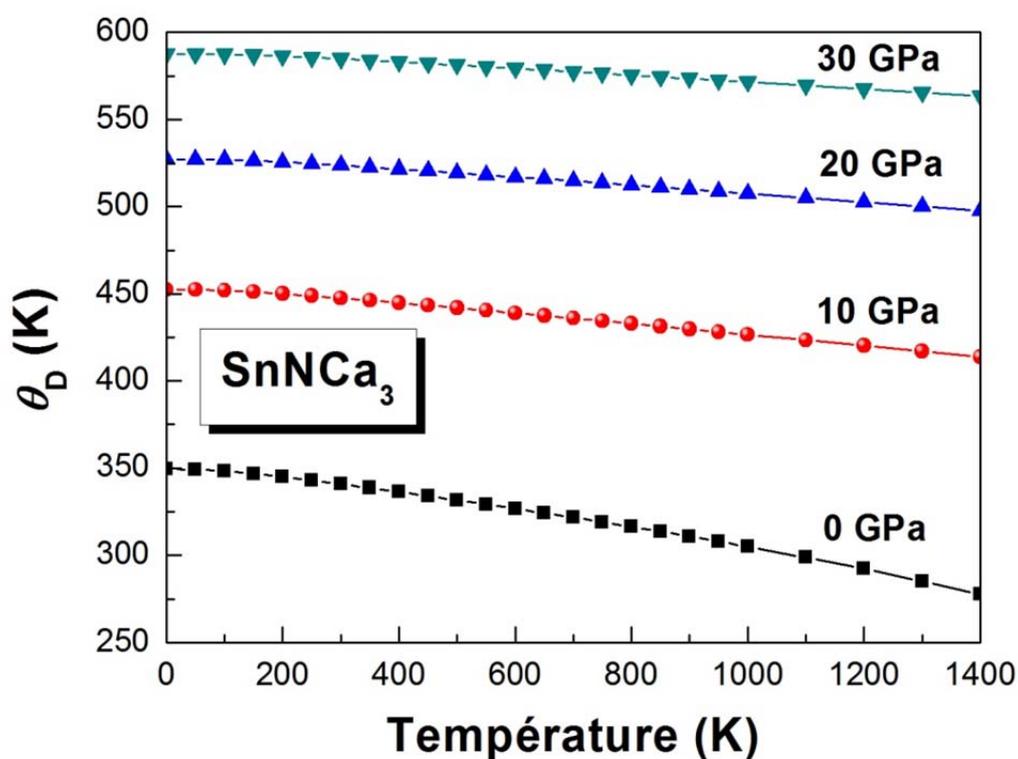
Nous exposons sur les figures 5.54, 5.55 et 5.56, la variation de la température de Débye en fonction de la température pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ . Il a été trouvé que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 150 K et elle décroît linéairement avec la température quand  $T$  dépasse 200 K. Les dérivées par rapport à la température obtenues à partir des lissages des courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200$  K sont données dans le tableau 5.14. Ce tableau montre précisément la décroissance du taux de changement de la température de Debye quand la pression augmente, i.e.,  $\theta_D$  décroît plus rapidement en température à basse pression qu'à haute pression. Les valeurs calculées pour  $\theta_D$  à 0 K et 0 GPa sont égales à 399, 349.35 et 291.53 K pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$ , respectivement. Ces valeurs sont en accord parfait avec celles obtenues à partir des constantes élastiques (Tableau 5.10). L'écart entre les valeurs de  $\theta_D$  obtenues utilisant l'approximation quasi-harmonique de Debye et celles calculées directement à partir des constantes élastiques via la vitesse du son moyenne est de l'ordre de 2.2% pour les trois matériaux étudiés dans ce chapitre. A 300 K et 0 GPa, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour  $\theta_D$  ; 389.87 K, 340.83 K et 283.30 K pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  respectivement.

**Tableau 5.14:** Les dérivées par rapport à la température de la température de Debye ;  $d\theta_D/dT$  (en  $10^{-2}$ ) à 0, 10, 20 et 30 GPa pour  $GeNCa_3$ ,  $SnNCa_3$  et  $PbNCa_3$  obtenues à partir d'un lissage des courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200$  K par une équation de type  $\theta_D(T) = aT + b$ .

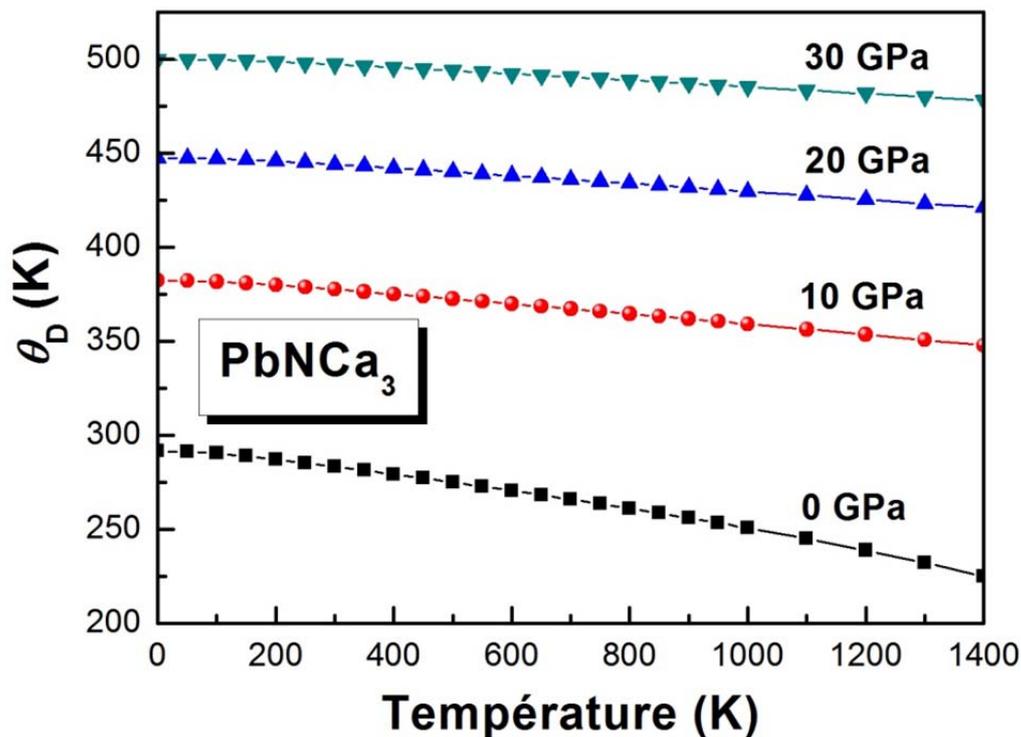
	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
<b>GeNCa<sub>3</sub></b>	-6.321	-3.534	-2.744	-2.274
<b>SnNCa<sub>3</sub></b>	-5.495	-3.041	-2.356	-1.941
<b>PbNCa<sub>3</sub></b>	-5.039	-2.679	-2.074	-1.717



**Figure 5.51:** Variation de la température de Debye de  $GeNCa_3$  avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 5.52:** Variation de la température de Debye de  $SnNCa_3$  avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 5.53:** Variation de la température de Debye de  $PbNCa_3$  avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.

## 5.6 Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude par voie *ab initio* basé sur la DFT et la méthode des pseudopotentiel à ondes planes des propriétés structurales, électroniques, élastiques des antipérovskites  $X^{IV}NCa_3$  ( $X^{IV} \equiv Ge, Sn$  et  $Pb$ ) sous l'effet de la pression hydrostatique ainsi que leurs propriétés thermodynamiques sous l'influence de la pression et de la température. Les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être résumés dans les points qui suivent :

- (i) Les valeurs calculées pour les paramètres de maille en utilisant les deux méthodes GGA et LDA s'accordent parfaitement avec les données expérimentales ;
- (ii) Les calculs effectués sur la structure électroniques, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs),

ont montré que les trois composés antipérovskites  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  se comportent comme des conducteurs ;

- (iii) En se basant sur l'analyse de population de Mulliken, le calcul des distributions de charges électroniques, ainsi que l'analyse des spectres de densités d'états atomiques (PDOS), nous avons montré que les liaisons chimiques dans les trois composés peuvent être décrites par une mixture de liaisons covalente-ionique-métallique ;
- (iv) Nous avons calculé les constantes élastiques de  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  en phase mono et polycristallin. Nos calculs ont montré que les trois systèmes sont caractérisés par une légère anisotropie élastique en cisaillement ; les trois antipérovskites sont plus résistif à la compression uniaxiale comparée au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa avec la GGA et LDA, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité mécaniques de la structure antipérovskite cubique pour les trois systèmes.
- (v) Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotropes ; module de compressibilité  $B$ , module de cisaillement  $G$  et module de Young  $E$ , ont montré la décroissance des valeurs de ces trois paramètres en passant de  $\text{GeNCa}_3$  à  $\text{SnNCa}_3$  à  $\text{PbNCa}_3$ . Les modules de compressibilités des trois composés vérifient la proportionnalité inverse entre ce paramètre et le volume des matériaux.
- (vi) En calculant les rapports  $B/G$  et basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que  $\text{GeNCa}_3$  à  $\text{SnNCa}_3$  à  $\text{PbNCa}_3$  doivent être classés comme des matériaux fragiles. Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ont révélé que les liaisons chimiques de nos composés ne sont pas purement ionique ce qu'est en accord avec les résultats extraits de l'étude de la structure électroniques de ces systèmes.
- (vii) L'étude de la variation des constantes élastiques avec la pression a révélé la stabilité de la structure antipérovskite cubique simple pour les composés étudiés au cours de la gamme considérée pour la pression [0 ; 40 GPa].
- (viii) En employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques de  $\text{GeNCa}_3$  à  $\text{SnNCa}_3$  à  $\text{PbNCa}_3$  sous l'effet de la température entre 0 et 1600 K et de la pression entre 0 et 30 GPa. Les résultats de nos calculs ont montré

un comportement similaire pour l'ensemble des trois composés étudiés. Il a été trouvé que le paramètre de réseau augmente considérablement avec la température.

- (ix) A basse température ( $T < 200$  K), le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  se comportent de la même manière sous l'effet de la température ;  $\alpha$ ,  $C_P$  et  $C_V$  augmentent en  $T^3$ . A haute température,  $C_V$  converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit.
- (x) La température de Debye est constante à basse température ( $T < 200$  K) et elle décroît linéairement avec la température pour  $T > 200$  K. Le même comportement est enregistré pour le module de compressibilité ;  $B$  est constant à basse température et décroît linéairement avec la température quand  $T > 200$  K. La relation  $B \propto 1/V$  est toujours vérifiée.
- (xi) Il a été montré que l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de variation des différents paramètres ( $a$ ,  $B$ ,  $\alpha$ ,  $C_P$ ,  $C_V$  et  $\theta_D$ ) avec la température.

**Bibliographies**

- [1] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415.
- [2] D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett, Phys. Rev. B 45 (1992) 4008.
- [3] Birch, F.: Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [4] F. Birch, J. Geophys. Res. B 83 (1978) 1257.
- [5] Jr CD Gelatt, AR Williams, VL Moruzzi. Phys. Rev. B 27 (1983) 2005.
- [6] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, and M.C. Payne, Phys. Rev. B 54 (1996) 16317.
- [7] J. He, E. Wu, H. Wang, R. Liu, Y. Tian, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 015504.
- [8] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [9] Oganov AR, Brodholt JP, Price GD. EMU Notes in Mineralogy, vol. 4; 2002. p. 83-170 [Chapter 5].
- [10] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, matériaux propriétés et applications (Dunod, Paris 1998).
- [11] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36 (1940) 160.
- [12] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [13] A.G. Every, Phys. Rev. B 22 (1980) 1746.
- [14] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [15] R.E. Newnham, Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York, 2005.
- [16] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Miner.82 (1997) 51.
- [17] Voigt W. Lehrburch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [18] Reuss A, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [19] Hill R. Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [20] Hill R. J. Mech. Phys. Solids 11 (1963) 357.
- [21] Hill R. Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 396.
- [22] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. Phy. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [23] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [24] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.

- [25] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 (1967) 201.
- [26] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [27] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [28] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [29] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [30] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102 (1998) 595.
- [31] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 94107.
- [32] Wei Gao and Nigel M. Sammes, An Introduction to Electronic and Ionic Materials (Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. UK 1999).

---

# CHAPITRE 6

*Étude des antiperovskites*  
 *$X^VNCa_3$  :  $X^V \equiv P, As, Sb \text{ et } Bi$*

---

---

## CHAPITRE 6

# Étude des antiperovskites $X^V\text{N}\text{Ca}_3$ : $X^V \equiv \text{P, As, Sb}$ et Bi.

---

### SOMMAIRE

---

6.1	Introduction	189
6.2	Propriétés structurales	190
6.2.1	Propriétés structurales à l'équilibre	190
6.2.2	Équation d'état des matériaux $X^V\text{N}\text{Ca}_3$	191
6.3	Propriétés électroniques	197
6.3.1	Structure électronique à 0 GPa	197
6.3.1.1	Structure de bandes électroniques	197
6.3.1.2	Densité d'états électroniques	201
6.3.1.3	Analyse des liaisons chimiques	204
6.3.1.3.1	Analyse de population de Mulliken	204
6.3.1.3.2	Densité de charges électroniques	205
6.3.1.4	Masse effective des électrons et des trous	208
6.3.2	Effet de la pression sur propriétés électroniques	210
6.3.2.1	Structure de bande d'énergie et densités d'états sous pression	210
6.3.2.2	Liaisons interatomiques sous pression	216
6.3.2.2.1	Analyse de population de Mulliken	216
6.3.2.2.2	Densité de charges électroniques	217
6.4	Propriétés élastiques et quelques propriétés relatives	219
6.4.1	Propriétés élastiques à pression nulle	219
6.4.1.1	Propriétés élastiques des $X^V\text{N}\text{Ca}_3$ en phase monocristalline	219
6.4.1.1.1	Constantes élastiques anisotropes $C_{ij}$	219
6.4.1.1.2	Stabilité mécanique	220
6.4.1.1.3	Anisotropie élastique	221
6.4.1.1.4	Vitesses d'ondes élastiques	221
6.4.1.2	Propriétés élastiques des composés $X^V\text{N}\text{Ca}_3$ en état polycristallin	222
6.4.1.2.1	Modules d'élasticité isotropes	222
6.4.1.2.2	Vitesses d'ondes élastiques isotropes et température de Debye	224
6.4.2	Effet de la pression sur les propriétés élastiques	224
6.4.2.1	Effet de la pression sur les $C_{ij}$	224
6.4.2.2	Evolution de l'anisotropie élastique avec la pression	228
6.4.2.3	Stabilité mécanique des $X^V\text{N}\text{Ca}_3$ en structure cubique sous pression	228
6.4.2.4	Modules d'élasticité isotropes sous pression	231
6.4.2.5	Température de Debye sous l'effet de la pression	235
6.5	Propriétés thermodynamiques	236
6.5.1	Paramètre de maille sous température	236
6.5.2	Module de compressibilité	239
6.5.3	Coefficient d'expansion thermique	242
6.5.4	La capacité calorifique	244
6.5.4.1	La capacité calorifique à volume constant	244
6.5.4.2	La capacité calorifique à pression constante	247
6.5.5	Température de Debye	249
6.6	Conclusion	252
	Bibliographies	255

---



## 6.1 Introduction

Les antipérovskites à base d'azote  $X^V\text{NCa}_3$  avec  $X^V \equiv \text{P, As, Sb et Bi}$ , ont été élaboré par Chern et son groupe, en utilisant la même méthode considérée pour élaborer  $\text{GeNCa}_3$ ,  $\text{SnNCa}_3$  et  $\text{PbNCa}_3$  : broyé  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  en une poudre fine et le mélangé avec  $\text{P/As/Sb/Bi}$  (sous forme de poudre), les mélanges ont été ensuite pressés dans des pastilles qui sont par la suite chauffées en présence de  $\text{N}_2$  à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 jours.  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  affichent les couleurs jaune, rouge, bleu, et noir respectivement. Les quatre composés sont sensibles à l'air et se décomposent facilement dans l'air humide pour libérer  $\text{NH}_3$ . En se basant sur la DRX, Chern et *al* ont montré que sous conditions normales,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  se cristallisent dans la structure antipérovskite cubique simple ( $Pm-3m$ ), tandis que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  adoptent la structure orthorhombique ( $Pbnm$ ) et ils subissent un changement de structure à haute température vers la structure  $Pm-3m$  (1025 K et 1070 K respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ ). Les mesures de la résistivité ont indiqué que  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  sont des semi-conducteurs, tandis que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sont des isolants [1,2].

Toutefois peu d'études théoriques ont été réalisées sur les antiperovskites  $X^V\text{NCa}_3$ . Papaconstantopoulos et Pickett [3] ont étudié les propriétés électroniques à 0 GPa de  $\text{BiNCa}_3$  en employant la méthode APW. Ces auteurs ont montré que  $\text{BiNCa}_3$  est un semi-conducteur à gap étroit ( $E_g = 0.07\text{ eV}$ ). En utilisant la méthode des pseudopotentiels, Vansant et *al.* [4,5] ont étudié la stabilité structurale et les propriétés électroniques de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique, où ils ont montré que jusqu'à 60 GPa, la structure  $Pbnm$  est la plus stable pour ces deux matériaux. Vansant et *al.*, ont montré aussi que ces deux matériaux sont des isolant avec une bande interdite égale 1.1 et 0.60 eV pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement dans la structure  $Pbnm$ , et de l'ordre de 0.87 et 0.53 eV pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement dans la structure  $Pm-3m$ . Moakafi et *al.* [6], ont étudié les propriétés électroniques et élastiques de  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Récemment, Sun et *al.* [7] ont examiné la structure électronique de  $\text{BiNCa}_3$  sous déformation uniaxiale où ils ont montré que ce composé est un isolant topologique<sup>1</sup> tridimensionnel de gap direct égal 0.54 eV sans couplage spin orbite et 0.51 eV avec couplage spin orbite.

La suite de ce chapitre sert à présenter et analyser les résultats de nos calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques sous l'effet de la pression de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  dans la structure antipérovskite cubique  $Pm-3m$ , ainsi que nous présenterons leurs propriétés thermodynamiques entre 0 et 1600 K pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

---

<sup>1</sup> Un *isolant topologique* est un matériau avec une structure de bande de type isolant mais qui possède des états de surface métalliques. Ces matériaux sont dernière couche électronique donc isolants à « l'intérieur » et conducteurs en surface.

## 6.2 Propriétés structurales

### 6.2.1 Propriétés structurales à l'équilibre

Tout d'abord, des opérations d'optimisation des géométries des antipérovskites à base d'azote  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  sont effectuées dans le cadre de la GGA et LDA afin de déterminer leurs paramètres structuraux d'équilibres à 0 GPa et 0 K. Les résultats obtenus pour les paramètres de réseau, les densités et les distances interatomiques des quatre composés sont regroupés dans le tableau ci-dessous (tableau 6.1). Les données expérimentales et les résultats des calculs précédents existant sur les systèmes sous l'étude sont rapportés sur le tableau 6.1 pour la comparaison.

**Tableau 6.1 :** Paramètre de réseau  $a$ , la densité  $\rho$ , et les distances interatomiques  $d$ , pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculés à 0 GPa et 0 K avec la GGA et LDA.

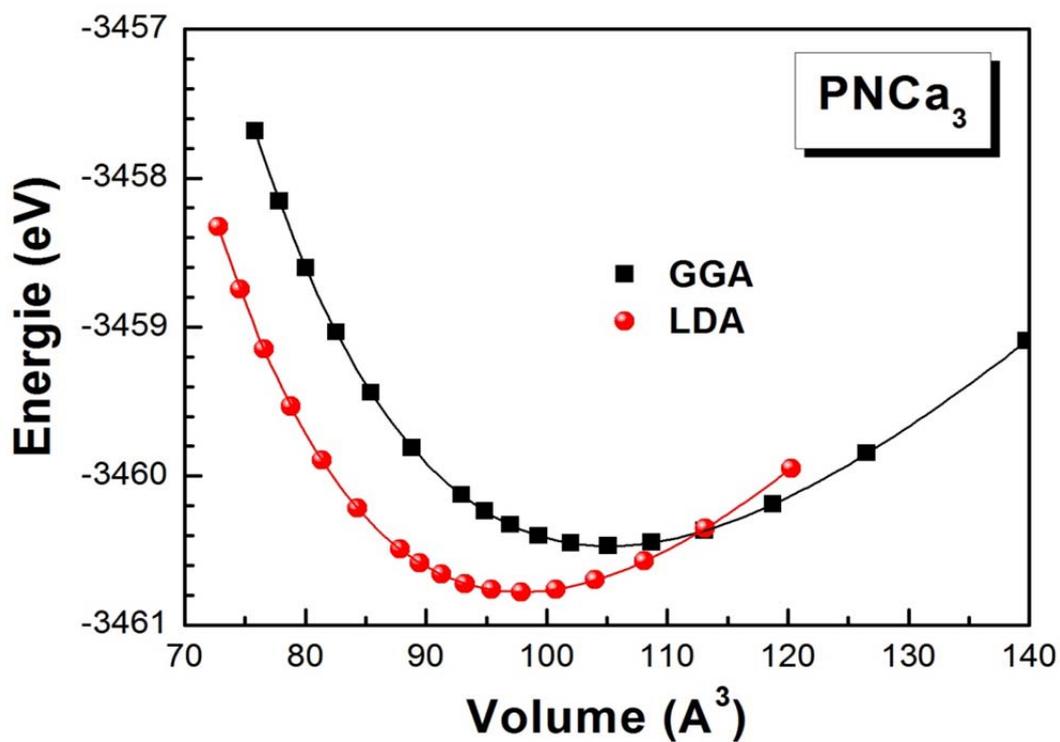
		$a$ (Å)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{\text{N-Ca}}$ (Å)	$d_{\text{M-Ca}}$ (Å)	$d_{\text{X-N}}$ (Å)
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	GGA	4.719	2.6106	2.359	3.337	4.087
	LDA	4.609	2.8027	2.359	3.337	4.087
	Exp. [1]	4.73				
	Théo. [4]	4.710				
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	GGA	4.7627	3.2149	2.381	3.368	4.125
	LDA	4.6444	3.4670	2.322	3.284	4.022
	Exp. [1]	4.77				
	Théo. [4]	4.740				
	Théo. [8]	4.70				
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	GGA	4.8650	3.6917	2.432	3.440	4.213
	LDA	4.7385	3.9954	2.369	3.351	4.104
	Exp. [1]	4.854				
	Théo. [8]	4.80				
	Théo. [6]	4.732 <sup>a</sup> ; 4.862 <sup>b</sup>				
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	GGA	4.9026	4.8368	2.451	3.467	4.246
	LDA	4.7679	5.2584	2.384	3.371	4.129
	Exp. [1]	4.888				
	Théo. [5]	4.862				
	Théo. [8]	4.85				
	Théo. [3]	4.89				
	Théo. [6]	4.783 <sup>a</sup> ; 4.918 <sup>b</sup>				

<sup>a</sup>Ref [6] utilisant la GGA ; <sup>b</sup>Ref [6] utilisant LDA.

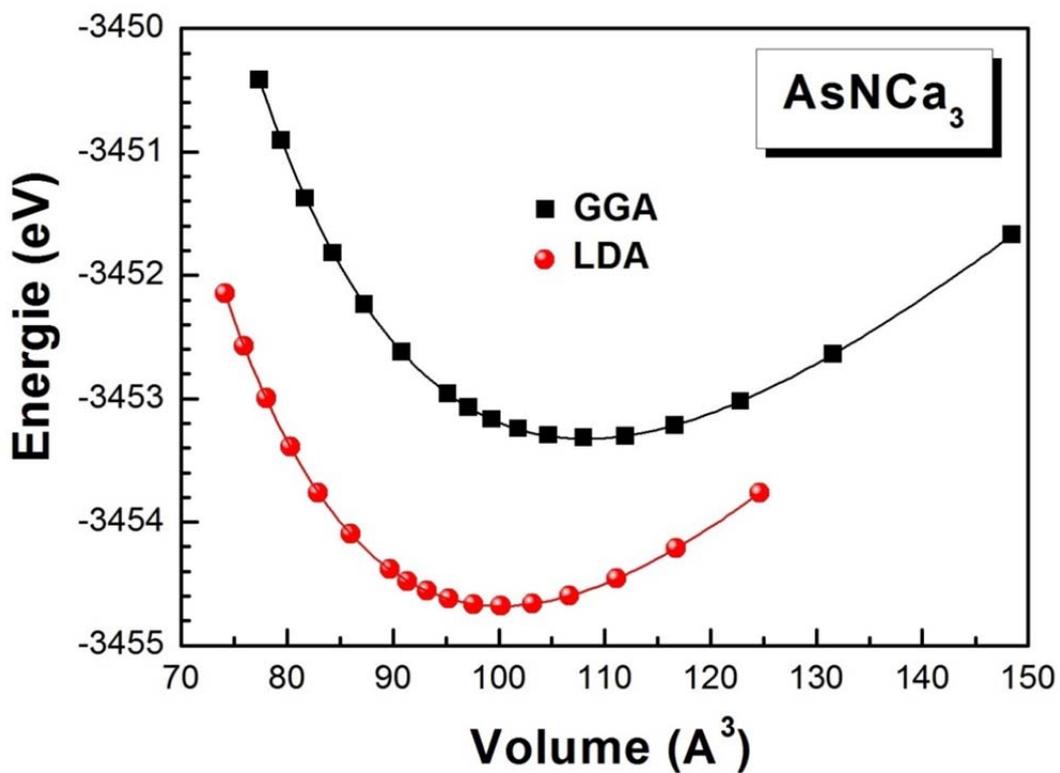
Le tableau 6.1 révèle un parfait accord entre nos valeurs des paramètres de réseau, calculées soit dans le cadre de la GGA ou LDA, et les valeurs expérimentales de Chern et *al* [1]. Il se trouve que la GGA donne des paramètres de réseau très proches de ceux de l'expérience comparé à la LDA. Les écarts entre nos paramètres de réseau calculés en utilisant la GGA (LDA) et les paramètres expérimentaux sont de l'ordre de 0.23 % (2.56 %), 0.15 % (2.63 %), 0.47 % (2.38 %) et 0.49 % (2.46 %) pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$ , et  $\text{BiNCa}_3$ , respectivement. En outre, nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans d'autres calculs comme le montré clairement le tableau. Sur le tableau 6.1 on peut constater aussi l'augmentation du paramètre de réseau et les distances interatomiques quand en allant de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ . Cette augmentation s'explique par l'accroissement du rayon atomique de l'atome pnictogène quand on descend suivant la colonne V du tableau périodique et ainsi par la décroissance de l'électronégativité de l'élément pnictogène en allant de P à Bi (2.19 pour P, 2.18 pour As, 2.05 pour Sb et 2.02 pour Bi). Notons ici que l'augmentation de l'électronégativité augmente les forces électrostatiques entre les atomes, conduisant ainsi à des distances interatomiques d'équilibre plus courtes.

### 6.2.2 Équation d'état des matériaux $X^V\text{NCa}_3$

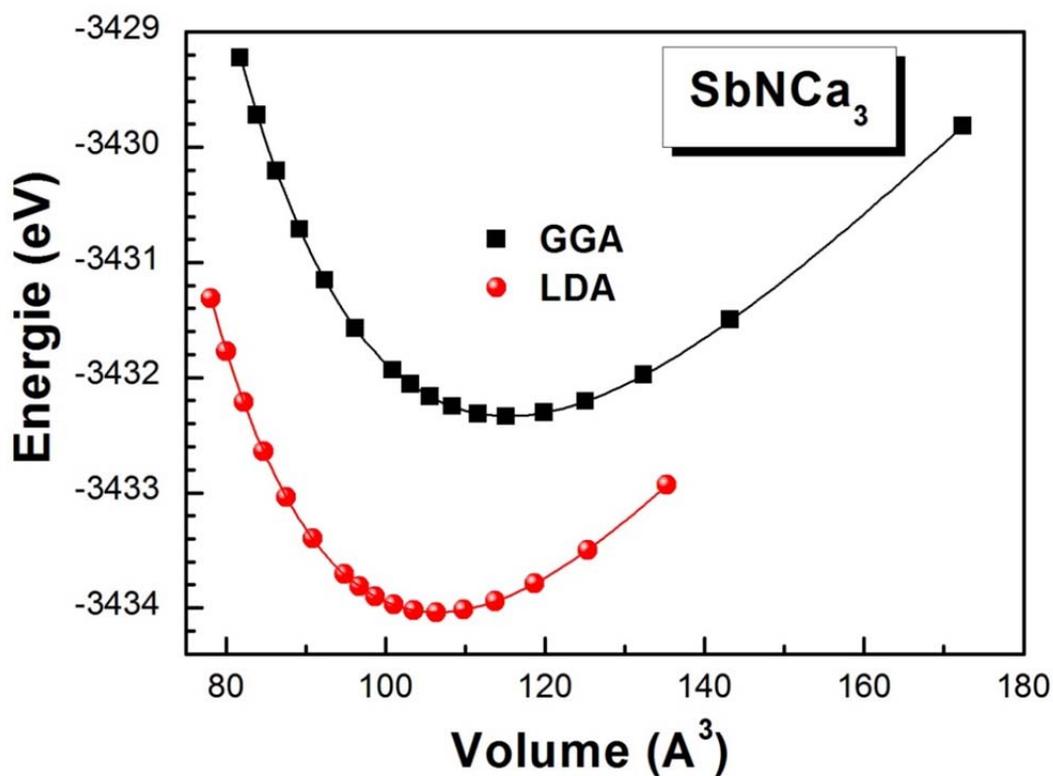
Les figures 6.1, 6.2, 6.3 et 6.4 montrent respectivement les variations de l'énergie totale de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  en fonction de leurs volumes. Les différentes lignes qui apparaissent sur les quatre figures sont les résultats des lissages des diagrammes  $E(V)$  obtenus dans le cadre des deux approximations GGA et LDA à l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan (équation (5.1), Chapitre 5). Les différents résultats extraits à partir de ces lissages incluant : le volume d'équilibre, l'énergie totale d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont donnés sur le tableau 6.2. Nous trouvons la décroissance de la valeur du module de compressibilité dans le sens :  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3$ , i.e., dans le sens de croissance du volume des quatre antipérovskites. Ce résultat nous indique que la compressibilité volumique augmente quand P est substitué par As, Sb et par suite par Bi. Par conséquent la proportionnalité inverse entre le module de compressibilité et le volume ( $B \propto V^{-1}$ ) est toujours réalisée.



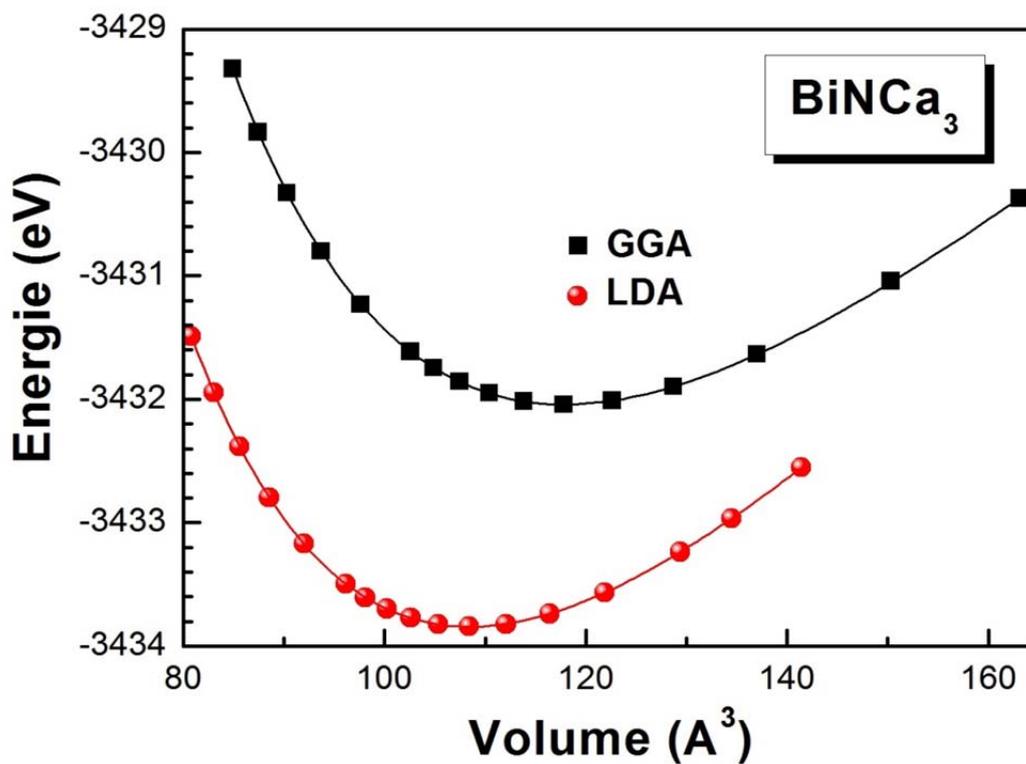
**Figure 6.1:** Energie totale en fonction de volume pour  $\text{PNCa}_3$ , obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.



**Figure 6.2:** Energie totale en fonction de volume pour  $\text{AsNCa}_3$ , obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.



**Figure 6.3:** Energie totale en fonction de volume pour  $\text{SbNCa}_3$ , obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.



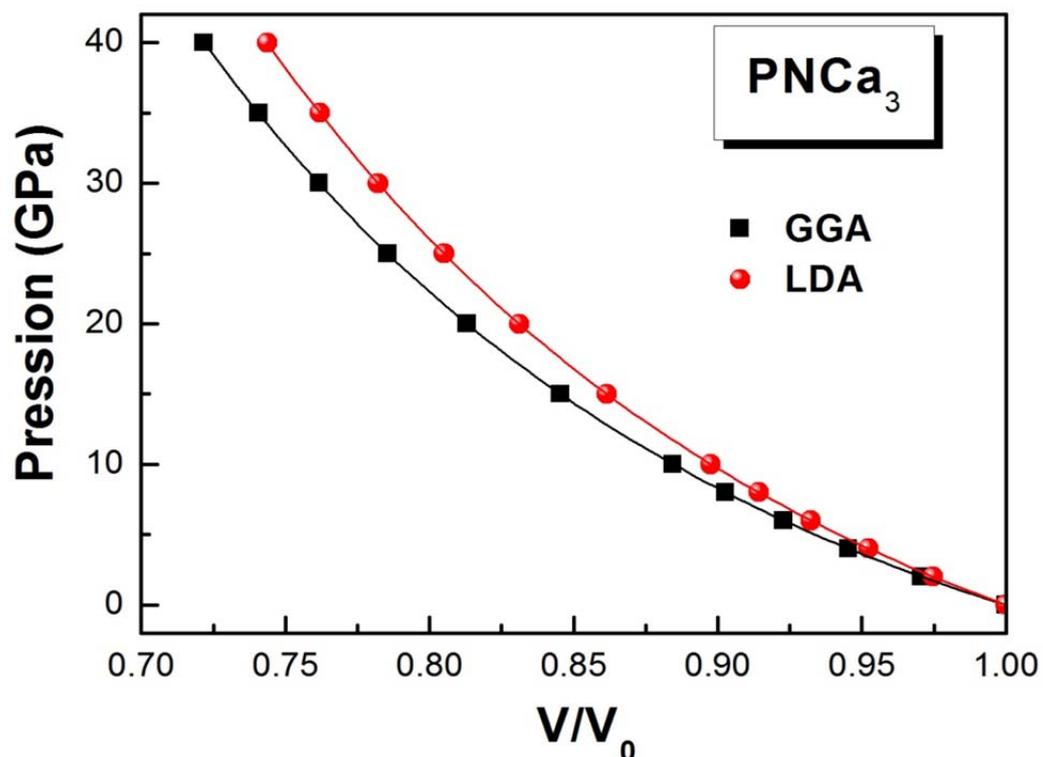
**Figure 6.4:** Energie totale en fonction de volume pour  $\text{BiNCa}_3$ , obtenue dans le cadre de la GGA et LDA.

Les équations d'états  $P(V)$  pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  obtenues à partir des calculs GGA et LDA sont illustrées sur les figures 6.5, 6.6, 6.7 et 6.8 respectivement. L'effet de la pression sur le volume des matériaux étudiés est considéré jusqu'à 40 GPa. Les data pression-volume ( $P-V$ ) calculées par la GGA et LDA ont été ajusté à l'équation d'état de Birch pour déterminer le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'_0$ . Les valeurs de  $B_0$  et  $B'_0$  sont rapportées dans le tableau 6.2. On peut remarquer un bon accord entre les valeurs de  $B_0$  et  $B'_0$  calculées par lissage des diagrammes  $E(V)$  et celles obtenues par lissage des diagrammes  $P(V)$ . Entre 0 et 40 GPa, le volume d'équilibre calculé par GGA (LDA), décroît par 27.83 % (25.63 %) et 28.38 % (26.02 %), 29 % (26.62 %) et 29.84 % (27.32 %), pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , respectivement.

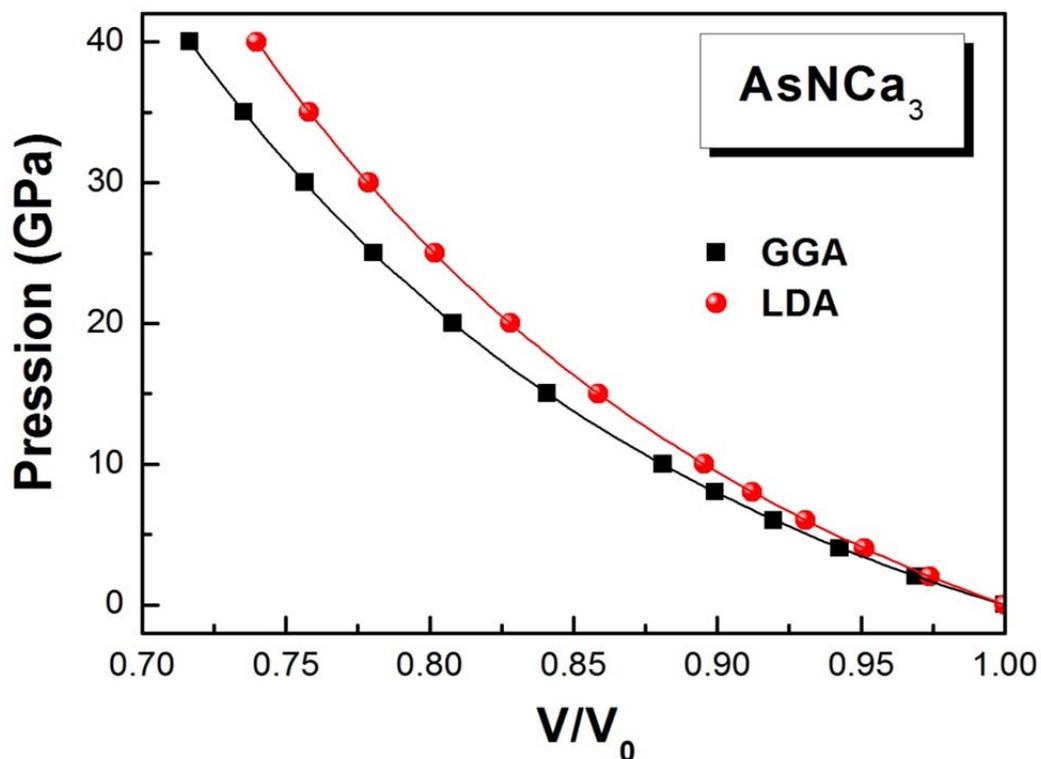
**Tableau 6.2:** Volume d'équilibre  $V_0$ , énergie totale  $E_{\text{tot}}$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculés dans l'approximation GGA et LDA par lissage des équation d'états  $E(V)$  et  $P(V)$  (valeurs entre parenthèse) via l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

		$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	$E_{\text{tot}}$ (eV)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
$\text{PNCa}_3$	GGA	105.160	- 3460.471	62.94 (63.85)	4.093 (3.997)
	LDA	97.942	- 3460.778	74.14 (74.78)	4.050 (3.985)
$\text{AsNCa}_3$	GGA	108.148	- 3453.324	60.45 (60.88)	4.098 (4.058)
	LDA	100.237	- 3454.681	71.73 (72.58)	4.091 (3.997)
$\text{SbNCa}_3$	GGA	115.267	- 3432.335	57.146 (58.06)	4.138 (4.058)
	LDA	106.449	- 3434.037	68.38 (69.00)	4.104 (4.038)
	Ref [ 6 ]	-	-	72.48 <sup>a</sup> ; 55.42 <sup>b</sup>	3.87 <sup>a</sup> ; 4.95 <sup>b</sup>
$\text{BiNCa}_3$	GGA	117.878	- 3432.040	54.01 (54.18)	4.144 (4.119)
	LDA	108.445	- 3433.842	64.96 (65.41)	4.109 (4.059)
	Ref [ 6 ]	-	-	65.89 <sup>a</sup> ; 54.01 <sup>b</sup>	3.96 <sup>a</sup> ; 4.50 <sup>b</sup>

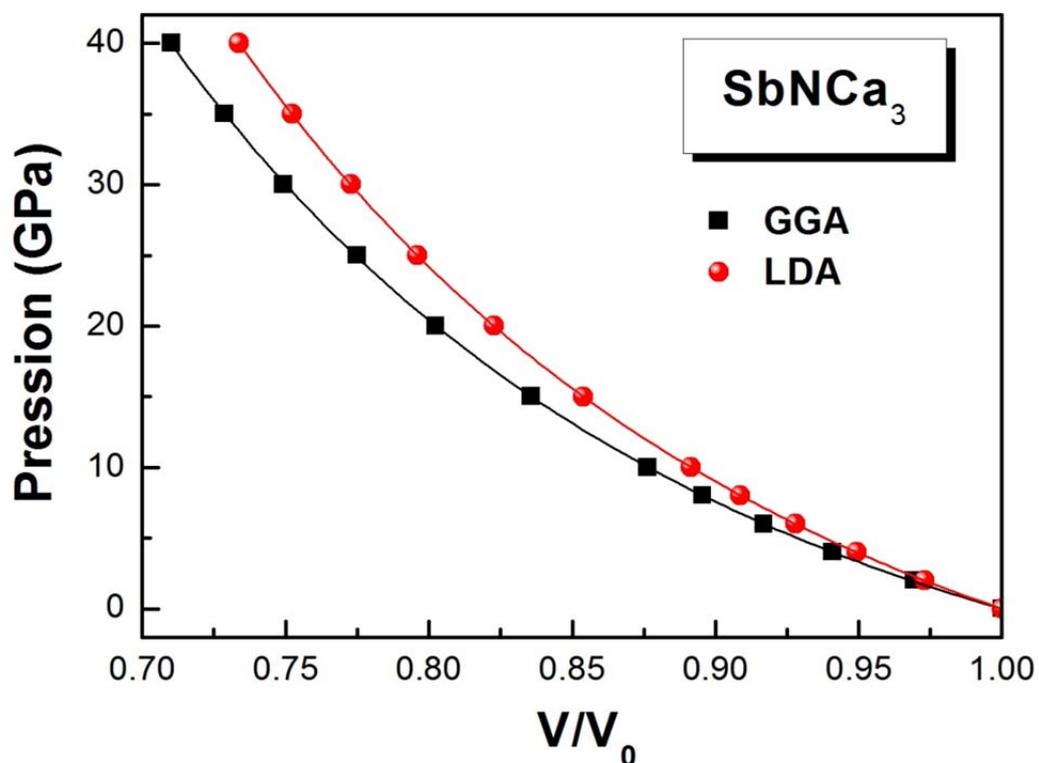
<sup>a</sup>Ref [6] utilisant la GGA ; <sup>b</sup>Ref [6] utilisant LDA.



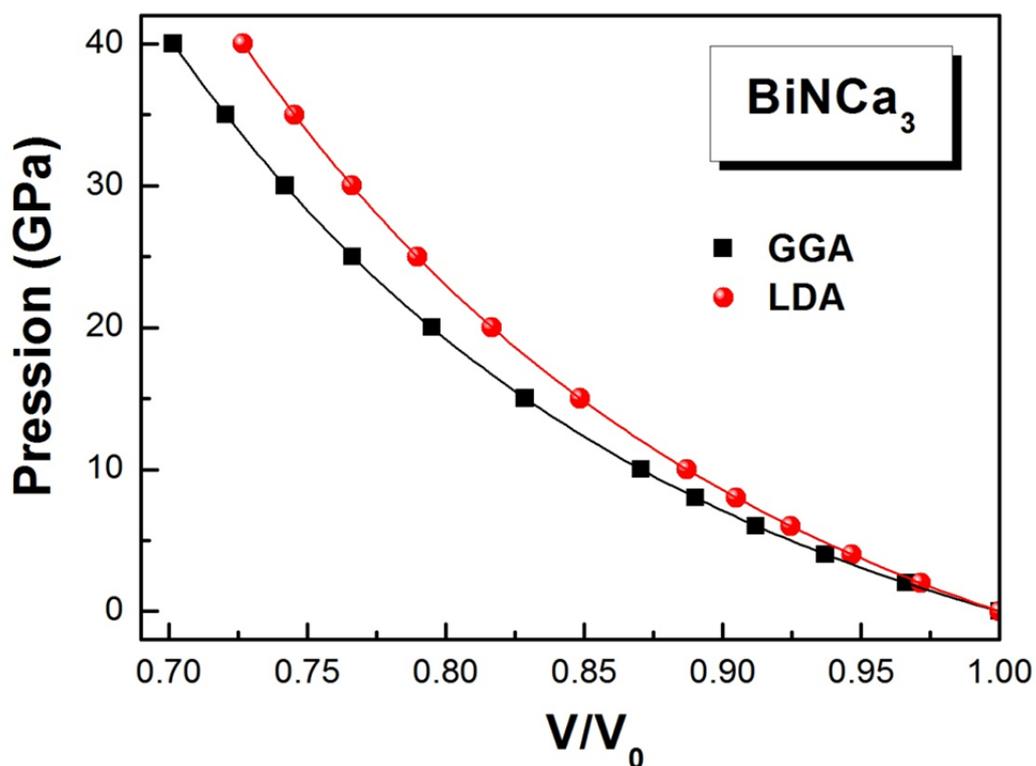
**Figure 6.5 :** Equation d'état  $P(V)$  pour  $\text{PNCa}_3$ , obtenue à partir des calculs GGA et LDA.



**Figure 6.6 :** Equation d'état  $P(V)$  pour  $\text{AsNCa}_3$ , obtenue à partir des calculs GGA et LDA.



**Figure 6.7:** Equation d'état  $P(V)$  pour  $\text{SbNCa}_3$ , obtenue à partir des calculs GGA et LDA.



**Figure 6.8:** Equation d'état  $P(V)$  pour  $\text{BiNCa}_3$ , obtenue à partir des calculs GGA et LDA.

## 6.3 Propriétés électroniques

### 6.3.1 Structure électronique à 0 GPa

#### 6.3.1.1 Structure de bandes électroniques

Les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculées à 0 GPa utilisant GGA et LDA, sont représentées respectivement sur les figures 6.9, 6.10, 6.11 et 6.12. Ces figures sont complétées par les densités d'états totales correspondantes aux structures de bandes électroniques. Comme le montre ces figures, en général, les spectres obtenus dans les deux approximations se ressemblent parfaitement. En outre, une comparaison entre les spectres de structure de bandes électroniques, obtenus soit par GGA ou par LDA, révèle une topologie similaire pour l'ensemble des quatre antipérovskites étudiés. Les matériaux étudiés dans ce chapitre sont caractérisés par une bande interdite (un gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Tous deux, l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$ , résultant ainsi un gap direct de l'ordre de 0.798 eV (0.572 eV) pour  $\text{PNCa}_3$ , 0.692 eV (0.500 eV) pour  $\text{AsNCa}_3$ , 0.357 eV (0.179 eV) pour  $\text{SbNCa}_3$  et 0.250 eV (0.084 eV) pour  $\text{BiNCa}_3$ , calculés par la GGA (LDA). La bande interdite décroît quand l'anion trivalent  $X^V$  est substitué par  $\text{P}^{3-}$ ,  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Sb}^{3-}$  et  $\text{Bi}^{3-}$ . Cette décroissance de la largeur de la bande interdite quand on se déplace de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$  résulte de la diminution de l'électronégativité des anions  $X^V$  dans le sens  $\text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ , ce qui correspond à une augmentation de l'énergie des niveaux  $p$  des anions par rapport aux niveaux de calcium. Pour les quatre antipérovskites, le gap d'énergie calculé par la GGA est plus important comparé à celui rapporté par la LDA, ceci peut être relié au fait que la LDA sous-estime le paramètre de maille comparé à la GGA. Les résultats des principales énergies de transition inter-bandes (les bandes interdites) selon les principales directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont données dans le tableau 6.4, et sont comparées à d'autres études théoriques utilisant les mêmes approximations (LDA et GGA) ainsi que d'autres approximations telles que EVGGA implémentées dans le code de calculs tous électrons Wien2K. On peut remarquer un accord raisonnable entre les résultats de nos calculs et les résultats obtenus par d'autres calculs soit pour le gap direct ou le gap indirect. Pour  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , les gaps calculés dans notre étude utilisant GGA et LDA sont relativement sous-estimés comparé à ceux calculés par Moakafi et ces collègues basant sur la méthode EVGGA implémentée dans le code de calculs tous électrons Wien2K. La méthode EVGGA a été

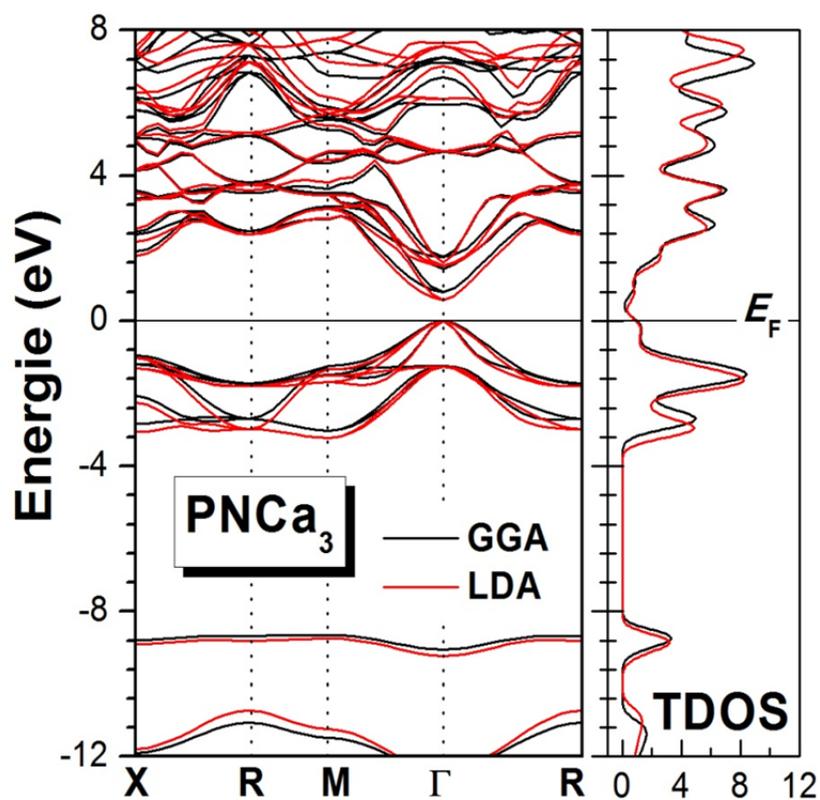
montré qu'elle donne presque le gap expérimentale, ce qui nous donne une idée sur la valeur réelle du gap des antipérovskites  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . En outre, il est bien connu que la GGA et la LDA sous-estiment souvent le gap par environ 50 %. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme nonlocal dans le potentiel d'échange-corrélation utilisé dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que de sa non-dépendance en énergie.

Le groupe IV étudié dans le précédent chapitre possède une structure électronique (métallique) différente de celle du groupe V (non-métallique) malgré les deux groupes aient le même état d'oxydation de (3-) parce que par rapport au groupe (V), le groupe IV présente un électron de valence de moins de sorte que leur couche  $p$  n'est pas complètement remplie, ce qui entraîne une bande de valence partiellement remplie.

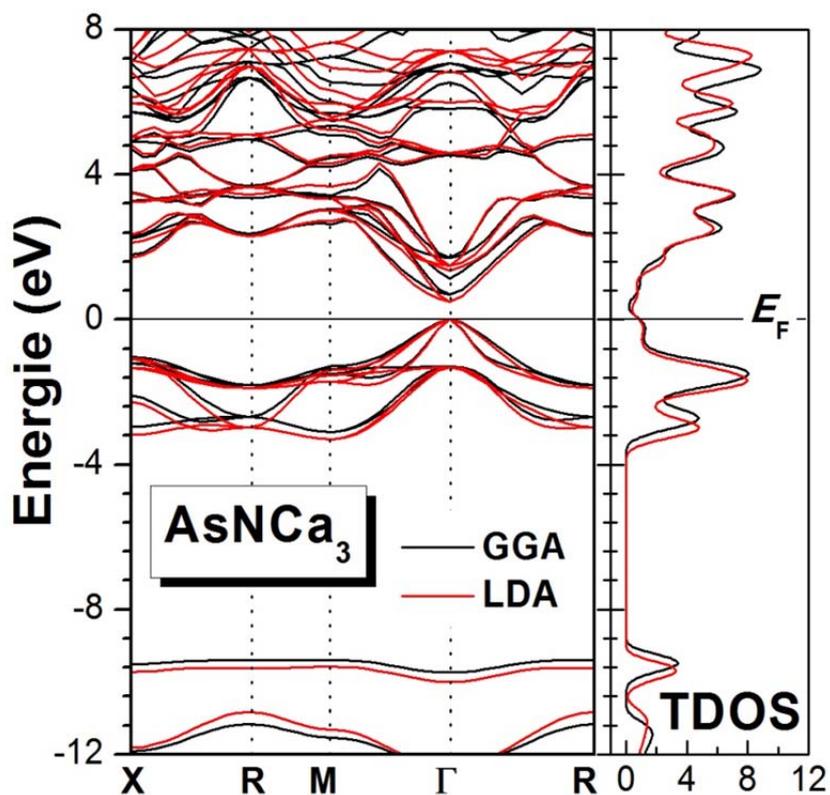
**Tableau 6.3:** Energies des transitions (bandes interdites) suivant les directions de haute symétrie de la 1ZB de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculées à 0 GPa en employant la GGA et LDA.

		$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-X$	$\Gamma-R$	$\Gamma-M$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	GGA	0.798	1.906	2.471	2.807
	LDA	0.572	1.784	2.377	2.831
	Théo. [4,5]	0.60	-	-	-
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	GGA	0.692	1.788	2.363	2.642
	LDA	0.500	1.702	2.307	2.724
	Théo. [4,5]	0.53	-	-	-
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	GGA	0.357	1.393	1.994	2.059
	LDA	0.179	1.320	1.952	2.161
	Théo. [6]	0.65 <sup>a</sup> ; 0.33 <sup>b</sup> ; 0.13 <sup>c</sup>	1.74 <sup>a</sup> ; 1.37 <sup>b</sup> ; 1.22 <sup>c</sup>	2.20 <sup>a</sup> ; 1.97 <sup>b</sup> ; 1.90 <sup>c</sup>	2.50 <sup>a</sup> ; 2.05 <sup>b</sup> ; 2.13 <sup>c</sup>
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	GGA	0.250	1.276	1.879	1.909
	LDA	0.084	1.219	1.854	2.039
	Théo. [6]	0.36 <sup>a</sup> ; 0.08 <sup>b</sup> ; 0.11 <sup>c</sup>	1.33 <sup>a</sup> ; 1.09 <sup>b</sup> ; 1.12 <sup>c</sup>	1.90 <sup>a</sup> ; 1.60 <sup>b</sup> ; 1.70 <sup>c</sup>	2.19 <sup>a</sup> ; 1.71 <sup>b</sup> ; 1.95 <sup>c</sup>
	Théo. [3]	0.07	-	-	-
	Théo. [5]	0.28	-	-	-
	Théo. [7]	0.54	-	-	-

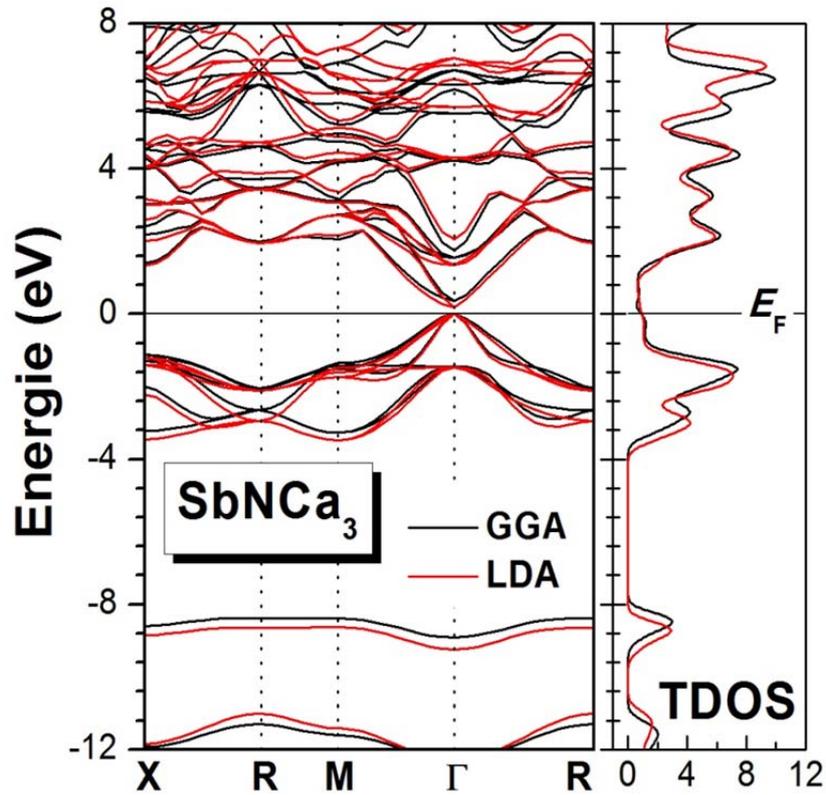
<sup>a</sup> utilisant EVGGA ; <sup>b</sup> utilisant GGA ; <sup>c</sup> utilisant LDA.



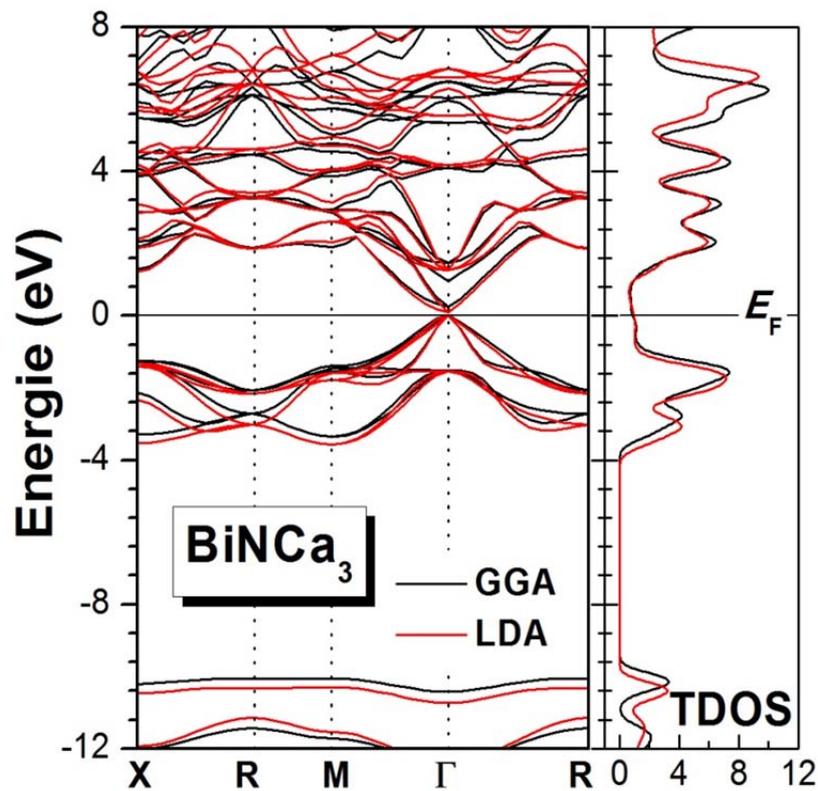
**Figure 6.9:** Structure de bandes électroniques de  $\text{PNCa}_3$  calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.



**Figure 6.10:** Structure de bandes électroniques de  $\text{AsNCa}_3$  calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.



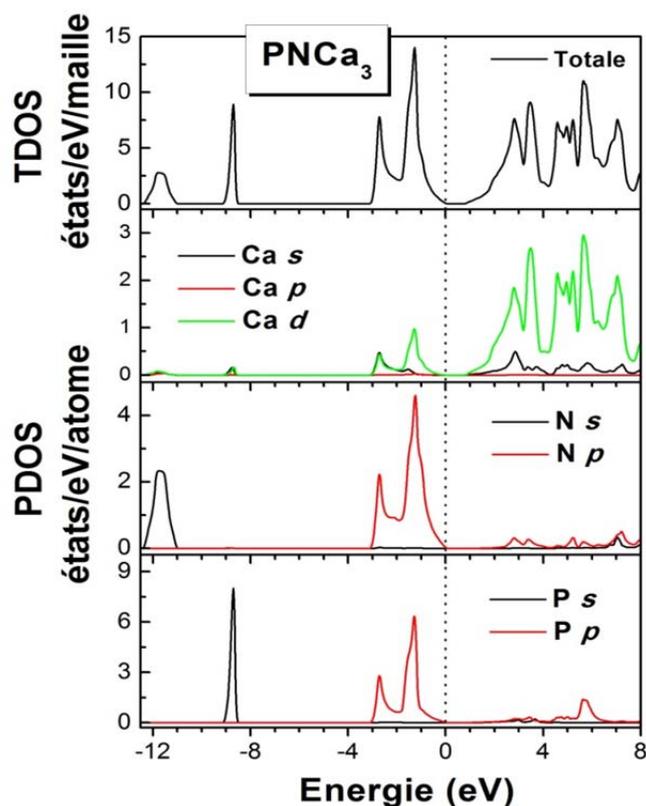
**Figure 6.11:** Structure de bandes électroniques de  $\text{SbNCa}_3$  calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.



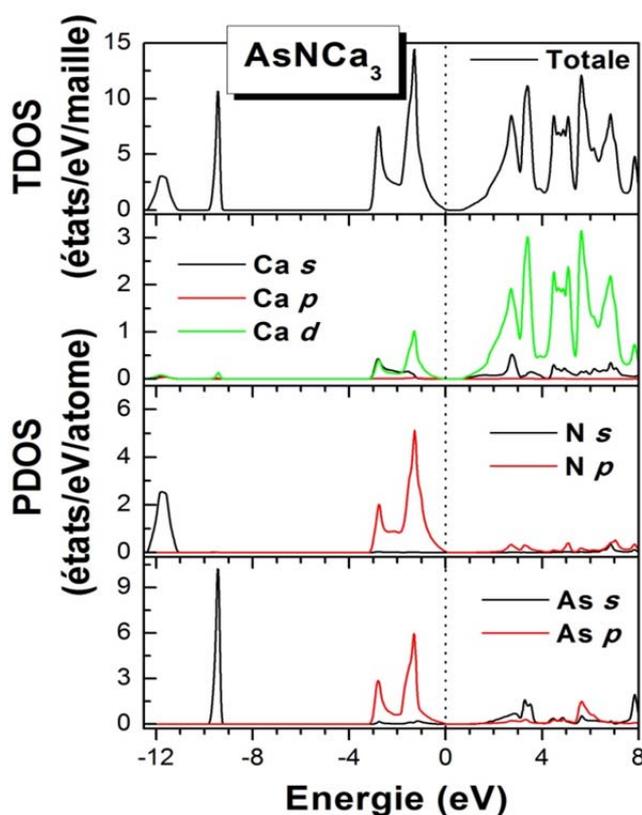
**Figure 6.12:** Structure de bandes électroniques de  $\text{BiNCa}_3$  calculée à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.

**6.3.1.2 Densité d'états électroniques**

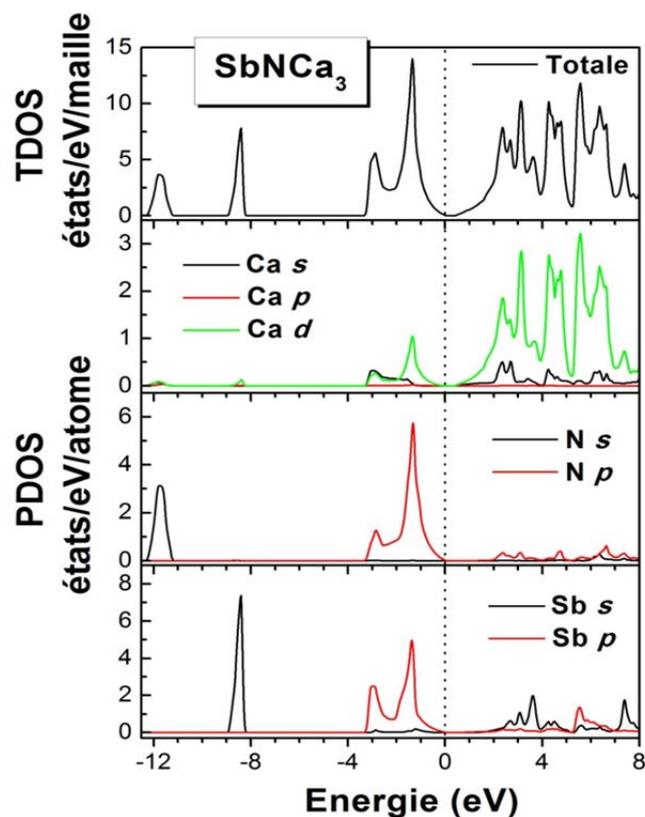
Sur les figures 6.13, 6.14, 6.15 et 6.16, sont présentées les contributions atomiques (les PDOS) à la densité d'états totale des antipérovskites  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  respectivement, calculées par la GGA. Il apparaît que les quatre systèmes présentent presque les mêmes allures pour la densité d'états totale et les densités d'états partielles (les contributions des différentes orbitales atomiques). Dans la gamme considérée pour l'énergie, la bande de valence de chacun des composés étudiés est constituée de trois parties (bandes) séparées (trois pics). La partie inférieure de la bande de valence situant entre -12.5 eV et -11 eV est formée entièrement par les états  $2s$  de l'atome de l'azote (N). La deuxième partie de bande de valence, i.e., le pic aigu apparaît entre -10 eV et -9.5 eV, provient principalement des états  $2s$  de l'atome  $X^V$  (P/As/Sb/Bi). La partie supérieure de la bande de valence se trouvant entre -3 eV et le niveau de Fermi (0 eV) est dominée par les états  $2p$  des anions P/As/Sb/Bi et N avec une contribution importante des états  $3d$  et contributions moins importantes des états  $3s$  des atomes du calcium Ca. Les états  $2p$  de l'azote,  $2p$  de l'atome  $X^V$  et les états  $3d$  du calcium se trouvent dans la même gamme d'énergie près du niveau de Fermi et possèdent la même allure, et ainsi ils sont hybridés. La faible hybridation entre les états  $p$  des anions  $X^V$  et N et les états  $d$  des cations Ca (l'hybridation est faible puisqu'elle apparaît à haute énergie près du niveau de Fermi) dans la bande de valence est en faveur du caractère ionique-covalent du matériau. La bande de conduction des systèmes étudiés constitués essentiellement des états  $3d$  de Ca avec une faible contribution de leurs états  $3s$  et les états  $2p$  de P/As/Sb/Bi et N.



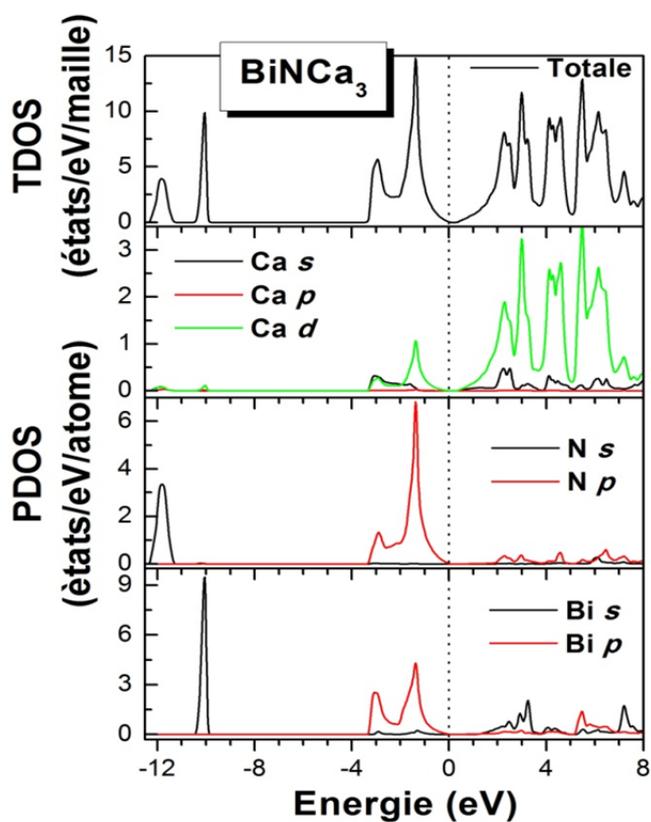
**Figure 6.13 :** Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour  $\text{PNCa}_3$ , calculée à 0 GPa en utilisant GGA.



**Figure 6.14:** Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculée à 0 GPa en utilisant la GGA.



**Figure 6.15:** Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour  $\text{SbNCa}_3$ , calculée à 0 GPa en utilisant la GGA.



**Figure 6.16:** Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour  $\text{BiNCa}_3$ , calculée à 0 GPa en utilisant la GGA.

### 6.3.1.3 Analyse des liaisons chimiques

#### 6.3.1.3.1 Analyse de population de Mulliken

L'analyse des interactions/liaisons chimique au sein de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  a été effectuée au moyen de l'analyse de population de Mulliken. Le tableau 6.4, présente les résultats obtenus de cette analyse en utilisant GGA et LDA : charges partielles des orbitales, charge total pour chaque atome et la charge transféré entre les trois type d'atome constituant les systèmes étudiés. Comme on le voit sur le tableau, les charges se transfèrent des atomes de Calcium (Ca) vers l'atome de l'Azote (N) et l'atome  $X^V$  (P, As, Sb et Bi) dans tous les cas. Les quatre antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$  possèdent les états de valence  $X^{3-}\text{N}^{-3}(\text{Ca}^{2+})_3$ , comme dans le cas des composés  $X^V\text{NCa}_3$  étudiés dans le précédent chapitre<sup>2</sup>. Le transfert de charge est provoqué par la différence de l'électronégativité des atomes constituant nos matériaux (1 pour Ca, 3.04 pour N, 2.19 pour P, 2.18 pour As, 2.05 pour Sb et 1.9 pour Bi). Les résultats obtenus suggèrent les états de valence effective  $\text{P}^{1.23-}\text{N}^{1.20-}(\text{Ca}^{0.81+})_3$ ,  $\text{As}^{1.44-}\text{N}^{1.20-}(\text{Ca}^{0.88+})_3$ ,  $\text{Sb}^{1.46-}\text{N}^{1.21-}(\text{Ca}^{0.89+})_3$  et  $\text{Bi}^{1.42-}\text{N}^{1.21-}(\text{Ca}^{0.88+})_3$  respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculée par GGA, et  $\text{P}^{1.18-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.78+})_3$ ,  $\text{As}^{1.37-}\text{N}^{1.14-}(\text{Ca}^{0.84+})_3$ ,  $\text{Sb}^{1.39-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.85+})_3$  et  $\text{Bi}^{1.36-}\text{N}^{1.16-}(\text{Ca}^{0.84+})_3$  respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculés par LDA. La charge de Ca se transfère partiellement vers l'atome d'azote et l'atome pnictogène, ce qui signifie que la liaison entre Ca et N ainsi que entre Ca et l'atome pnictogène (P/As/Sb/Bi) n'est pas purement ionique. Les liaisons Ca-N et Ca-P (Ca-As, Ca-Sb et Ca-Bi) présentent un caractère intermédiaire covalent-ionique. Pour les quatre systèmes, on peut voir que la charge transféré de Ca vers P/As/Sb/Bi est plus supérieure à celle transféré de Ca vers N, ce qui nous indique que la liaison  $\text{Ca}-X^V$  est plus ionique que Ca-N ; cette dernière présente un degré de covalence supérieur à celui de  $\text{Ca}-X^V$ .

Pour donner une bonne estimation du caractère ionique de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , nous calculons la valence ionique effective définie dans le chapitre précédent. La valence ionique effective de Ca égale à la différence entre sa charge formelle (égale  $2 e$ ) et la charge transférée de cet atome. Par conséquent, nous trouvons la valence ionique effective du cation Ca, calculée par GGA (LDA), égale  $1.19 e$  ( $1.22 e$ ),  $1.12 e$  ( $1.16 e$ ) et  $1.11 e$  ( $1.11 e$ ),  $1.12 e$  ( $1.16 e$ ) respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Ces valeurs suggèrent un degré de covalence important pour ces quatre composés.

<sup>2</sup> Notons ici que les pnictogènes P, As, Sb et Bi, et l'azote N ont manqué trois électrons pour que leurs couches externes soient complètes, tandis que l'atome du calcium possède deux électrons libres dans sa.

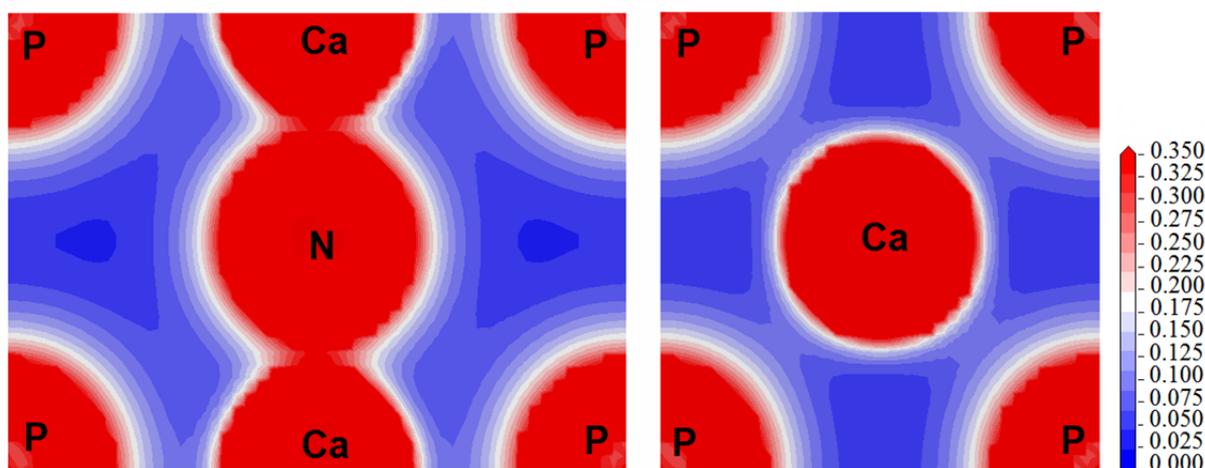
**Tableau 6.4:** Résultats de l'analyse de population de Mulliken : charges partielles et totales et charges transférées pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$ , et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenus avec la GGA et LDA.

$X^V\text{NCa}_3$			<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	Totale	Charge
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	<b>Ca</b>	2.37	5.99	0.82	9.19	+ 0.81
		<b>N</b>	1.77	4.43	-	6.20	- 1.20
		<b>P</b>	1.80	4.43	-	6.23	- 1.23
	<b>LDA</b>	<b>Ca</b>	2.36	5.99	0.87	9.22	+ 0.78
		<b>N</b>	1.75	4.40	-	6.15	- 1.15
		<b>P</b>	1.79	4.39	-	6.18	- 1.18
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	<b>Ca</b>	2.31	5.99	0.82	9.12	+ 0.88
		<b>N</b>	1.77	4.43	-	6.20	- 1.20
		<b>As</b>	2.05	4.39	-	6.44	- 1.44
	<b>LDA</b>	<b>Ca</b>	2.31	5.99	0.87	9.16	+ 0.84
		<b>N</b>	1.75	4.39	-	6.14	- 1.14
		<b>As</b>	2.03	4.35	-	6.37	- 1.37
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	<b>Ca</b>	2.29	5.99	0.83	9.11	+ 0.89
		<b>N</b>	1.78	4.43	-	6.21	- 1.21
		<b>Sb</b>	2.05	4.41	-	6.46	- 1.46
	<b>LDA</b>	<b>Ca</b>	2.29	5.99	0.88	9.15	+ 0.85
		<b>N</b>	1.77	4.39	-	6.15	- 1.15
		<b>Sb</b>	2.02	4.37	-	6.39	- 1.39
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	<b>Ca</b>	2.31	5.99	0.82	9.12	+ 0.88
		<b>N</b>	1.79	4.42	-	6.21	- 1.21
		<b>Bi</b>	2.07	4.35	-	6.42	- 1.42
	<b>LDA</b>	<b>Ca</b>	2.30	5.99	0.87	9.16	+ 0.84
		<b>N</b>	1.77	4.39	-	6.16	- 1.16
		<b>Bi</b>	2.04	4.32	-	6.36	- 1.36

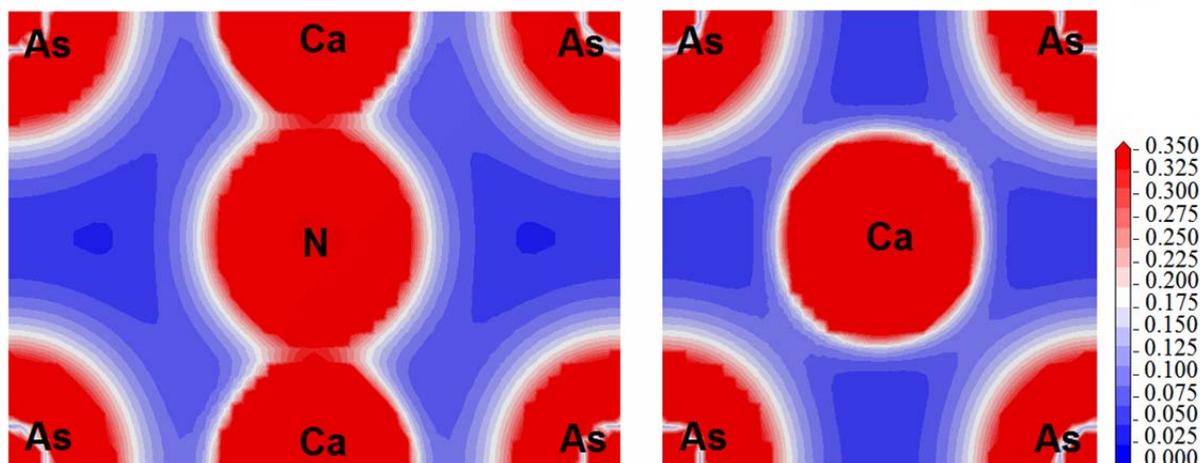
### 6.3.1.3.2 Densité de charges électroniques

Afin de bien décrire les liaisons atomiques des matériaux étudiés dans ce chapitre, nous avons calculé les distributions des charges électroniques entre les trois types d'atomes les

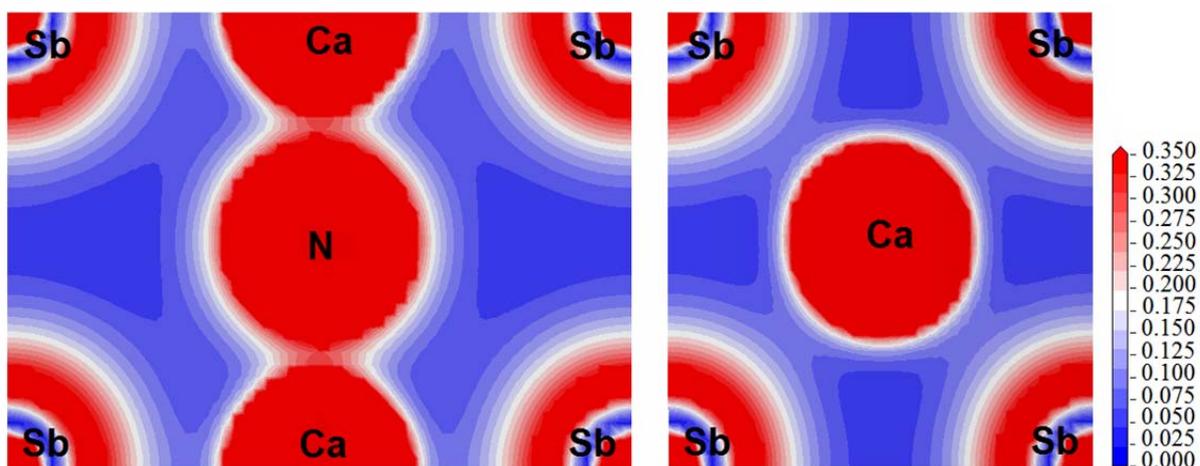
constitués utilisant la GGA. Sur les figures 6.17, 6.18, 6.19 et 6.20 sont tracés les cartographies de densité de charges respectivement de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  sur les deux plans (110) et (100). Une première comparaison entre les cartes de densité de charges sur les deux plans considérés révèle une topologie similaire pour l'ensemble des quatre antipérovskites ; le profil général de la distribution de charges se ressemble, indiquant ainsi une similitude de la nature des liaisons chimiques de ces matériaux. On constate une interaction relativement forte entre Ca et N en raison de l'hybridation des orbitales  $2p$  de N avec les états  $3d$  de Ca. La densité de charge entre l'atome du Calcium et celui de l'azote est supérieure à  $0.3 e/\text{Å}^3$  pour tous  $X^V\text{NCa}_3$ . Par conséquent, on souligne un caractère covalent pour la liaison Ca–N. En outre, sur les cartes de densité de charge (plan (110)) nous remarquons la décroissance de la densité de charge de la liaison Ca–N quand on se descend de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ . Cette décroissance de densité de charge résulte de l'augmentation de longueur de cette liaison (Tableau 6.1). Nous constatons ainsi la décroissance du degré de covalence de la liaison Ca–N dans la direction  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3$ . De l'autre côté, les liaisons entre l'atome Ca et les atomes pnictogènes  $X^V$ ; Ca–P, Ca–As, Ca–Sb et Ca–Bi, peuvent être envisagées en claire sur les cartes de densité de charges tracé suivant le plan (100) (Figures 6.17-6.20). On observe des distributions de charge quasi-sphérique autour de Ca et P/As/Sb/Bi. Les densités de charges entre Ca et P, Ca et As, Ca et Sb, et Ca et Bi sont relativement faibles ( $<0.175 e/\text{Å}^3$ ). De ce fait, on déduit que les liaisons Ca–P, Ca–As, Ca–Sb et Ca–Bi possèdent un caractère ionique. Alors, à partir de tous ce qui précède, on peut conclure que les liaisons atomiques de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  sont caractérisées par une mixture ionique-covalent.



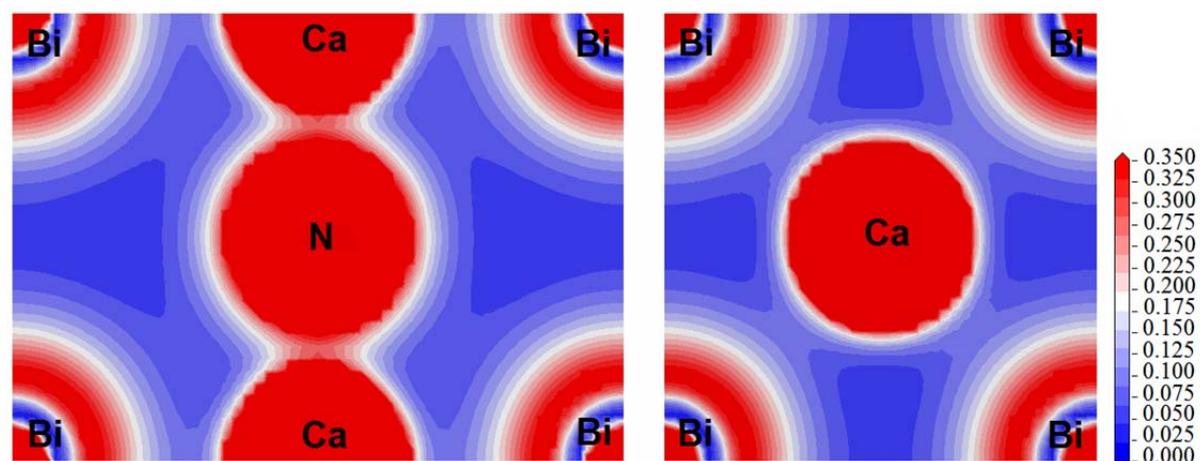
**Figure 6.17:** Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour  $\text{PNCa}_3$ .



**Figure 6.18:** Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour  $\text{AsNCa}_3$ .



**Figure 6.19:** Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour  $\text{SbNCa}_3$ .



**Figure 6.20:** Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur les plans (110) et (100), obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, pour  $\text{BiNCa}_3$ .

6.3.1.4 Masse effective des électrons et des trous

Les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence dans le champ cristallin d'un cristal se comportent comme des particules libres (ou quasi-libres) avec une masse effective  $m^*$  différente de la masse de l'électron libre  $m_0$  ( $m^* \neq m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ). La masse effective<sup>3</sup> des électrons et des trous est définie par la dérivée seconde de la courbe de dispersion  $E(k)$ . Dans le cristal, la masse effective ne sera plus un scalaire, mais un tenseur symétrique donc la valeur sera une fonction de  $k$ . Dans ce cas,  $m^*$  est défini comme suit (voir annexe C pour plus de détails):

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \tag{6.1}$$

Pour un électron libre,  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  de sorte que  $m^* = m$ . La valeur de  $m^*$  dépendra de la courbure de la bande d'énergie à laquelle l'électron est associé et pourra éventuellement prendre une valeur négative (cas des trous dans la bande de valence). Pour des raisons fondamentales liées aux couplages interatomiques, la largeur de bande interdite et la courbure de la bande de conduction en centre de la zone de Brillouin sont directement liés, en ce sens lorsque le gap augmente la courbure diminue et la masse effective augmente.

Les antipérovskites  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  possèdent, comme nous l'avons montré précédemment par le calcul des structures de bandes électroniques, une transition directe avec des extrema de bandes situées au centre de la ZB. L'extrémité de la bande de conduction est sphérique, la masse effective des électrons est notée  $m_e^*$  :

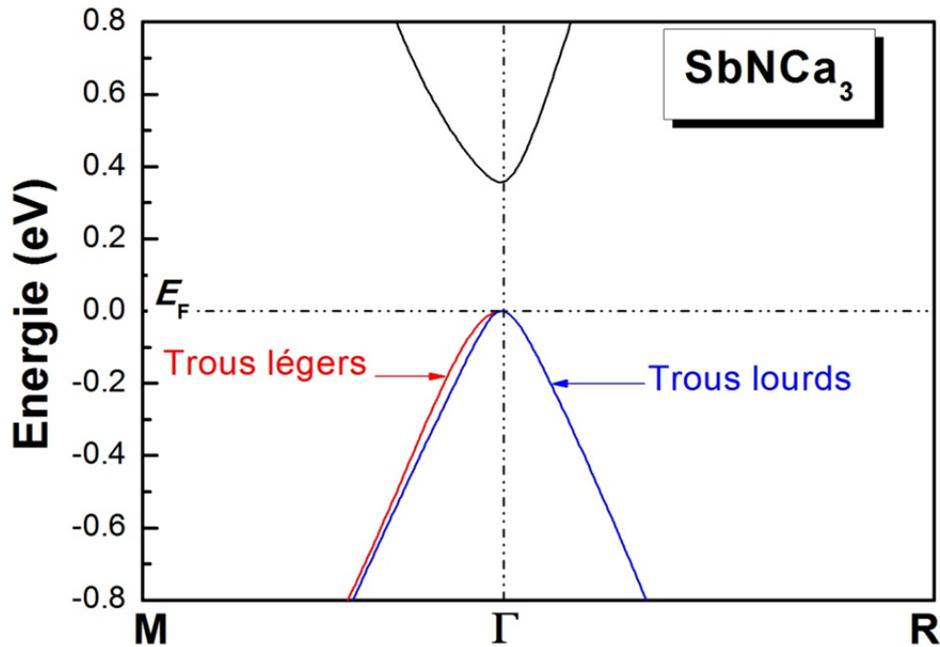
$$\varepsilon_c = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_e^* \tag{6.2}$$

Ainsi, comme peut être remarqué sur les figures (6.8) à (6.12) et comme la montre clairement la figure (6.21), les bandes de valence des quatre composés sont typiquement triples, deux bandes sont dégénérées au centre et correspondent aux trous légers ( $lh$  : light hole) et aux trous lourds ( $hh$  : heavy hole). Une troisième bande ( $soh$  : split off hole), est décalé de  $\Delta$ , par le couplage spin-orbite [9] :

$$\varepsilon_v(hh) \cong -\hbar^2 k^2 / 2m_{hh}^* ; \varepsilon_v(lh) \cong -\hbar^2 k^2 / 2m_{lh}^* ; \varepsilon_v(soh) \cong -\Delta - \hbar^2 k^2 / 2m_{soh}^* \tag{6.3}$$

---

<sup>3</sup> La masse effective est un paramètre important à connaître pour étudier les différentes propriétés physiques surtout dans les phénomènes de transport dans les solides, est un des principaux facteurs déterminant le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique des thermoélectriques et intervient dans les propriétés optiques et électriques du matériau et qui demeure difficile à quantifier spécifiquement. Ce paramètre peut être obtenu directement de la structure de bandes du matériau : l'approximation la plus simple correspond à la dépendance parabolique de  $E(k)$ .



**Figure 6.21:** Représentation simplifiée des limites de bandes pour le semiconducteur à gap direct  $\text{SbNCa}_3$ , comme un prototype des antipérovskites étudiés  $X^V\text{NCa}_3$  (le spectre est calculé par GGA).

La masse effective des électrons et celle des trous (légers et lourds) de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  ont été déterminées par lissage de la bande de conduction (pour les électrons) et la bande de valence (pour les trous) au point  $\Gamma$  à proximité des extremums (i.e., au voisinage du point  $\Gamma$ ) afin de garantir la parabolicité des courbes  $E(k)$ , moyennant l'équation parabolique :  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ . Les résultats obtenus dans le cadre deux approximations GGA et LDA sont rassemblées sur le tableau (6.5). La théorie des perturbations appliquées aux extrémités des bandes d'énergies nous dit qu'en premier approximation la masse effective des électrons doit être inversement proportionnelle à la largeur de la bande interdite pour les cristaux qui ont une transition directe [9]. Cependant, dans notre cas, il se trouve que la masse effective des électrons décroît avec la décroissance de la largeur de la bande interdite  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{AsNCa}_3$  à  $\text{SbNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ , i.e.,  $m_e^*$  est directement proportionnelle à la largeur de la bande interdite, ce qui est en désaccord avec cette théorie. Pour les quatre cas, les trous légers possèdent des masses effectives supérieures à celles des électrons légers, et de même les trous lourds sont relativement massifs que les électrons lourds. Sur le tableau 6.5, on voit aussi que la masse effective des électrons et des trous légers sont supérieures suivant la direction  $\Gamma$ - $M$  par rapport à la direction  $\Gamma$ - $R$ . Il se trouve que les masses effectives calculées utilisant la GGA sont supérieures à celles obtenues moyennant la LDA, ce qui peut être expliqué par le fait que le gap de LDA est inférieur à celui de la GGA (voir Tableau 6.3).

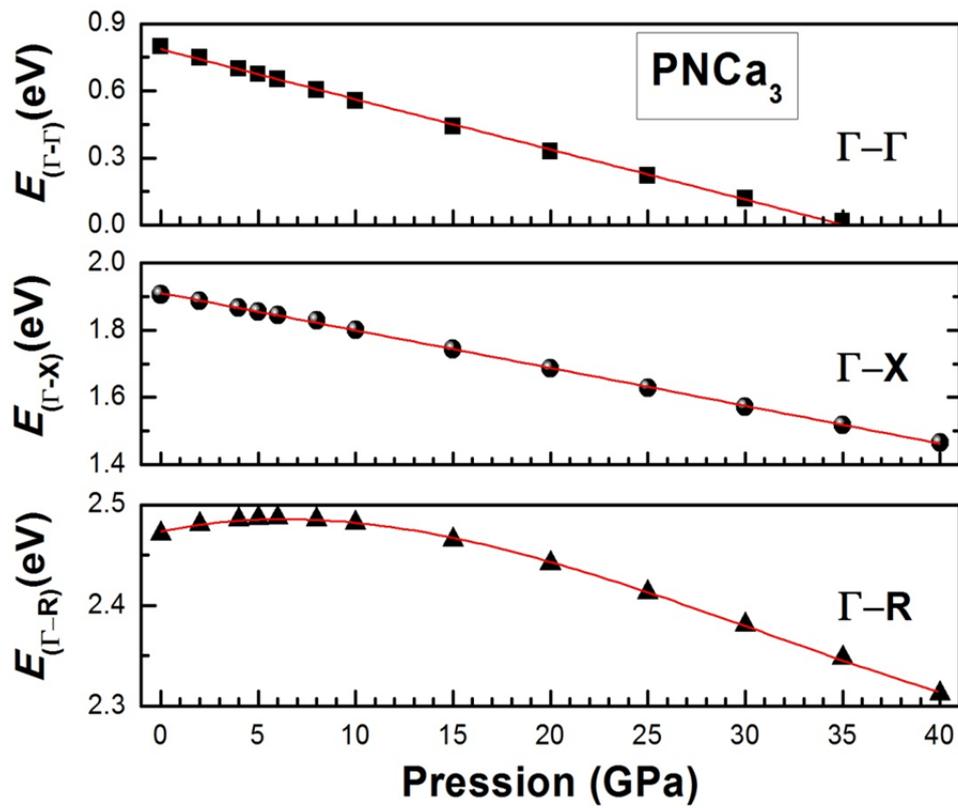
**Tableau 6.5:** Masses effectives des électrons et des trous, légères et lourds, calculées dans les approximations GGA et LDA, pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ .

		$(m_e^*/m_0)_{\Gamma-M}$	$(m_e^*/m_0)_{\Gamma-R}$	$(m_{hh}^*/m_0)_{\Gamma-M}$	$(m_{lh}^*/m_0)_{\Gamma-M}$	$(m_h^*/m_0)_{\Gamma-R}$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	0.0326	0.0215	-0.0336	-0.0289	-0.0302
	<b>LDA</b>	0.0263	0.0169	-0.0266	0.0201	-0.0222
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	0.0292	0.0186	-0.0317	-0.0232	-0.0256
	<b>LDA</b>	0.0236	0.0143	-0.0245	-0.0159	-0.0182
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	0.0201	0.0115	-0.0277	-0.0116	-0.0142
	<b>LDA</b>	0.0114	0.0062	-0.0211	-0.0058	-0.0080
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	0.0155	0.0082	-0.0257	-0.0070	-0.0094
	<b>LDA</b>	0.0059	0.0031	-0.0194	-0.0032	-0.0057

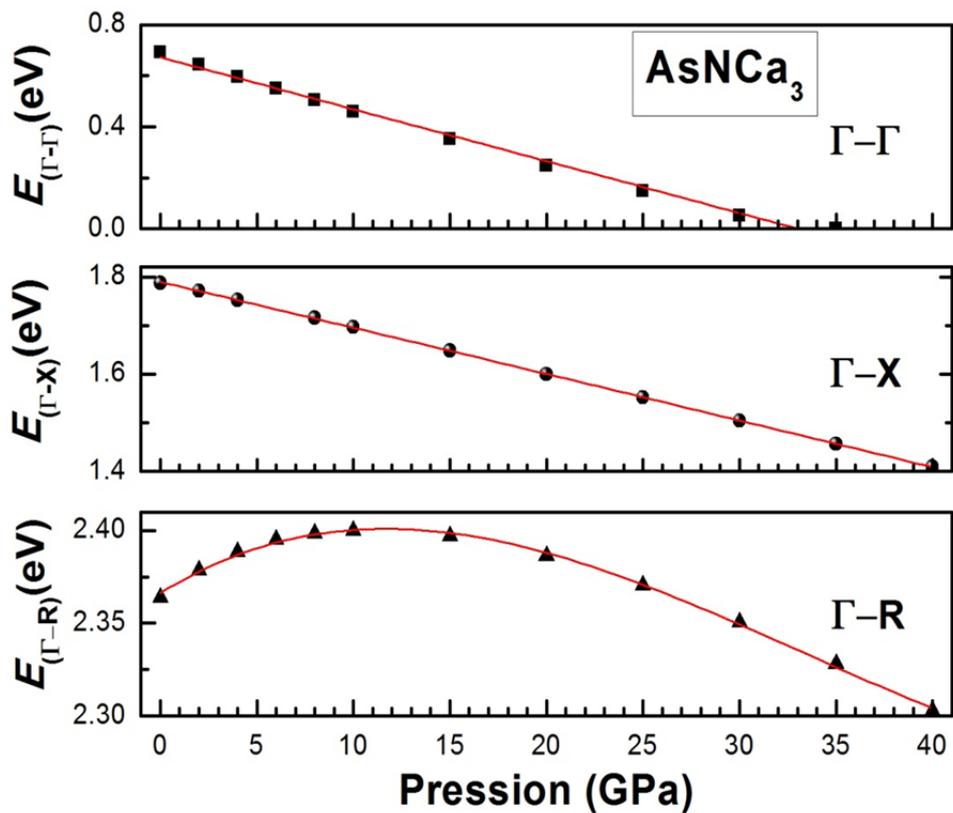
## 6.3.2 Effet de la pression sur propriétés électroniques

### 6.3.2.1 Structure de bande d'énergie et densités d'états sous pression

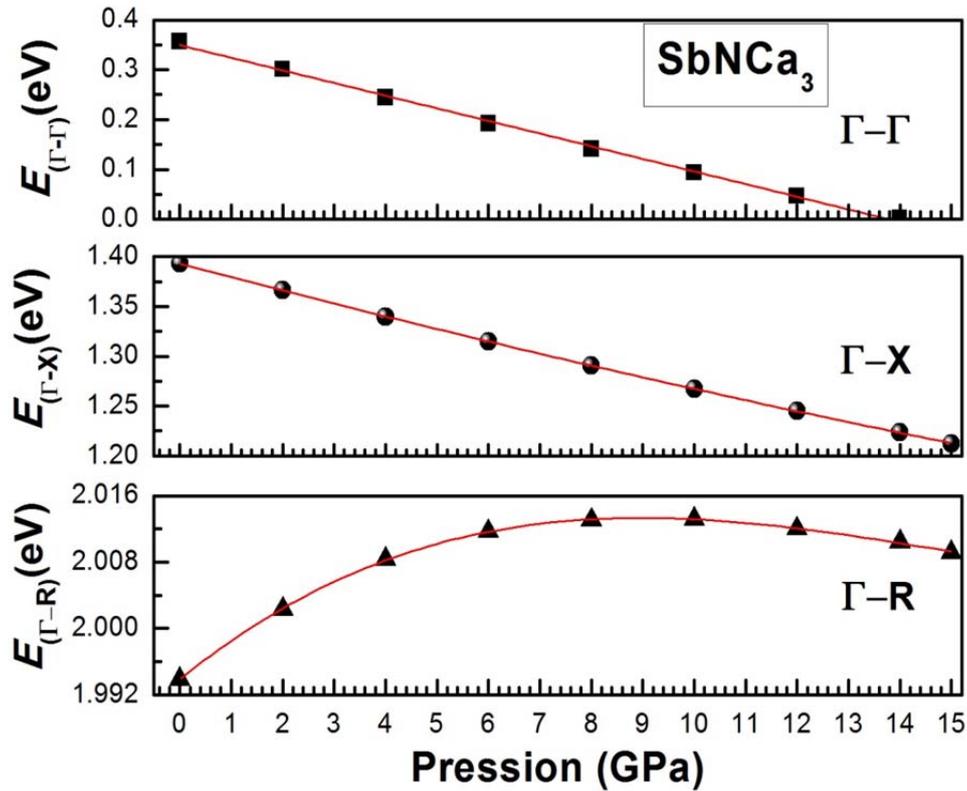
Les figures 6.22, 6.23, 6.24 et 6.25 schématisent les tracés de l'évolution en fonction de la pression des bandes interdites  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$  (énergies de transition inter-bandes directe et indirecte) respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  en fonction de la pression. Les courbes des quatre figures montrent clairement que le gap fondamental (transition fondamentale)  $\Gamma-\Gamma$  est plus sensible au changement de pression comparé aux deux gaps indirects  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$ . Pour les quatre matériaux, on enregistre une décroissance quasi-linéaire des bandes interdites directe  $\Gamma-\Gamma$  et indirect  $\Gamma-X$  avec la hausse de pression appliquée, tandis que la bande interdite indirect  $\Gamma-R$  présente un comportement sous pression différent de celui des deux premières ( $\Gamma-\Gamma$  et  $\Gamma-X$ ). On peut constater une augmentation de la largeur de la bande indirecte  $\Gamma-R$  avec l'accroissement de pression entre 0 et 10 GPa, puis une réduction de cette bande d'énergie quand on applique une pression supérieure à 10 GPa. Nos calculs ont montré qu'à des pressions égales approximativement 36, 32.5, 14 et 9.2 GPa, le gap  $\Gamma-\Gamma$  de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  respectivement disparaît. Ainsi, les quatre composés subissent une métallisation (transition isolant/semiconducteur vers métal) à ces pressions, voir figures 6.22 à 6.25.



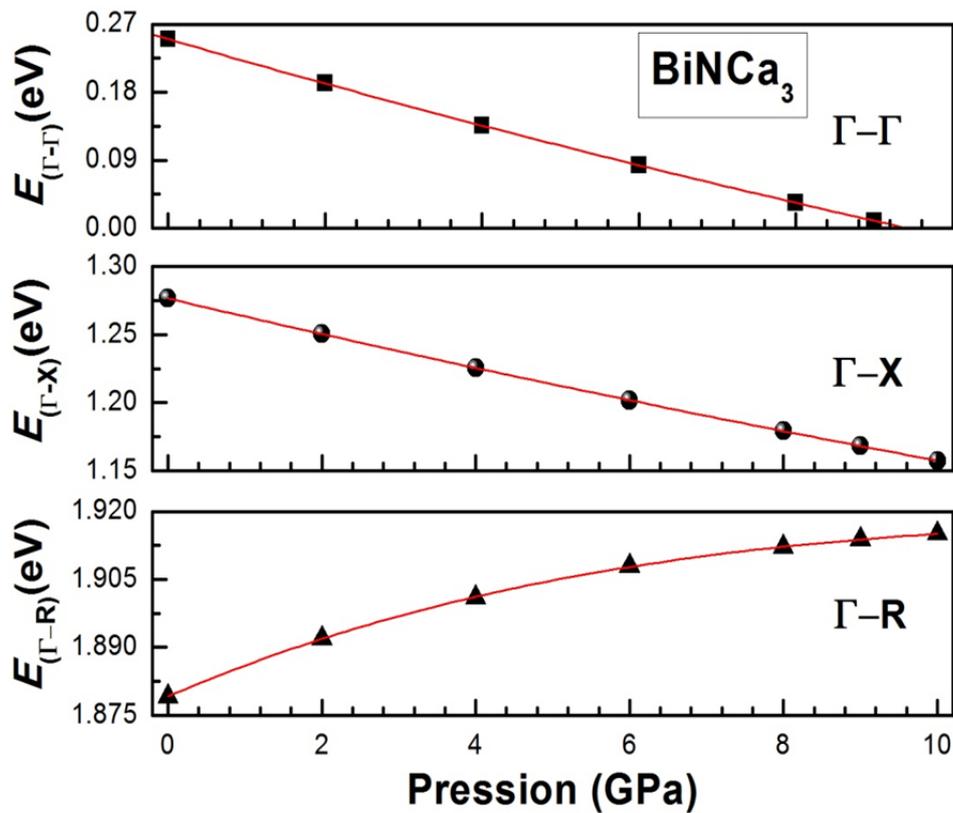
**Figure 6.22:** Bande interdite de  $\text{PNCa}_3$  suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$  en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.



**Figure 6.23:** Bande interdite de  $\text{AsNCa}_3$  suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$  en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.



**Figure 6.24:** Bande interdite de  $\text{SbNCa}_3$  suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$  en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.



**Figure 6.25:** Bande interdite de  $\text{BiNCa}_3$  suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$  en fonction de la pression, obtenue avec la GGA.

Les différentes lignes, avec couleur rouge, qui apparaissent sur les figures 6.22-6.25 sont les résultats du lissage par une équation quadratique (équation (6.4)) des bandes interdites directe et indirecte ( $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$ ) calculées à différentes pression :

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2, \quad (6.4)$$

avec  $E_g(P)$  le gap d'énergie à pression donnée  $P$ ,  $E_g(0)$  ; le gap d'énergie à pression 0 GPa,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients de pression de premier et de deuxième ordre, respectivement :

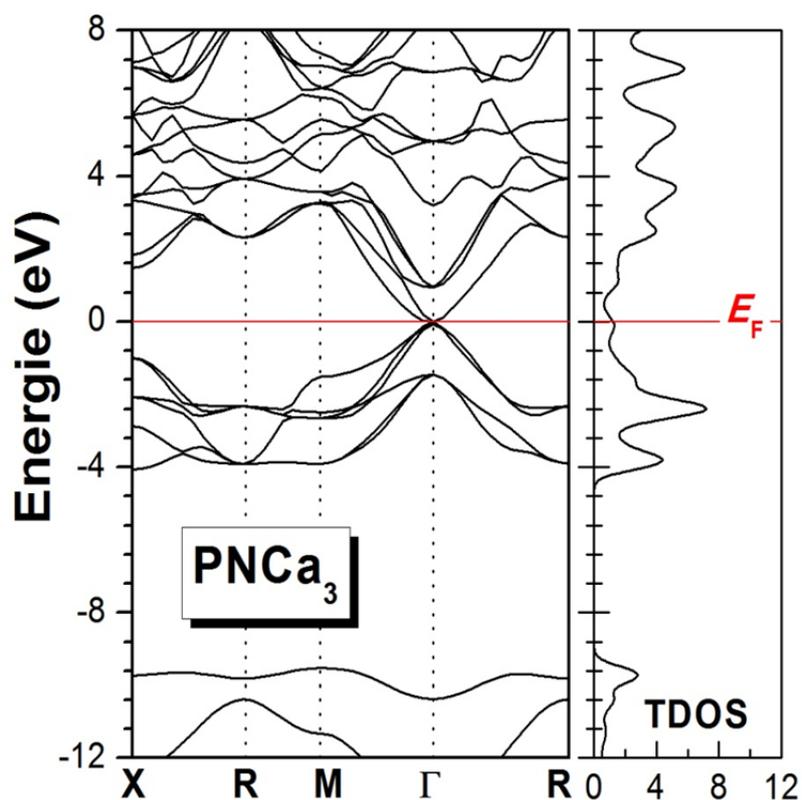
$$\alpha = \partial E_g / \partial P \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{2} (\partial^2 E_g / \partial P^2). \quad (6.5)$$

Les valeurs des coefficients de pression  $\alpha$  et  $\beta$  extraites des lissages quadratiques des digrammes des gaps d'énergies  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$  et  $\Gamma-R$  de l'ensemble des composés étudiés dans ce chapitre sont rapportées sur le tableau 6.6 :

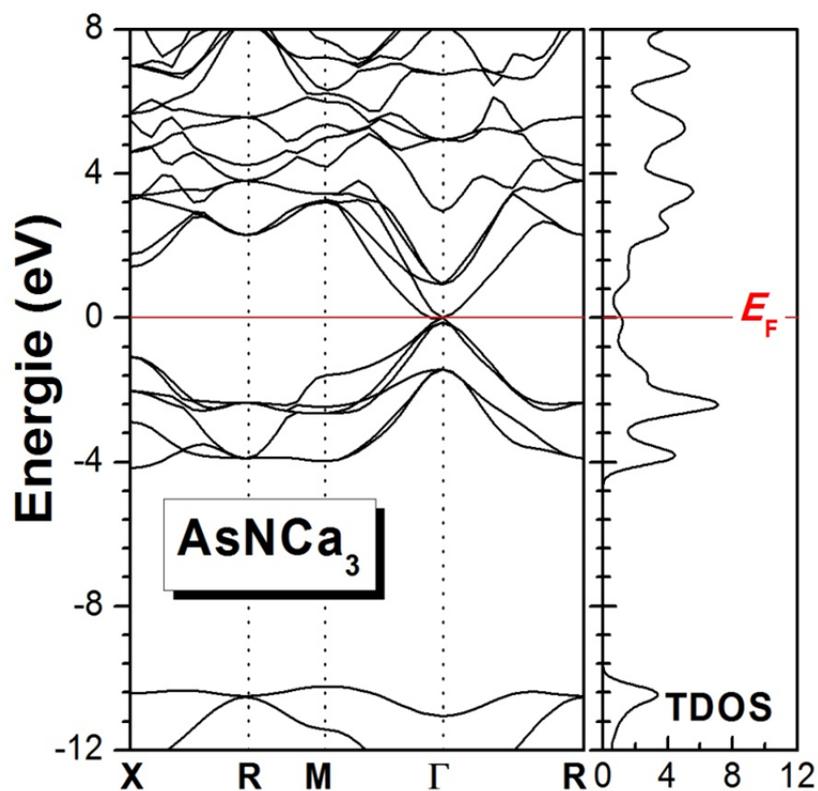
**Tableau 6.6:** Coefficients de pression  $\alpha$  (meV/GPa) et  $\beta$  (en meV/GPa<sup>2</sup>), pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenus dans le cadre de la GGA.

		gap direct ( $\Gamma-\Gamma$ )	gap indirect ( $\Gamma-X$ )	gap indirect ( $\Gamma-R$ )
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	$\alpha$ (meV/GPa)	- 24.93	- 11.11	3.98
	$\beta$ (meV/GPa <sup>2</sup> )	0.0745	- 0.0029	- 0.3504
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	$\alpha$ (meV/GPa)	- 23.92	- 9.41	6.31
	$\beta$ (meV/GPa <sup>2</sup> )	0.0862	- 0.0034	- 0.0033
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	$\alpha$ (meV/GPa)	- 29.18	- 13.68	5.04
	$\beta$ (meV/GPa <sup>2</sup> )	0.2707	- 0.1107	- 0.3985
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	$\alpha$ (meV/GPa)	- 30.02	- 13.33	6.59
	$\beta$ (meV/GPa <sup>2</sup> )	- 0.369	0.1401	- 0.307

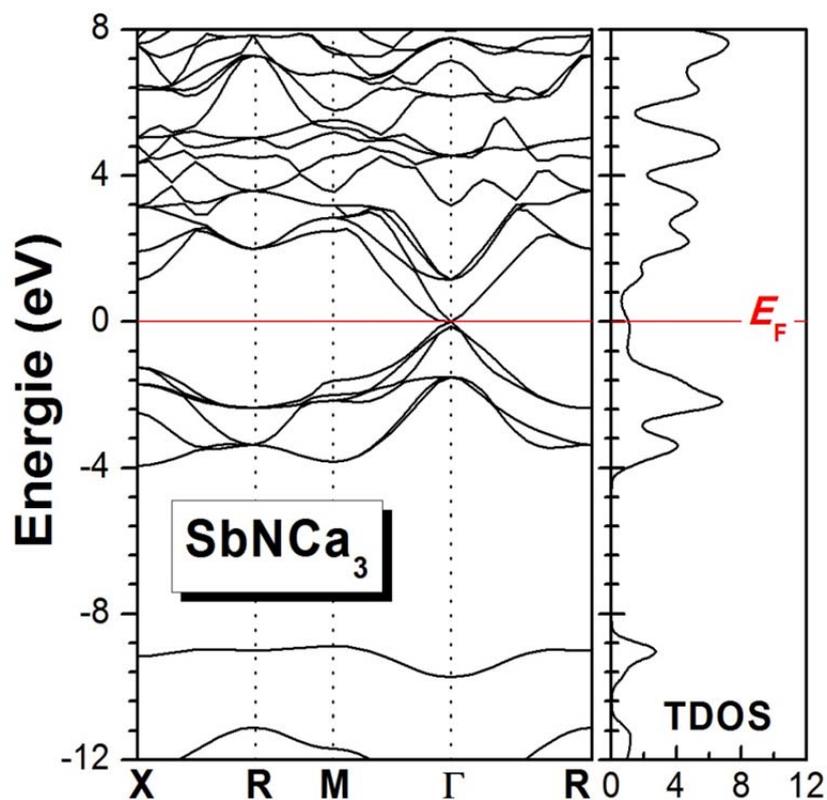
Pour plus clarifier l'effet de la pression hydrostatique sur les courbes de dispersion des bandes électronique (valence et conduction), nous traçons sur les figures 6.26, 6.27, 6.28 et 6.29 les spectres de structure de bandes de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  à 40 GPa et ceux de  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  à 20 GPa.



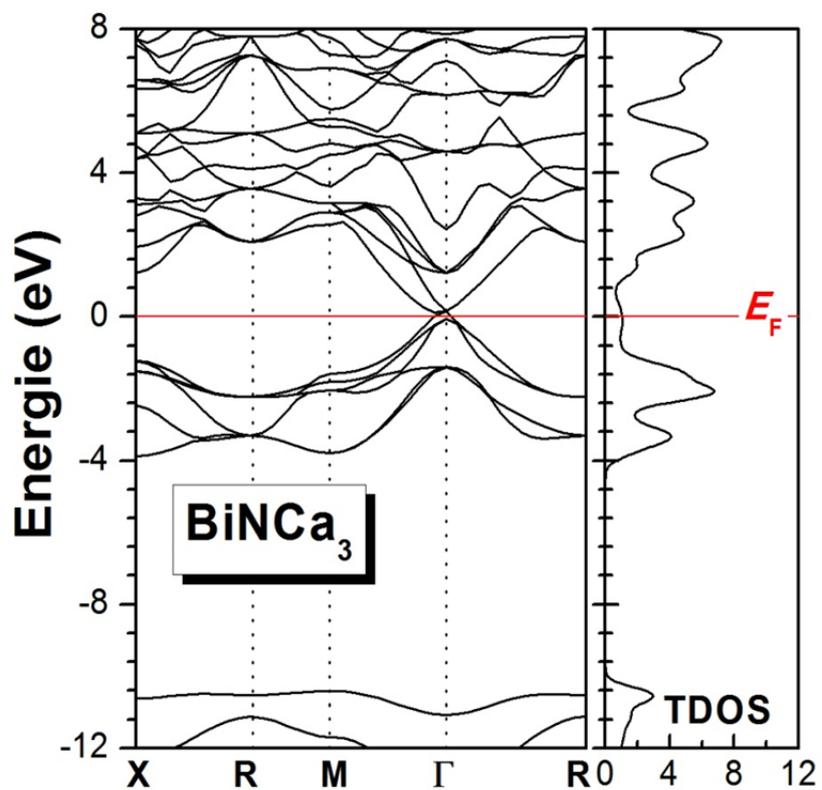
**Figure 6.26:** Structure de bandes et densité d'états électroniques pour  $\text{PNCa}_3$  calculée à 40 GPa en utilisant GGA.



**Figure 6.27:** Structure de bandes et densité d'états électroniques pour  $\text{AsNCa}_3$  calculées à 40 GPa en utilisant GGA.



**Figure 6.28:** Structure de bandes et densité d'états électroniques pour  $\text{SbNCa}_3$  calculée à 40 GPa en utilisant GGA.



**Figure 6.29:** Structure de bandes et densité d'états électroniques pour  $\text{BiNCa}_3$  calculées à 40 GPa en utilisant GGA.

Il apparaît des quatre figures précitées que l'augmentation de la pression exercée sur les matériaux étudiés n'altère pas la forme générale de leurs structures de bandes électroniques : on peut remarquer le même nombre de bandes électroniques dans la bande de valence et la bande de conduction possédée par ces antipérovskites dans la gamme  $[-12 ; 8 \text{ eV}]$  à pression zéro, quatre bandes électroniques de valence et une seule bande électronique de conduction qui se baisse en énergie conduisant ainsi à une fermeture de la bande interdite de nos systèmes. Il apparaît clairement qu'à pression égale 40 GPa pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , et 20 GPa pour  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , que ces quatre antipérovskites affichent un comportement métallique. Aucune bande interdite n'a été enregistrée sur les figures 6.26 à 6.29, et comme on le voit sur ces figures les bandes de valence et les bandes de conduction se recouvrent considérablement dans les quatre cas. Sur les figures 6.26, 6.27, 6.28 et 6.29, ont été tracés aussi (à droite) les diagrammes de densité d'états électroniques totale correspondants aux structures de bandes électroniques des matériaux étudiés aux pressions considérées. A partir des tracés des TDOS, on peut remarquer que les densités d'états électroniques totale de nos systèmes au niveau de Fermi,  $N_T(E_F)$ , sont différentes de zéro. Nous calculons les valeurs 1.219, 1.157, 1.048 et 1.046 états/eV/maille respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . On constate aussi sur les digrammes de densité d'états la diminution de l'intensité des différents pics apparaissant dans la bande de valence et la bande de conduction comparé au cas pour  $P = 0 \text{ GPa}$ .

### 6.3.2.2 Liaisons interatomiques sous pression

#### 6.3.2.2.1 Analyse de population de Mulliken

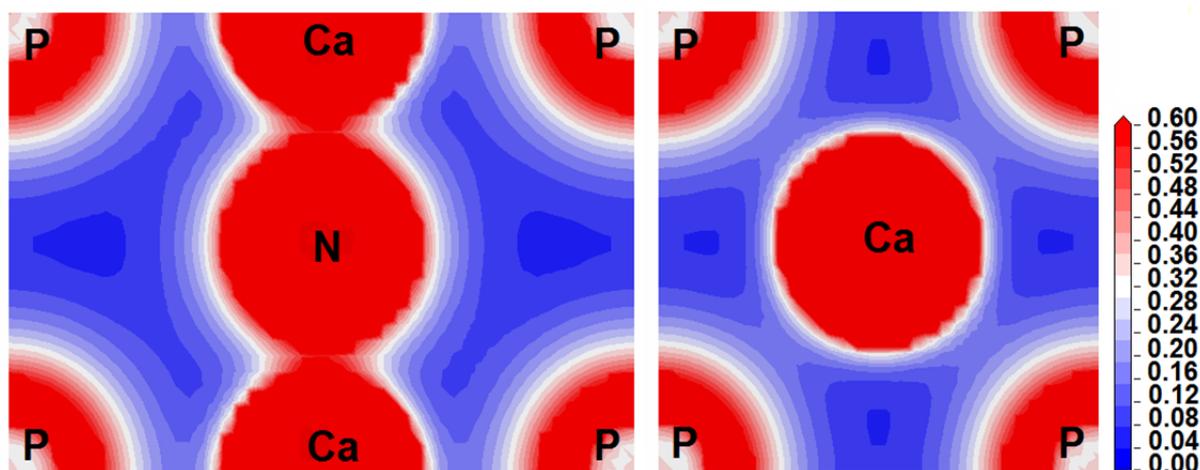
Le tableau 6.7 présente l'influence de la hausse de la pression sur le transfert de charges électronique entre les atomes constituant  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Nous trouvons la décroissance de la charge électronique transférée de l'atome de Calcium vers l'atome de l'azote et l'atome pnictogène. Ce comportement indique une évolution du caractère covalent pour les liaisons  $\text{Ca-N}$  et  $\text{Ca-X}^V$  avec la hausse de la pression appliquée face au caractère ionique qui décroît. Le caractère ionique de la liaison, qu'est relié essentiellement au transfert de charge entre les atomes constituant les matériaux, décroît considérablement quand la pression augmente. Par conséquent, on déduit l'augmentation de la covalence pour les liaisons des systèmes examinés avec l'accroissement de la pression appliquée.

**Tableau 6.7:** Effet de la pression sur le transfert de charges entre les atomes constituant  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculé dans les approximations GGA et LDA.

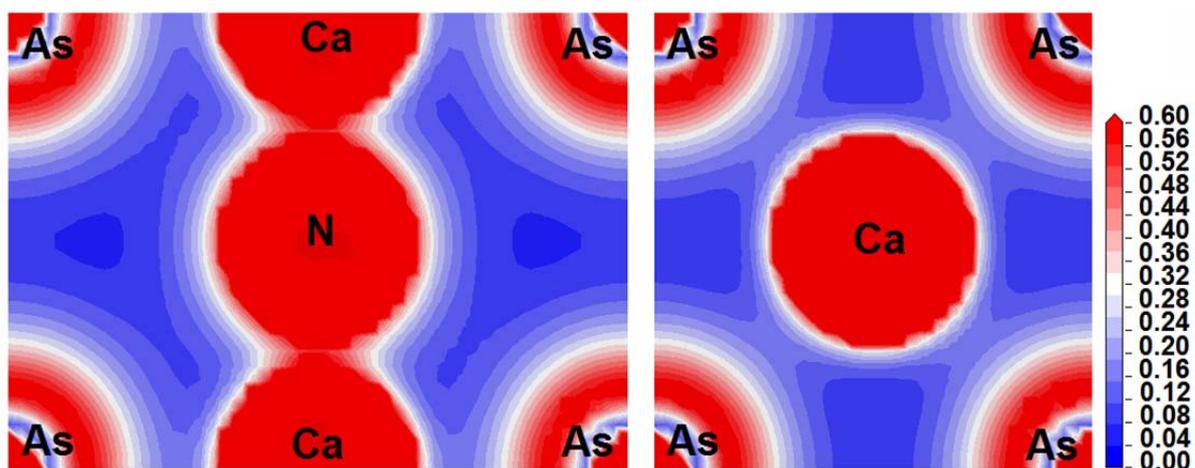
GGA	$\text{PNCa}_3$	$\text{AsNCa}_3$	$\text{SbNCa}_3$	$\text{BiNCa}_3$
<b>0 GPa</b>	$\text{P}^{1.23-}\text{N}^{1.20-}(\text{Ca}^{0.81+})_3$	$\text{As}^{1.44-}\text{N}^{1.20-}(\text{Ca}^{0.88+})_3$	$\text{Sb}^{1.46-}\text{N}^{1.21-}(\text{Ca}^{0.89+})_3$	$\text{Bi}^{1.46-}\text{N}^{1.21-}(\text{Ca}^{0.89+})_3$
<b>10 GPa</b>	$\text{P}^{1.19-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.78+})_3$	$\text{As}^{1.44-}\text{N}^{1.14-}(\text{Ca}^{0.86+})_3$	$\text{Sb}^{1.44-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.86+})_3$	$\text{Bi}^{1.40-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.85+})_3$
<b>20 GPa</b>	$\text{P}^{1.16-}\text{N}^{1.11-}(\text{Ca}^{0.76+})_3$	$\text{As}^{1.45-}\text{N}^{1.10-}(\text{Ca}^{0.85+})_3$	$\text{Sb}^{1.43-}\text{N}^{1.11-}(\text{Ca}^{0.85+})_3$	$\text{Bi}^{1.39-}\text{N}^{1.11-}(\text{Ca}^{0.83+})_3$
<b>30 GPa</b>	$\text{P}^{1.13-}\text{N}^{1.08-}(\text{Ca}^{0.74+})_3$	$\text{As}^{1.46-}\text{N}^{1.07-}(\text{Ca}^{0.84+})_3$	$\text{Sb}^{1.42-}\text{N}^{1.07-}(\text{Ca}^{0.83+})_3$	$\text{Bi}^{1.39-}\text{N}^{1.08-}(\text{Ca}^{0.82+})_3$
<b>40 GPa</b>	$\text{P}^{1.10-}\text{N}^{1.04-}(\text{Ca}^{0.71+})_3$	$\text{As}^{1.46-}\text{N}^{1.03-}(\text{Ca}^{0.83+})_3$	$\text{Sb}^{1.41-}\text{N}^{1.04-}(\text{Ca}^{0.82+})_3$	$\text{Bi}^{1.38-}\text{N}^{1.05-}(\text{Ca}^{0.81+})_3$
LDA	$\text{PNCa}_3$	$\text{AsNCa}_3$	$\text{SbNCa}_3$	$\text{BiNCa}_3$
<b>0 GPa</b>	$\text{P}^{1.18-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.78+})_3$	$\text{As}^{1.14-}\text{N}^{1.37-}(\text{Ca}^{0.84+})_3$	$\text{Sb}^{1.39-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.85+})_3$	$\text{Bi}^{1.36-}\text{N}^{1.16-}(\text{Ca}^{0.84+})_3$
<b>10 GPa</b>	$\text{P}^{1.14-}\text{N}^{1.10-}(\text{Ca}^{0.74+})_3$	$\text{As}^{1.38-}\text{N}^{1.09-}(\text{Ca}^{0.82+})_3$	$\text{Sb}^{1.37-}\text{N}^{1.10-}(\text{Ca}^{0.82+})_3$	$\text{Bi}^{1.35-}\text{N}^{1.10-}(\text{Ca}^{0.82+})_3$
<b>20 GPa</b>	$\text{P}^{1.10-}\text{N}^{1.05-}(\text{Ca}^{0.72+})_3$	$\text{As}^{1.39-}\text{N}^{1.05-}(\text{Ca}^{0.81+})_3$	$\text{Sb}^{1.37-}\text{N}^{1.06-}(\text{Ca}^{0.81+})_3$	$\text{Bi}^{1.34-}\text{N}^{1.06-}(\text{Ca}^{0.80+})_3$
<b>30 GPa</b>	$\text{P}^{1.07-}\text{N}^{1.02-}(\text{Ca}^{0.70+})_3$	$\text{As}^{1.40-}\text{N}^{1.01-}(\text{Ca}^{0.80+})_3$	$\text{Sb}^{1.36-}\text{N}^{1.02-}(\text{Ca}^{0.79+})_3$	$\text{Bi}^{1.34-}\text{N}^{1.02-}(\text{Ca}^{0.79+})_3$
<b>40 GPa</b>	$\text{P}^{1.05-}\text{N}^{0.98-}(\text{Ca}^{0.68+})_3$	$\text{As}^{1.41-}\text{N}^{0.98-}(\text{Ca}^{0.79+})_3$	$\text{Sb}^{1.35-}\text{N}^{0.99-}(\text{Ca}^{0.78+})_3$	$\text{Bi}^{1.34-}\text{N}^{1.00-}(\text{Ca}^{0.78+})_3$

### 6.3.2.2.2 Densité de charges électroniques

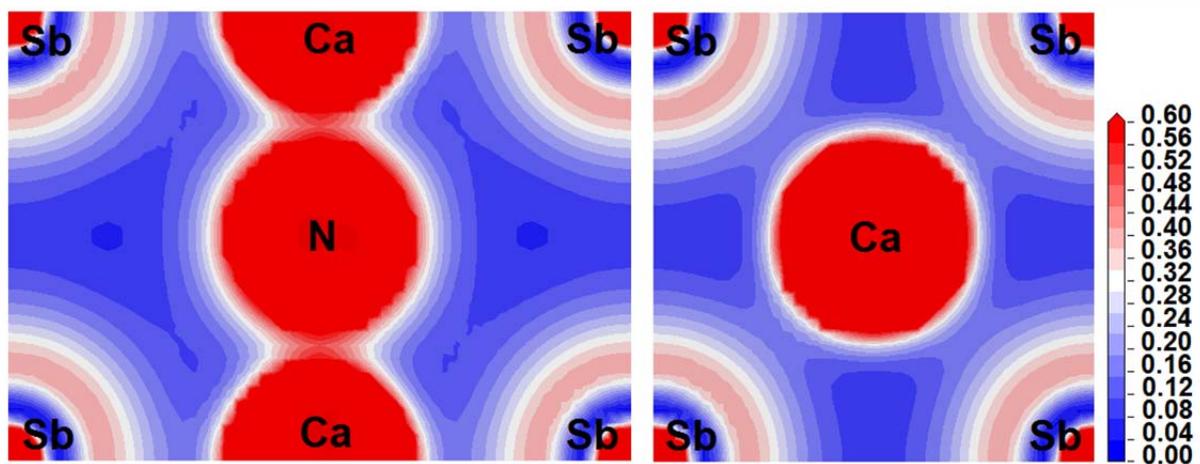
Afin de bien décrire l'influence de la contrainte de pression hydrostatique sur le comportement des liaisons interatomiques de nos matériaux, nous calculons les distributions de charges électroniques des quatre antipérovskites à 40 GPa. Les cartes de densité de charges électroniques de valence obtenues pour les deux plans (110) et (100) sont présentées sur les figures 6.30, 6.31, 6.32 et 6.33 respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Sur les plans (110) on constate l'augmentation de la densité de charges entre Ca et N. La densité de charge calculée à 40 GPa pour la liaison Ca–N est de l'ordre de  $0.6 \text{ e}/\text{Å}^3$  pour tous nos matériaux, comparée à  $0.3 \text{ e}/\text{Å}^3$  calculée à 0 GPa. Cet accroissement considérable de la densité de charge pour la liaison Ca–N suggère l'évolution du degré de covalence pour cette liaison avec l'augmentation de la pression. De l'autre côté, on constate toujours une distribution de charge relativement sphérique entre les atomes Ca et les atomes pnictogènes P, As, Sb et Bi. Par conséquent, les liaisons Ca–P, Ca–As, Ca–Sb et Ca–Bi gardent toujours leur caractère ionique. Alors, à haute pression, le comportement des liaisons interatomiques de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  doit être décrit par une mixture covalente-ionique plus métallique.



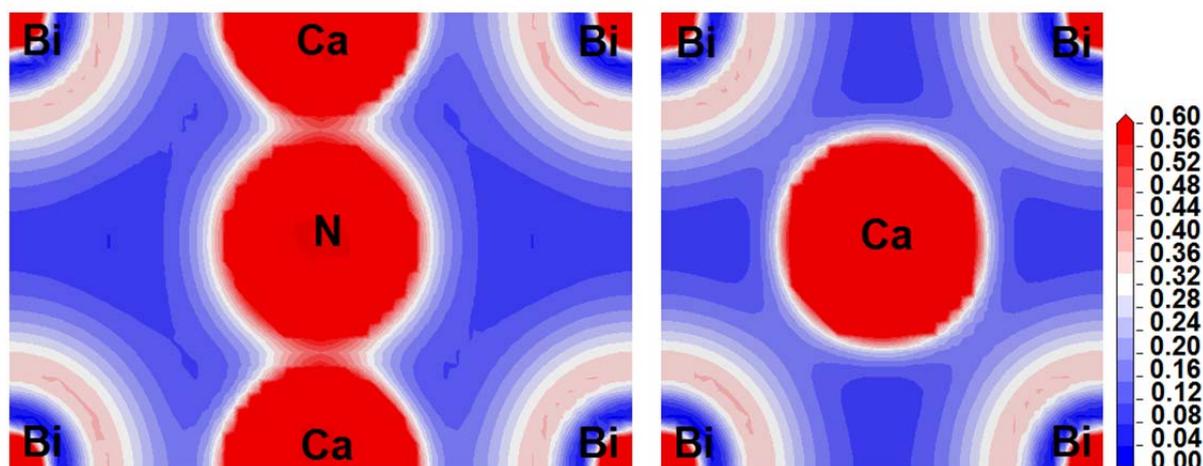
**Figure 6.30:** Carte de densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour  $\text{PNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.



**Figure 6.31:** Carte de densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.



**Figure 6.32:** Carte de densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour  $\text{SbNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.



**Figure 6.33:** Carte de densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) dans le plan (110) (à gauche) et le plan (100) (à droite) pour  $\text{BiNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.

## 6.4 Propriétés élastiques et quelques propriétés relatives

### 6.4.1 Propriétés élastiques à pression nulle

#### 6.4.1.1 Propriétés élastiques des $X^V\text{NCa}_3$ en état monocristalline

Afin d'explorer le comportement élastique des composés  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , nous calculons d'abord leurs constantes élastiques en état monocristalline à 0 GPa.

##### 6.4.1.1.1 Constantes élastiques anisotropes $C_{ij}$

Les valeurs des trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , et la constante de cisaillement tétragonal  $C'$ , calculées avec les deux approximations GGA et LDA, sont regroupées dans le tableau 6.8. Comme dans le cas des trois systèmes  $X^V\text{NCa}_3$  étudiés dans le précédent chapitre, les antipérovskites  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  sont caractérisés par des valeurs élevées pour la constante élastique  $C_{11}$  décrivant la résistance à la compressibilité uniaxiale ( $C_{11}$  est plus de trois fois supérieure à  $C_{44}$  et plus de quatre fois supérieure à  $C_{12}$ ). Ce grand écart entre la valeur calculée de  $C_{11}$  et celle de  $C_{44}$  et  $C_{12}$ , ce qui nous indique que les antipérovskites étudiés sont plus résistifs à la compression (ou la traction) uniaxiale comparée au cisaillement. Ainsi, les grandes valeurs de  $C_{11}$  sont reliées au caractère covalent de liaison Ca–N qui se trouve suivant les directions principales du cube [100], [010] et [001]. Sur le tableau 6.8, on peut constater aussi la décroissance de la valeur de  $C_{11}$  quand

on se descend de P à Bi pour l'atome pnictogène. Cette décroissance de la valeur de  $C_{11}$  est due à la décroissance de degré de covalence de la liaison Ca–N dans la même tendance résultant de l'augmentation de la longueur de cette liaison de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$  (l'augmentation de la liaison Ca–N se suit par la diminution de sa dureté). En outre, il apparaît que les valeurs de la constante de cisaillement  $C'$  sont supérieures à celles de la constante de cisaillement  $C_{44}$ , indiquant ainsi que les matériaux examinés dans ce chapitre sont plus résistif à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) le long de la direction  $[1\bar{1}0]$  comparée au cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant direction  $[010]$ . On note ici l'absence de toutes données expérimentales concernant les constantes élastiques. Pour le cas de  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Moakafi et al [6].

**Tableau 6.8:** Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  et  $C'$ , et facteur d'anisotropie de Zener  $A_z$  pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculées à pression nulle avec GGA et LDA.

		$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C'$ (GPa)	$A_z$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	147.1	20.74	47.78	63.20	0.756
	<b>LDA</b>	176.9	23.01	51.32	76.95	0.667
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	135.3	19.59	46.10	57.84	0.797
	<b>LDA</b>	169.7	25.31	52.23	72.22	0.723
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	129.3	27.17	51.44	51.06	1.007
	<b>LDA</b>	149.8	28.19	54.77	60.82	0.900
	<b>Théo. [6]</b>	113.04	26.57	43.82		1.01
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	115.0	25.09	48.80	44.97	1.085
	<b>LDA</b>	140.6	26.87	53.59	56.89	0.942
	<b>Théo. [6]</b>	117.96	22.03	45.43		

#### 6.4.1.1.2 Stabilité mécanique

Une fois les constantes élastiques sont énumérées, la stabilité mécanique des systèmes étudiés dans la structure considérée peut être vérifiée en faisant appel aux conditions de stabilité mécanique proposées par Born [10]. Il apparaît que les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  calculées à pression nulle utilisant toute deux GGA et LDA pour les quatre antipérovskites (Tableau 6.8) obéissent aux conditions de stabilité mécanique proposées par

Born pour la structure cubique (équations (5.4) et (5.5), Chapitre 5), indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure antipérovskite cubique pour nos systèmes à 0 GPa.

#### 6.4.1.1.3 Anisotropie élastique

Dans le but de caractériser l'anisotropie élastique en cisaillement de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  en phase monocristalline sous conditions normales (0 GPa et 0 K), nous évaluons le coefficient d'anisotropie de Zener [11],  $A_Z$ , en utilisant l'équation (5.6) (Chapitre 5). Les résultats obtenus avec GGA et LDA sont donnés dans le tableau 6.8. Nous trouvons  $A_Z \neq 1$  pour les quatre systèmes, indiquant par conséquent qu'ils sont élastiquement anisotropes en cisaillement. Les résultats de nos calculs pour  $A_Z$  montrent que l'anisotropie élastique en cisaillement diminuée dans l'ordre  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3$ . Il peut être vérifié que  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  présentent une légère anisotropie élastique en cisaillement, tandis que pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  l'anisotropie est plus remarquable. Pour le cas de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure cubique,  $A_Z < 1$  indiquant ainsi que ces deux antipérovskites sont plus rigides suivant les axes de directions  $\langle 100 \rangle$ .

#### 6.4.1.1.4 Vitesses d'ondes élastiques

Les vitesses d'ondes élastiques anisotropes de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculées à partir des constantes élastiques évaluées dans les deux approximations GGA et LDA sont récapitulées dans tableau 6.9. Il se trouve que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite suivant les principales directions [100], [010] et [001] (les directions moins compressibles), et elles sont relativement lentes suivant les directions [111]. Ce premier résultat confirme qu'effectivement les directions  $\langle 100 \rangle$  sont les plus rigides, en accord avec les valeurs du facteur d'anisotropie  $A_Z$ . En revanche, les ondes élastiques de cisaillement (les ondes acoustiques transversales) sont plus rapides suivant la direction [110] (polarisation [001]) et elles sont relativement lentes suivant les directions [100] (avec polarisation  $\perp$  au (100)) et directions [110] (avec polarisation suivant  $[1\bar{1}0]$ ). En outre, sur le tableau 6.9 on peut observer la décroissance des vitesses d'ondes acoustiques dans la même tendance de décroissance des constantes élastiques, i.e., de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{AsNCa}_3$ , à  $\text{SbNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ .

**Tableau 6.9:** Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculées par GGA et LDA.

		$\mathcal{U}_L^{100}$	$\mathcal{U}_T^{100}$	$\mathcal{U}_L^{110}$	$\mathcal{U}_{T1}^{110}$	$\mathcal{U}_{T2}^{110}$	$\mathcal{U}_L^{111}$	$\mathcal{U}_T^{111}$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	7508	4278	7103	4278	4920	6963	4716
	<b>LDA</b>	7945	4279	7347	4279	5240	7136	4940
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	6487	3787	6199	3787	4241	6100	4096
	<b>LDA</b>	6997	3881	6572	3881	4564	6424	4348
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	5917	3733	5926	3733	3718	5929	3723
	<b>LDA</b>	6124	3702	5999	3702	3901	5956	3836
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4877	3176	4957	3176	3049	4984	3092
	<b>LDA</b>	5172	3192	5111	3192	3289	5090	3257

### 6.4.1.2 Propriétés élastiques des composés $X^V\text{NCa}_3$ en état polycristallin

#### 6.4.1.2.1 Modules d'élasticité isotropes

Dans le tableau 6.10 sont données les modules d'élasticité isotropes ( $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\eta$ ) de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , évalués à partir des constantes élastiques anisotropes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , basant sur la méthode d'homogénéisation de Voigt-Reuss-Hill [11-16]. À partir de ce tableau, on tire les constatations suivantes :

- Tout d'abord, si nous comparons les valeurs de  $B$  calculées par lissage des équations d'états  $P(V)$  et  $E(V)$  avec celles déterminées à partir des  $C_{ij}$ , on trouve qu'elles s'accordent parfaitement pour les quatre matériaux. À titre d'exemple, les écarts relatifs entre les valeurs de  $B$  calculées à partir des  $C_{ij}$  et celles énumérées à partir des équations d'états  $E(V)$  sont de l'ordre de 0.10 % (0.23 %), 3.95 % (2.35 %), 6.62 % (0.5 %) et 1.92 % (0.26 %), respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  dans l'approximation GGA (LDA). Cet accord donne une idée au sujet de l'exactitude et de la fiabilité de nos calculs actuels.
- Il se trouve que la compressibilité volumique augmente dans l'ordre  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3$ , c.-à-d., augmente avec l'augmentation du volume des matériaux considérés :  $B(\text{PNCa}_3) > B(\text{AsNCa}_3) > B(\text{SbNCa}_3) > B(\text{BiNCa}_3)$ . Alors, la proportionnalité inverse entre le volume et le module de compressibilité,  $B \propto 1/V$ , est toujours vérifiée.
- Les valeurs du module de cisaillement  $G$  sont inférieures à celles de  $B$  pour les quatre antipérovskites, par conséquent on déduit qu'ils sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.

- Les valeurs calculées pour le rapport  $B/G$  sont inférieures à la valeur limite ( $B/G = 1.75$ ) proposée par Pugh pour séparer entre les matériaux malléables et les matériaux fragiles (Tableau 6.10). Par conséquent, d'après la suggestion de Pugh [17],  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  doivent être classés comme matériaux fragiles.
- L'ensemble des composés sous l'étude sont caractérisés par des modules de Young  $E$  relativement élevées. La valeur de  $E$  décroît quand  $X$  est substitué par P, As, Sb et par la suite par Bi :  $E(\text{PNCa}_3) > E(\text{AsNCa}_3) > E(\text{SbNCa}_3) > E(\text{BiNCa}_3)$ , ce qu'il indique la diminution de la rigidité de nos systèmes dans le même sens.
- Il peut être remarqué que les valeurs du coefficient de Poisson  $\eta$  calculées avec la GGA et LDA sont inférieures à 0.25 pour l'ensemble des quatre systèmes. Par conséquent, les petites valeurs de  $\eta$  indiquent que les liaisons chimiques des matériaux étudiés présentent un degré de covalence important et alors elles doivent être décrites par une combinaison ionique-covalente. Les petites valeurs de  $\eta$  indiquent aussi la stabilité mécanique de la structure cubique antipérovskite pour ce groupe de matériaux.
- Si l'on compare les valeurs du rapport de Poisson obtenues pour les antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$ , étudiés dans le chapitre 5 (Tableau 5.10), avec celles calculées pour les antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$ , on trouve que ces derniers sont caractérisés par un rapport de Poisson  $\eta$  plus inférieur. Alors, on peut déduire ici que le degré de covalence dans les liaisons chimiques des matériaux  $X^V\text{NCa}_3$  est plus important comparé aux matériaux  $X^V\text{NCa}_3$ .

**Tableau 6.10:** Modules d'élasticité isotropes ( $B_R$ ,  $B_V$ ,  $B_H$ ,  $G_R$ ,  $G_V$ ,  $G_H$ ,  $E$  et  $\eta$ ) pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculés (à 0 GPa) dans le cadre la GGA et LDA.

		$B$ (GPa)	$G_R$ (GPa)	$G_V$ (GPa)	$G_H$ (GPa)	$A_G$ (%)	$E$ (GPa)	$\eta$	$B/G$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	62.88	53.95	52.95	53.45	0.936	124.9	0.1688	1.176
	<b>LDA</b>	74.31	61.57	59.21	60.39	1.958	142.6	0.1803	1.231
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	58.15	50.80	50.17	50.49	1.065	117.5	0.1633	1.152
	<b>LDA</b>	73.46	60.22	58.73	59.48	1.256	140.5	0.1812	1.235
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	61.20	51.28	51.28	51.28	0.001	120.2	0.1725	1.193
	<b>LDA</b>	68.74	57.19	57.04	57.11	0.132	134.2	0.1747	1.204
	<b>Théo.[6]</b>				43.58		103.6	0.18	
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	55.07	47.25	47.19	47.23	0.080	110.2	0.1665	1.166
	<b>LDA</b>	64.79	54.91	54.86	54.88	0.043	128.4	0.1597	1.181
	<b>Théo.[6]</b>				46.42		108.3	0.17	

6.4.1.2.2 Vitesses d'ondes élastiques isotropes et température de Debye

Moyennant les équations (5.8)-(5.11) du chapitre 5, nous avons calculé les vitesses d'ondes élastiques isotropes ( $v_l, v_t$  et  $v_m$ ) et les températures de Debye  $\theta_D$  de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  dans les deux approximations GGA et LDA. Les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau 6.11. Pour l'ensemble des systèmes étudiés, il apparaît que les ondes élastiques isotropes longitudinales se propagent plus rapidement que les ondes élastiques isotropes transversales. Les valeurs des vitesses d'ondes élastiques isotropes diminuent en allant de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ , c.-à-d., dans le sens de décroissance de la rigidité de ces composés (décroissance de  $B$  et  $G$ ). Les quatre composés sont caractérisés par des températures de Debye relativement élevées comme le montre le tableau 6.11. La valeur de  $\theta_D$  décroît comme suit  $\theta_D(\text{PNCa}_3) > \theta_D(\text{AsNCa}_3) > \theta_D(\text{SbNCa}_3) > \theta_D(\text{BiNCa}_3)$ .

**Tableau 6.11 :** Vitesses d'ondes élastiques isotropes ; longitudinales  $v_l$ , transversales  $v_t$  et moyennes  $v_m$  (en m/s), et température de Debye  $\theta_D$ , pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculées utilisant GGA et LDA.

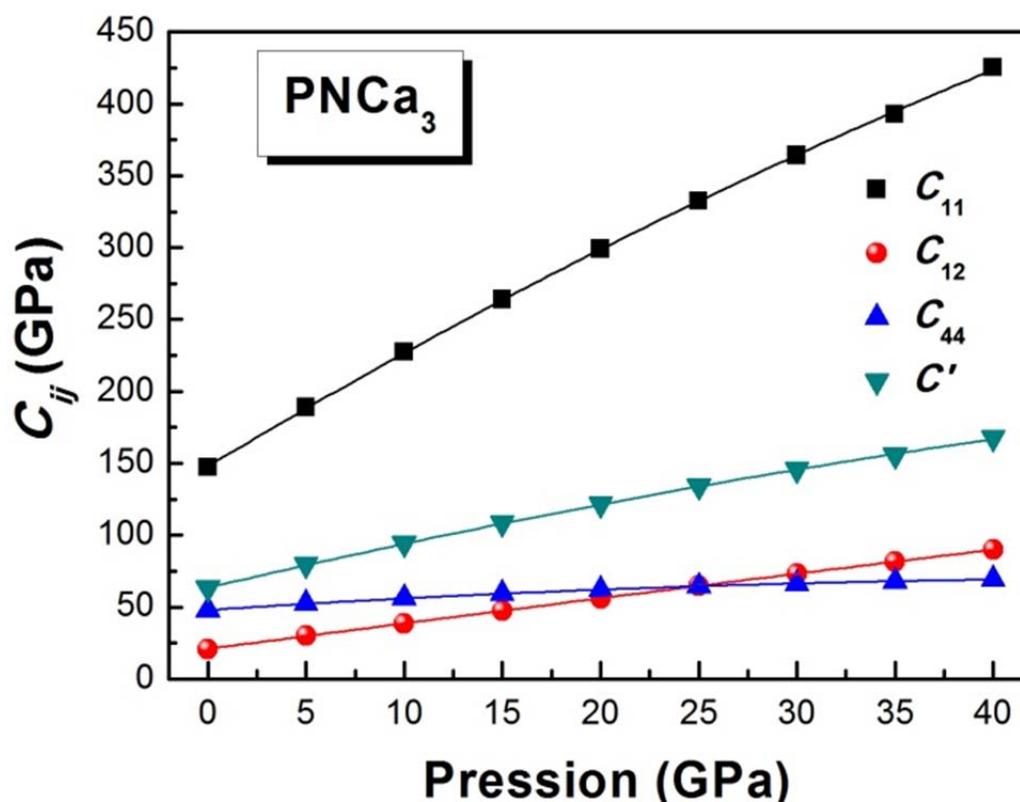
		$v_l$ (m/s)	$v_t$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	7168	4525	4979	537.5
	<b>LDA</b>	7433	4642	5114	565.3
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	6247	3936	4358	466.2
	<b>LDA</b>	6638	4142	4564	502.4
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	5924	3727	4103	429.6
	<b>LDA</b>	6022	3781	4163	447.6
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	4940	3125	3438	357.2
	<b>LDA</b>	5122	3231	3555	379.9

6.4.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques

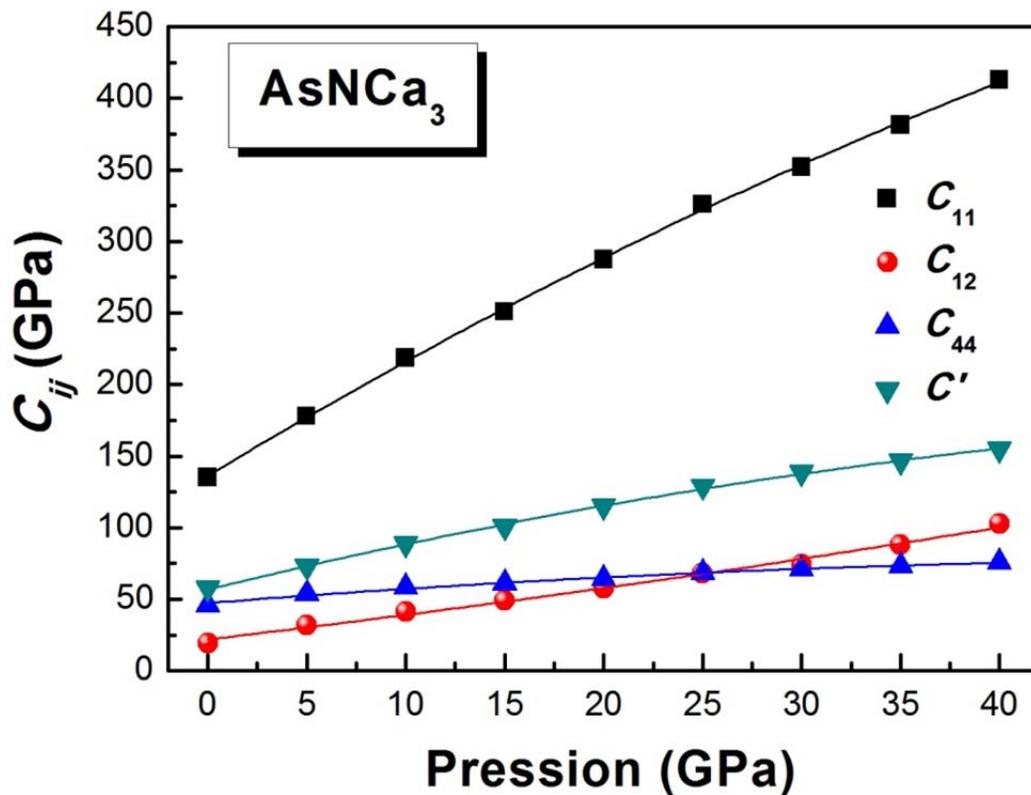
6.4.2.1 Effet de la pression sur les  $C_{ij}$

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et la constante de cisaillement  $C'$  a été effectué pour les quatre systèmes considérés dans ce chapitre utilisant les deux approximations GGA et LDA jusqu'à 40 GPa. Sur les figures 6.34,

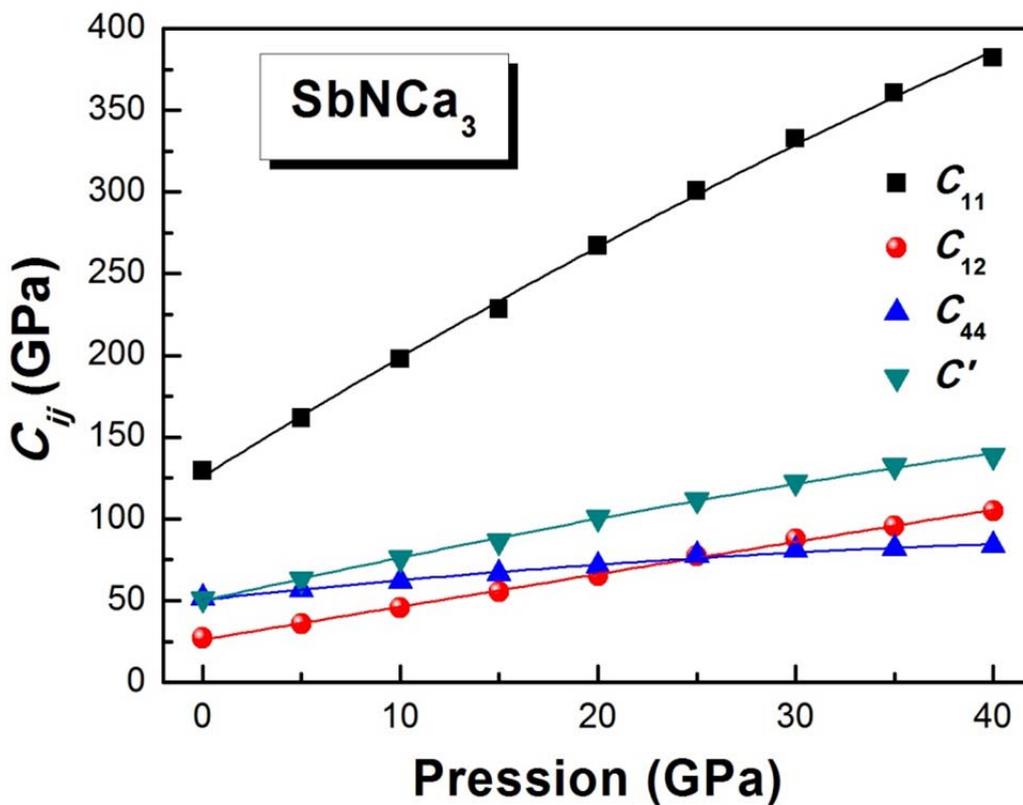
6.35, 6.36 et 6.37, nous ne présentons que les résultats obtenus dans le cadre de la GGA. Il se trouve que  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  affichent sous pression, un comportement pratiquement identique pour les quatre constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$ . Les figures révèlent une augmentation quasi-linéaire des valeurs de ces différentes constantes avec la hausse de la pression exercée. La vitesse avec laquelle ces constantes augmentent avec la pression appliquée change d'une constante à l'autre et d'un système à un autre. Les taux d'accroissement de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$  sont quantifiés par lissage quadratique des diagrammes  $C_{11}(P)$ ,  $C_{12}(P)$ ,  $C_{44}(P)$  et  $C'(P)$  obtenus dans le cadre de la GGA et LDA, tableau 6.12. Il apparaît à partir de ce tableau que  $C_{11}$  est fortement sensible au changement de la pression comparé aux autres constantes.



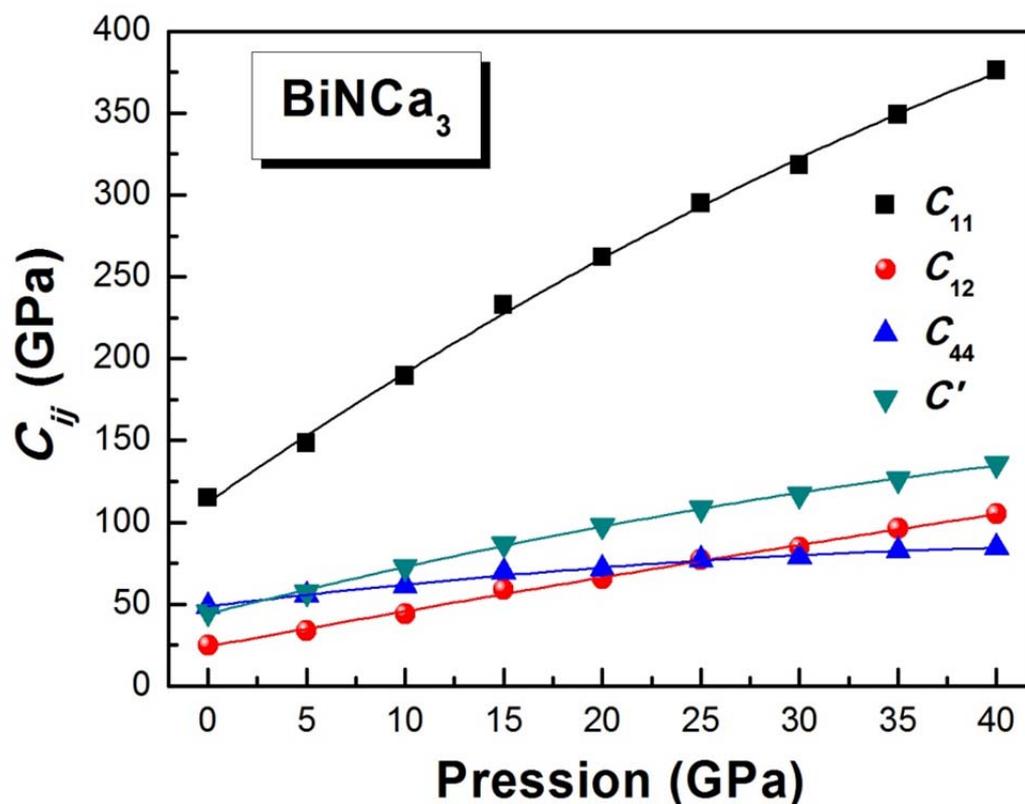
**Figure 6.34:** Constantes élastiques anisotropes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , et constante de cisaillement tétragonal  $C'$  de  $\text{PNCa}_3$  en fonction de la pression, calculées par la GGA.



**Figure 6.35:** Constantes élastiques anisotropes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , et constante de cisaillement tétragonal  $C'$  de  $\text{AsNCa}_3$  en fonction de la pression, calculées par la GGA.



**Figure 6.36:** Constantes élastiques anisotropes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , et constante de cisaillement tétragonal  $C'$  de  $\text{SbNCa}_3$  en fonction de la pression, calculées par la GGA.



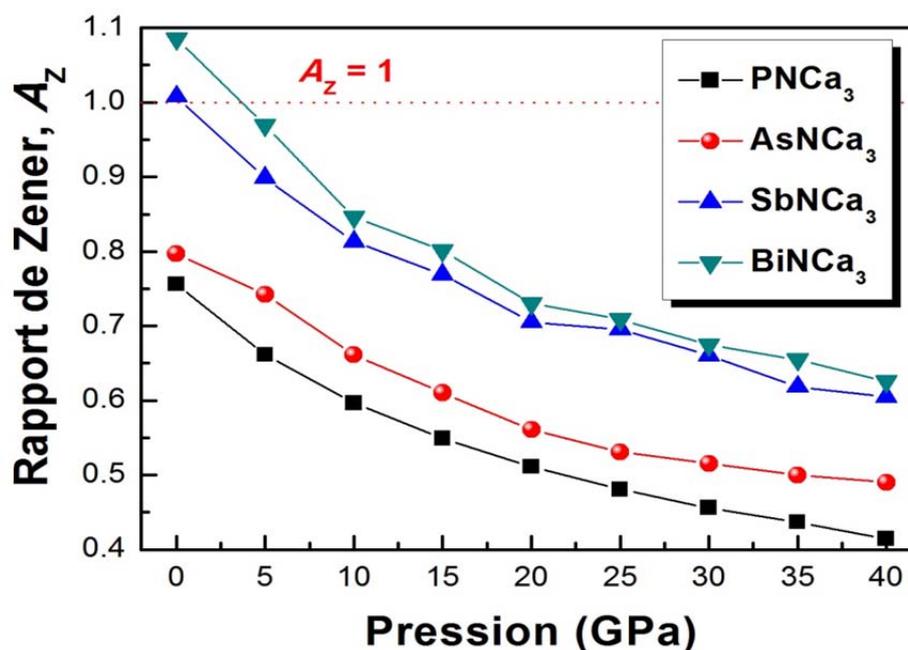
**Figure 6.37:** Constantes élastiques anisotropes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , et constante de cisaillement tétragonal  $C'$  de  $\text{BiNCa}_3$  en fonction de la pression, calculées par la GGA.

**Tableau 6.12:** Coefficients de pression de première ordre  $\alpha$  et de deuxième ordre  $\beta$  (en  $10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ ) de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$ , obtenues par lissage quadratique des diagrammes  $C_{11}(P)$ ,  $C_{12}(P)$ ,  $C_{44}(P)$  et  $C'(P)$  calculées par GGA et LDA, pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ .

	$\text{PNCa}_3$		$\text{AsNCa}_3$		$\text{SbNCa}_3$		$\text{BiNCa}_3$		
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	
$C_{11}$	$\alpha$	8.185	8.154	8.360	7.826	7.618	7.823	8.342	7.941
	$\beta$	-3.24	-3.046	-3.719	-2.894	-2.604	-3.252	-4.475	-3.647
$C_{12}$	$\alpha$	1.795	1.766	1.613	1.764	2.022	1.966	2.199	2.120
	$\beta$	-0.174	-0.078	0.851	0.254	-0.092	-0.085	-0.443	-0.417
$C_{44}$	$\alpha$	0.875	0.754	1.098	0.850	1.291	1.119	1.482	1.168
	$\beta$	-0.869	-0.798	-0.999	-0.846	-1.097	-0.968	-1.473	-1.013
$C'$	$\alpha$	3.195	3.194	3.373	3.031	2.760	2.928	3.072	2.911
	$\beta$	-1.533	-1.484	-2.287	-1.574	-1.256	-1.668	-2.016	-1.615

### 6.4.2.2 Evolution de l'anisotropie élastique avec la pression

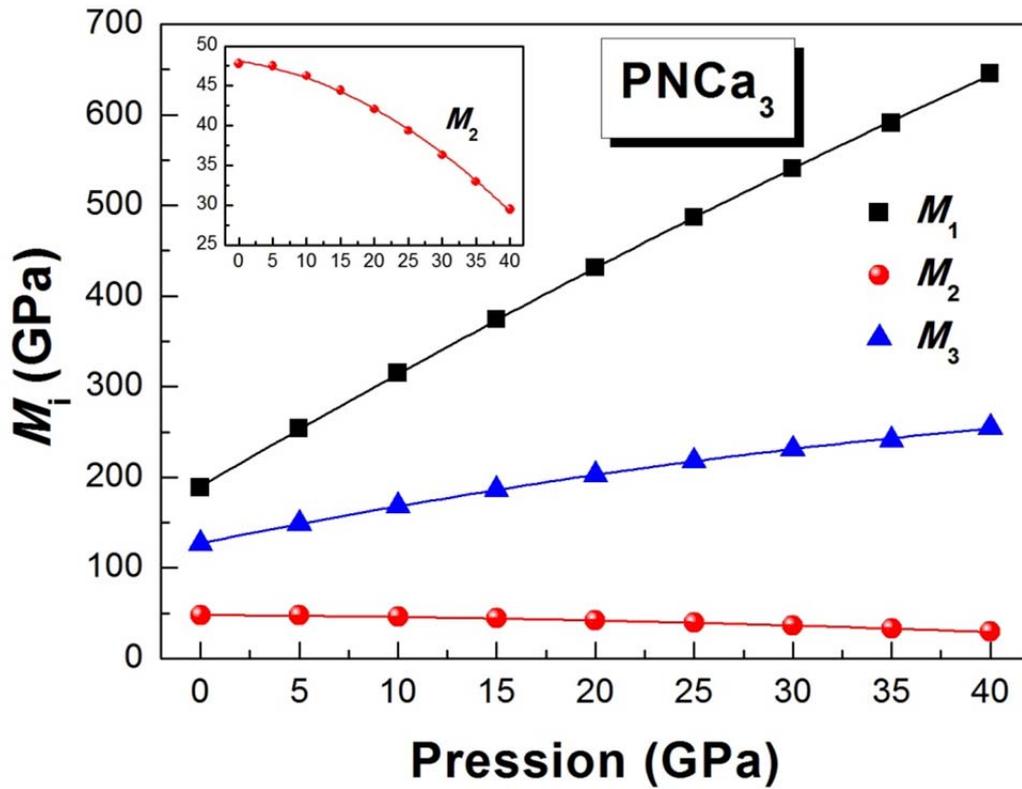
La figure 6.38 représente les diagrammes  $A_Z(P)$  obtenus pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  avec la GGA. Il se trouve que pour les quatre composés,  $A_Z$  décroît et s'écarte de 1 avec l'augmentation de la pression. Ces constatations nous permis de déduire l'augmentation de l'anisotropie élastique en cisaillement avec la pression dans ces quatre antipérovskites.



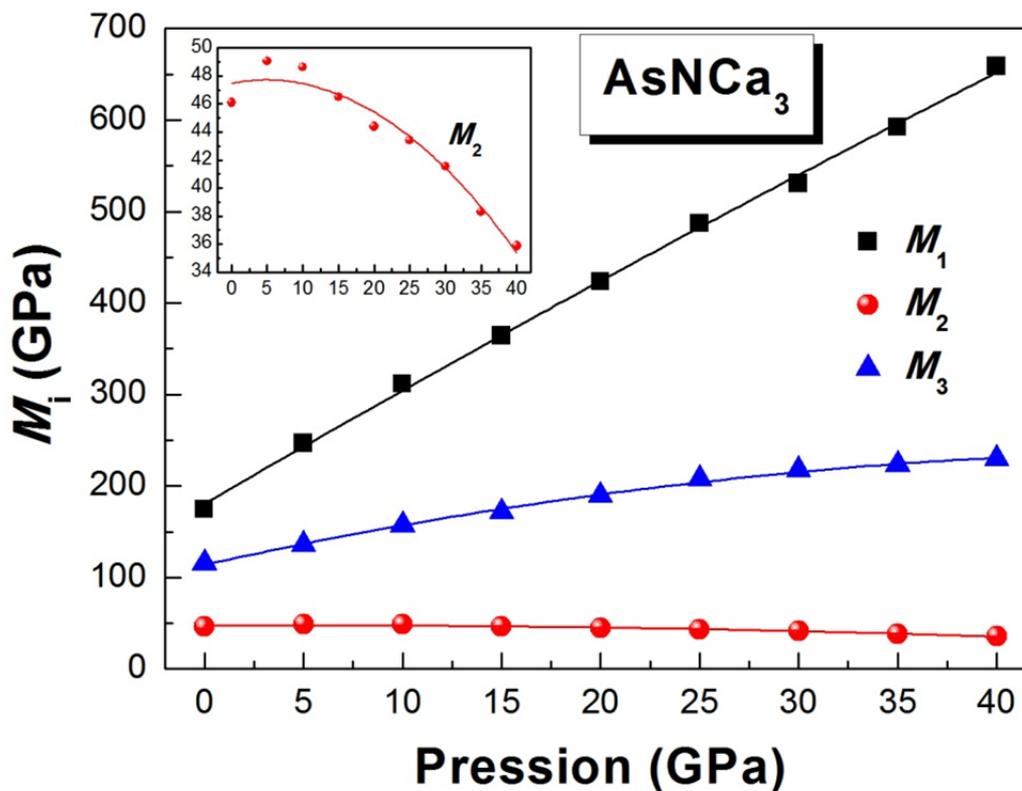
**Figure 6.38:** Evolution du paramètre d'anisotropie de Zener  $A_Z$  en pression pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculée dans le cadre de la GGA.

### 6.4.2.3 Stabilité mécanique des composés $X^V\text{NCa}_3$ en structure cubique sous pression

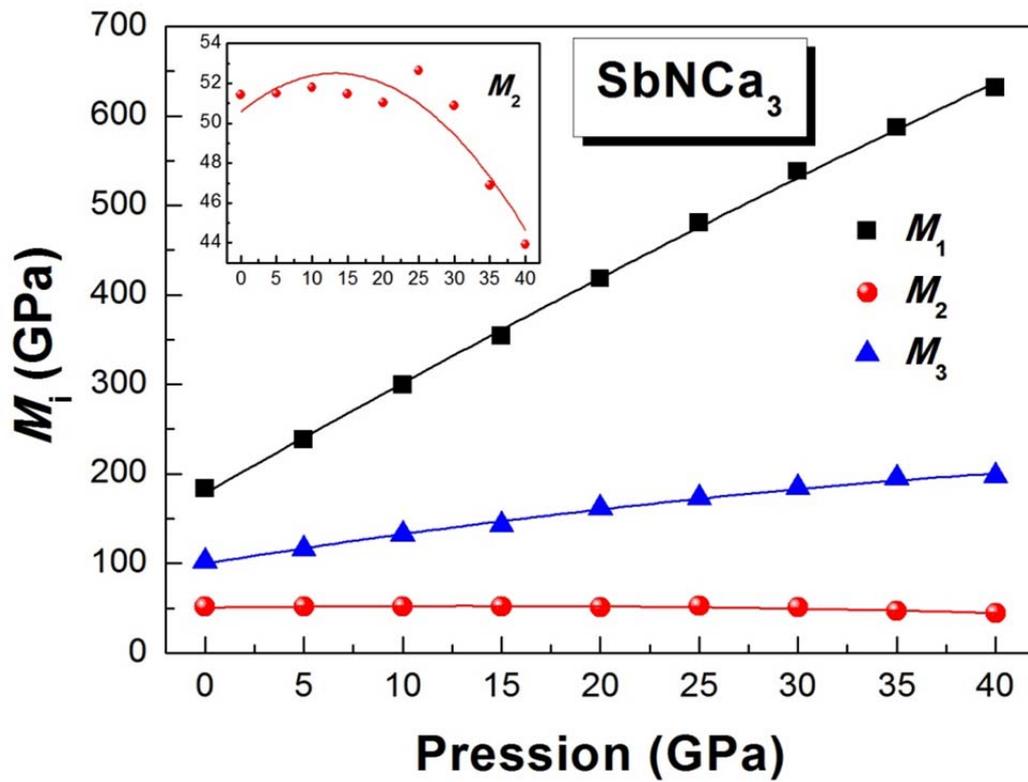
Afin d'examiner la stabilité mécaniques de la structure cubique antipérovskite sous l'effet de la pression pour les quatre matériaux  $X^V\text{NCa}_3$ , nous avons calculé les variations des critères de stabilité mécanique proposées par Born en pression (équation (5.13)). Les résultats obtenus dans le cadre de la GGA sont illustrés sur les figures 6.39-6.42. Les lignes apparaissant sur les quatre figures sont obtenues par lissage quadratique des valeurs calculées pour chaque pression. Les critères de stabilité mécaniques  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  sont positives dans l'intervalle considérée pour la pression [0 ; 40 GPa] pour les quatre cas. En conséquence,  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  sont stables dans la structure cubique antipérovskite au cours de cette gamme de pression. Nous pouvons remarquer aussi la décroissance de  $M_2$  avec la pression pour les quatre cas, ce qui nous indique qu'à haute pression ( $P > 40$  GPa) les matériaux étudiés peuvent devenir instables dans la structure cubique antipérovskite.



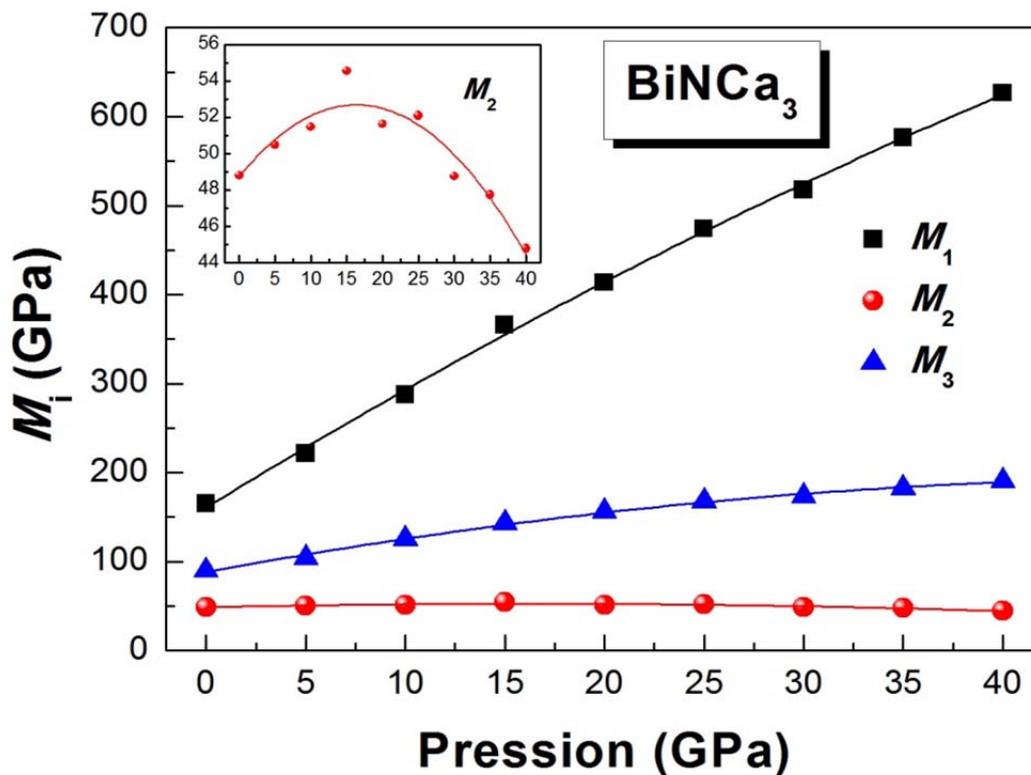
**Figure 6.39:** Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour  $\text{PNCa}_3$ , calculés avec la GGA.



**Figure 6.40:** Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculés avec la GGA.



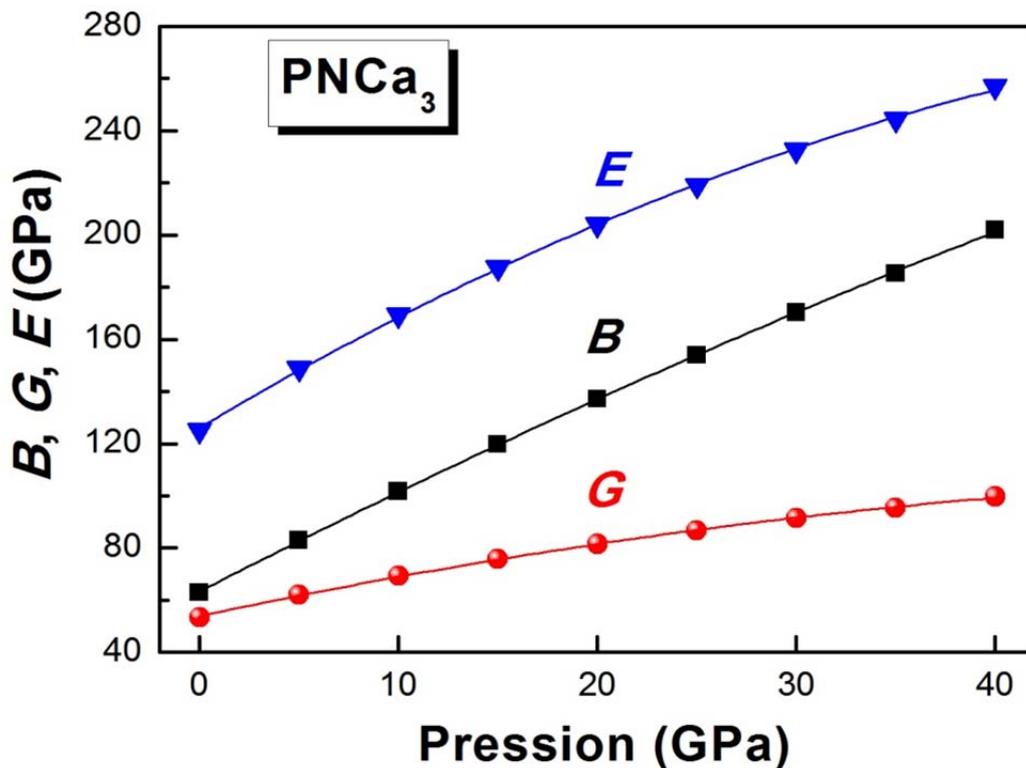
**Figure 6.41:** Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour  $\text{SbNCa}_3$ , calculés avec la GGA.



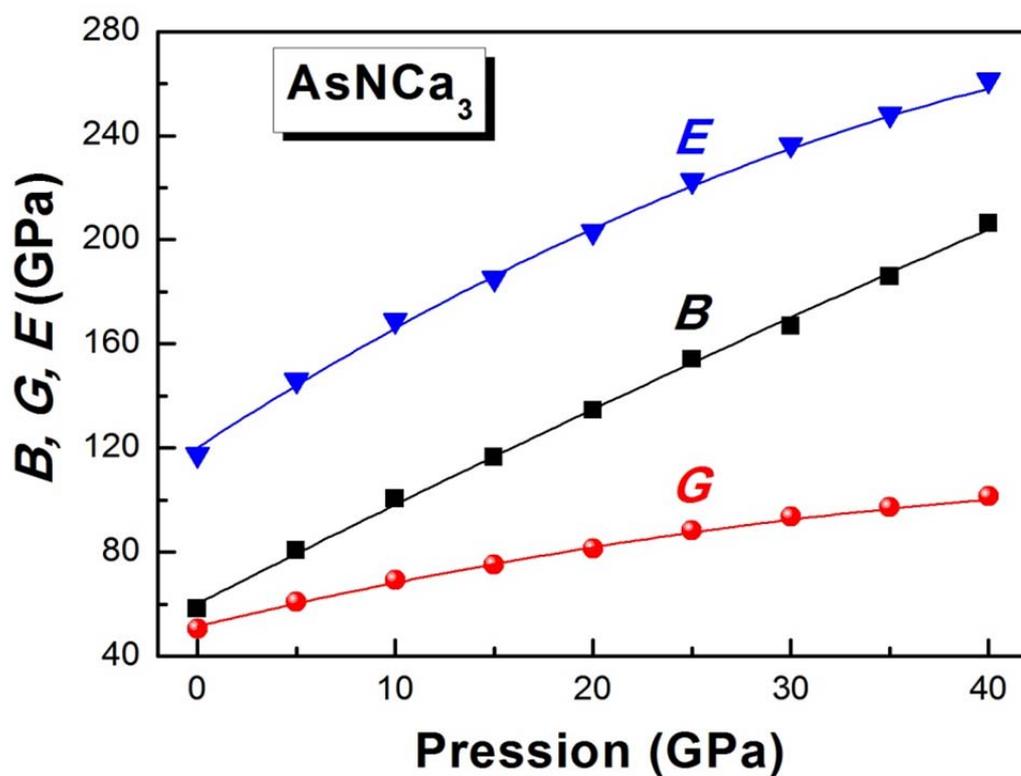
**Figure 6.42:** Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour  $\text{BiNCa}_3$ , calculés avec la GGA.

#### 6.4.2.4 Modules d'élasticité isotropes sous pression

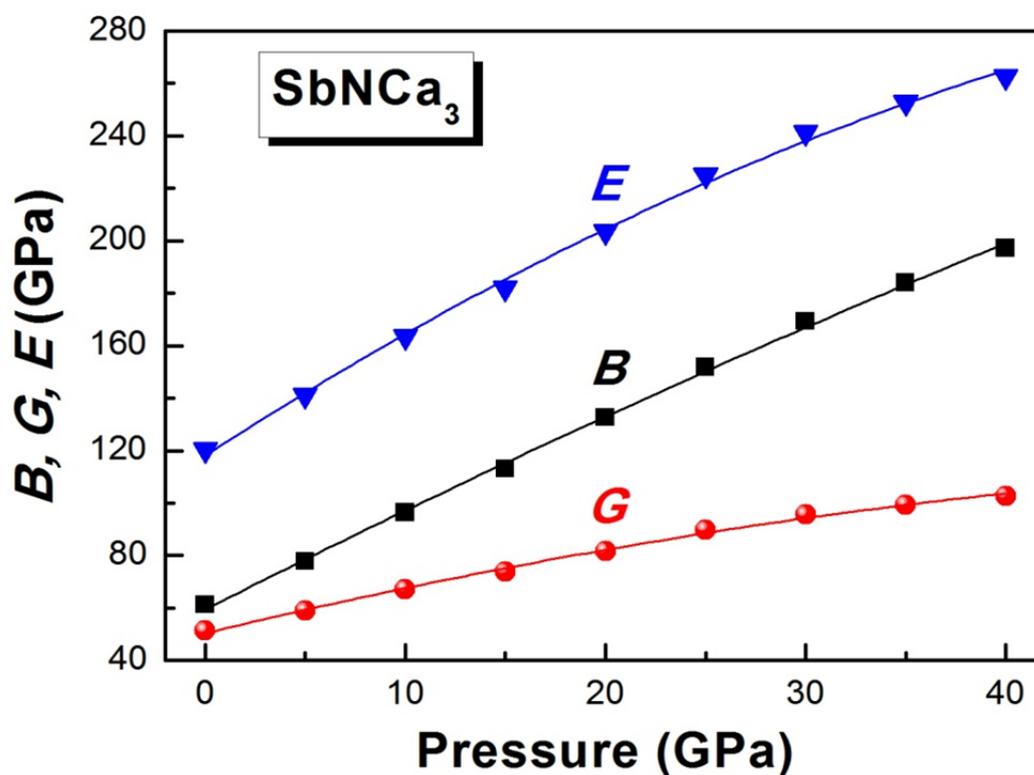
Les figures 6.43, 6.44, 6.45 et 6.46 exposent les dépendances en pression des modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité  $B$ , module de cisaillement  $G$  et module de Young  $E$ ) respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Les différentes lignes qui apparaissent dans ces figures sont obtenues grâce à un lissage quadratique des valeurs calculées pour  $B$ ,  $G$  et  $E$  à différente pression. Une première comparaison entre l'ensemble des digrammes obtenus montre que le comportement sous pression affiché par chacun des trois modules d'élasticité  $B$ ,  $G$  et  $E$  est similaire pour tous les matériaux étudiés ici. De façon générale,  $B$ ,  $G$  et  $E$  sont caractérisés par une augmentation quasi-linéaire plus ou moins rapide avec l'augmentation de la pression appliquée. Le comportement linéaire est plus remarquable dans le cas de  $B$  comparée au cas de  $G$  et  $E$ . Le tableau 6.13, récapitule les taux d'évolution (dérivées par rapport à la pression) de ces trois paramètres avec le changement de la pression exercée. Il se trouve que le module de Young est le plus sensible et le module de cisaillement  $G$  est le moins sensible à l'accroissement de la pression.



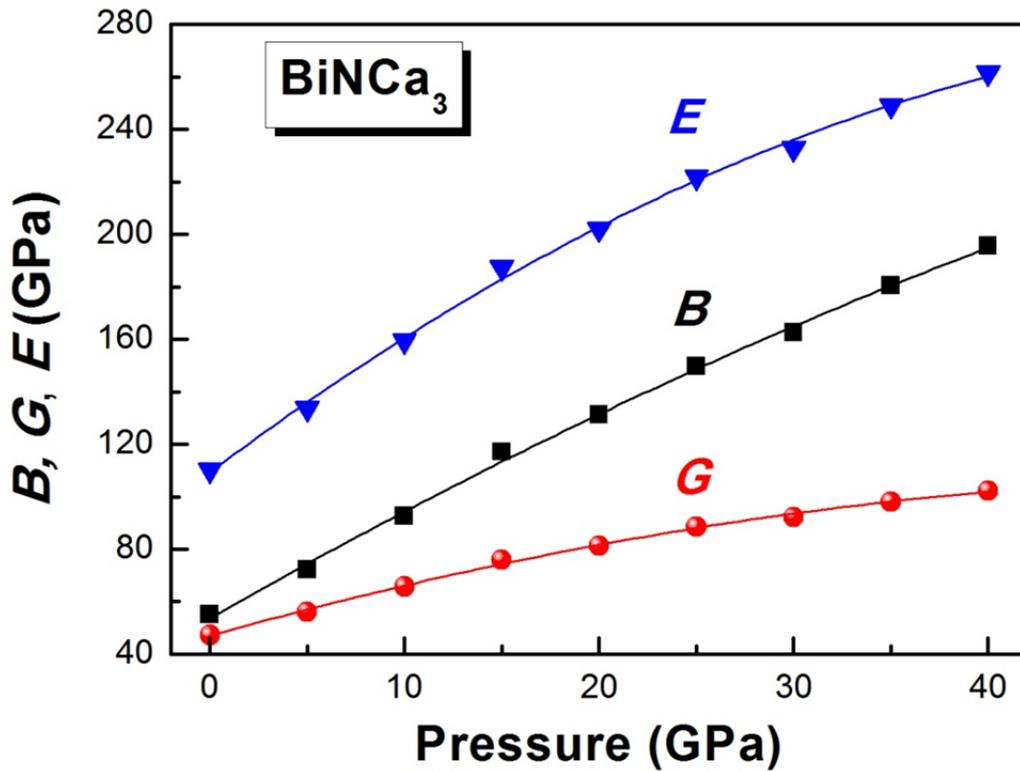
**Figure 6.43 :** Modules d'élasticité isotropes ( $B$ ,  $G$  et  $E$ ) de  $\text{PNCa}_3$  sous pression, calculés par la GGA.



**Figure 6.44:** Modules d'élasticité isotropes ( $B$ ,  $G$  et  $E$ ) de  $\text{AsNCa}_3$  sous pression, calculés par la GGA.



**Figure 6.45:** Modules d'élasticité isotropes ( $B$ ,  $G$  et  $E$ ) de  $\text{SbNCa}_3$  sous pression, calculés par la GGA.

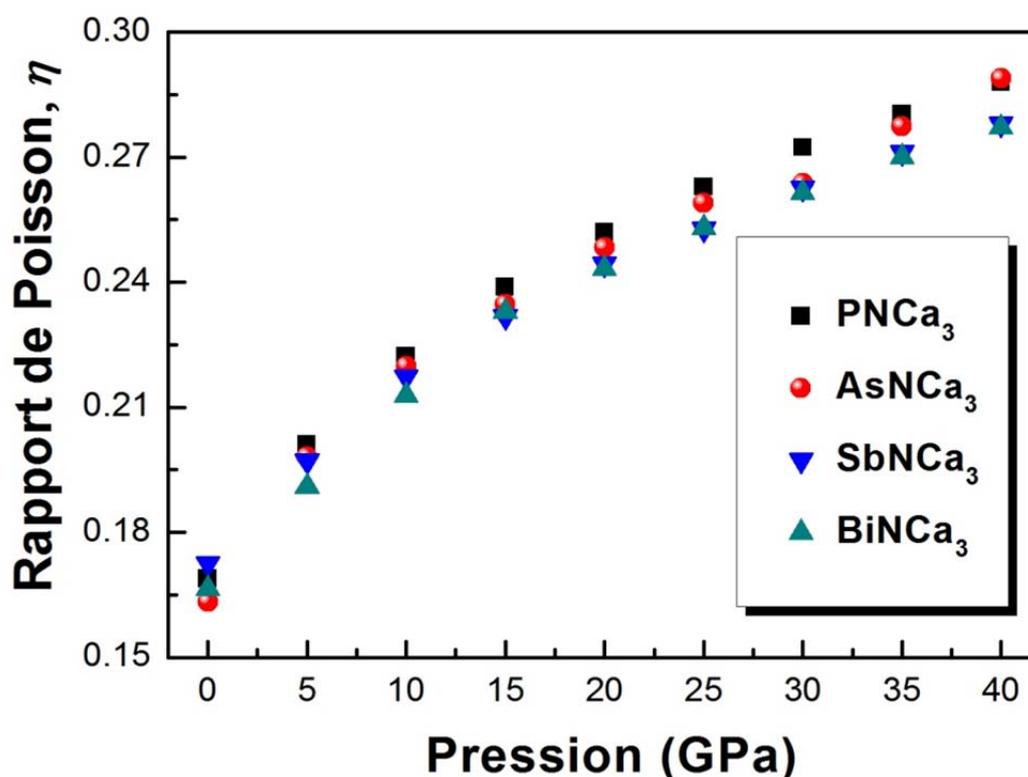


**Figure 6.46:** Modules d'élasticité isotropes ( $B$ ,  $G$  et  $E$ ) de  $\text{BiNCa}_3$  sous pression, calculés par la GGA.

**Tableau 6.13:** Coefficient de pression de premier ordre ( $\alpha$ ) et deuxième ordre ( $\beta$  in  $10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ ) par rapport à la pression des module d'élasticité :  $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\eta$ , le rapport  $B/G$ , et température de Debye  $\theta_D$  pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenues par GGA et LDA.

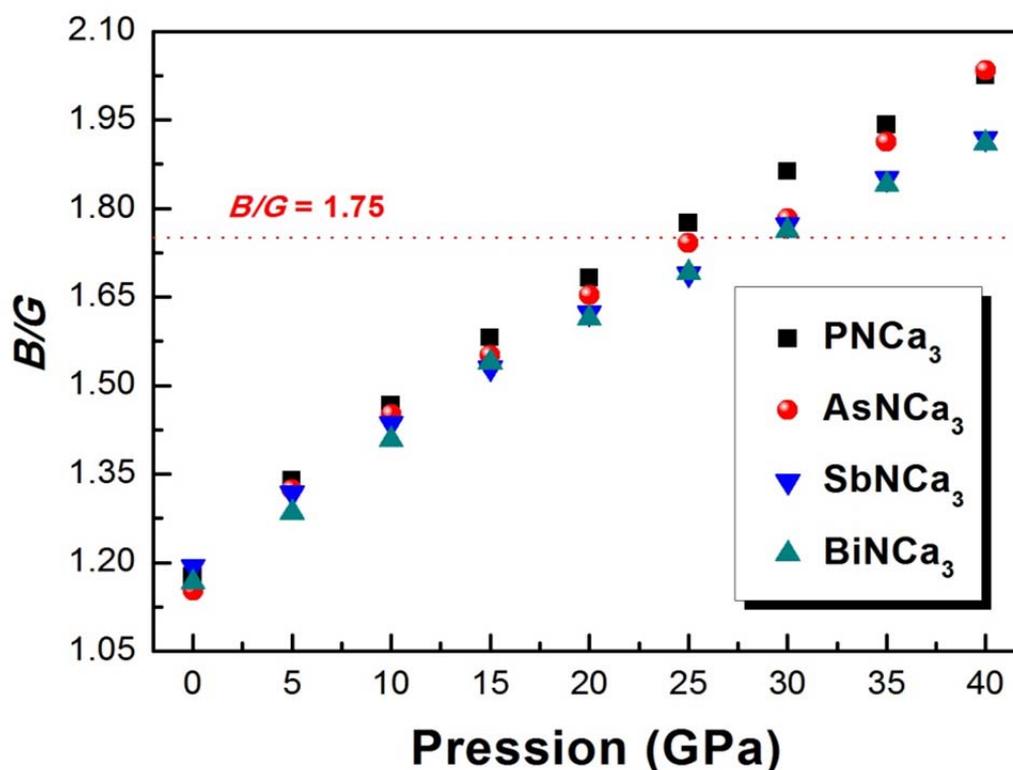
		$\text{PNCa}_3$		$\text{AsNCa}_3$		$\text{SbNCa}_3$		$\text{BiNCa}_3$	
		GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
$B$	$\alpha$	3.925	3.895	3.871	3.785	3.862	3.919	4.246	4.060
	$\beta$	-1.196	-1.067	-0.686	-0.795	-0.93	-1.027	-1.787	-1.494
$G$	$\alpha$	1.630	1.513	1.821	1.559	1.848	1.763	2.096	1.802
	$\beta$	-1.239	-1.157	-1.519	-1.214	-1.287	-1.322	-1.808	-1.345
$E$	$\alpha$	4.563	4.301	4.962	4.362	4.970	4.825	5.501	4.945
	$\beta$	-3.314	-3.123	-3.787	-3.146	-3.237	-3.386	-4.542	-3.536
$\theta_D$	$\alpha$	7.928	6.962	8.044	6.473	7.288	6.655	7.308	6.002
	$\beta$	-7.291	-6.267	-7.829	-5.929	-6.362	-6.061	-7.514	-5.513

La variation du rapport de Poisson avec la pression est illustrée sur la figure 6.47. Comme on peut le constater sur cette figure, le coefficient de Poisson augmente considérablement avec la hausse de la pression pour l'ensemble des systèmes étudiés. À pression égale 40 GPa,  $\eta$  des quatre antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$  prend des valeurs supérieures de à 0.27. Alors on peut déduire que l'augmentation de la pression peut modifier considérablement les liaisons chimiques des systèmes sous l'étude.



**Figure 6.47:** Rapport de Poisson,  $\eta$ , de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  en fonction de la pression, les résultats sont calculés en utilisant la GGA.

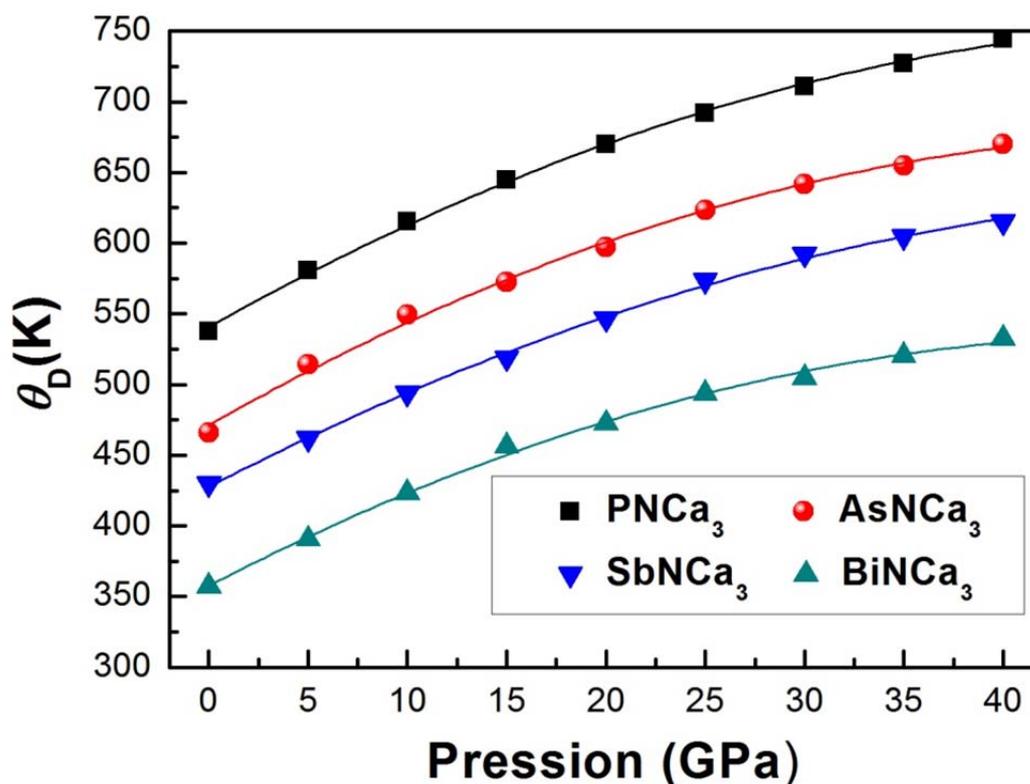
En outre, sur la figure 6.48 nous avons tracé l'évolution du rapport  $B/G$  avec la pression dans la gamme considérée. Il se trouve que pour tous matériaux  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , la valeur de  $B/G$  augmente graduellement avec l'accroissement de la pression exercée. À haute pression ( $P > 25$  GPa), le rapport  $B/G$  devient supérieur à la valeur critique de Pugh ( $B/G = 1.75$ ), et par conséquent, ceci signifie que  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  qui sont fragiles à l'origine (à pression normale), peuvent devenir malléables à haute pression.



**Figure 6.48:** Module de compressibilité/module de cisaillement,  $B/G$ , en fonction de la pression, pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Les résultats sont obtenus avec la GGA.

#### 6.4.2.5 Température de Debye sous l'effet de la pression

Sur la figure 6.49 sont représentés les diagrammes de variation de la température de Debye de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  avec la pression, obtenus dans le cadre de la GGA. Sur cette figure, on enregistre un comportement sous pression de  $\theta_D$  similaire pour les quatre antipérovskites : il est facile de constater que la température de Debye augmente quasi-linéairement avec la pression. Les calculs effectués avec la GGA ont montré qu'entre 0 et 40 GPa, la température de Debye augmente par 38.44 % pour  $\text{PNCa}_3$ , 43.71% pour  $\text{AsNCa}_3$ , 43.22% pour  $\text{SbNCa}_3$  et 49.07% pour  $\text{BiNCa}_3$ . Les coefficients de pression de premier et de deuxième ordre obtenus par lissages quadratiques des courbes  $\theta_D(P)$  (les lignes apparaissant sur la figure 6.49) sont regroupés dans le tableau 6.13. Sur ce tableau on peut constater ainsi la sensibilité importante de la température de Debye au changement de pression et par conséquent au changement de volume pour les quatre systèmes.



**Figure 6.49:** Température de Debye en fonction de la pression pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , calculée avec la GGA.

## 6.5 Propriétés thermodynamiques

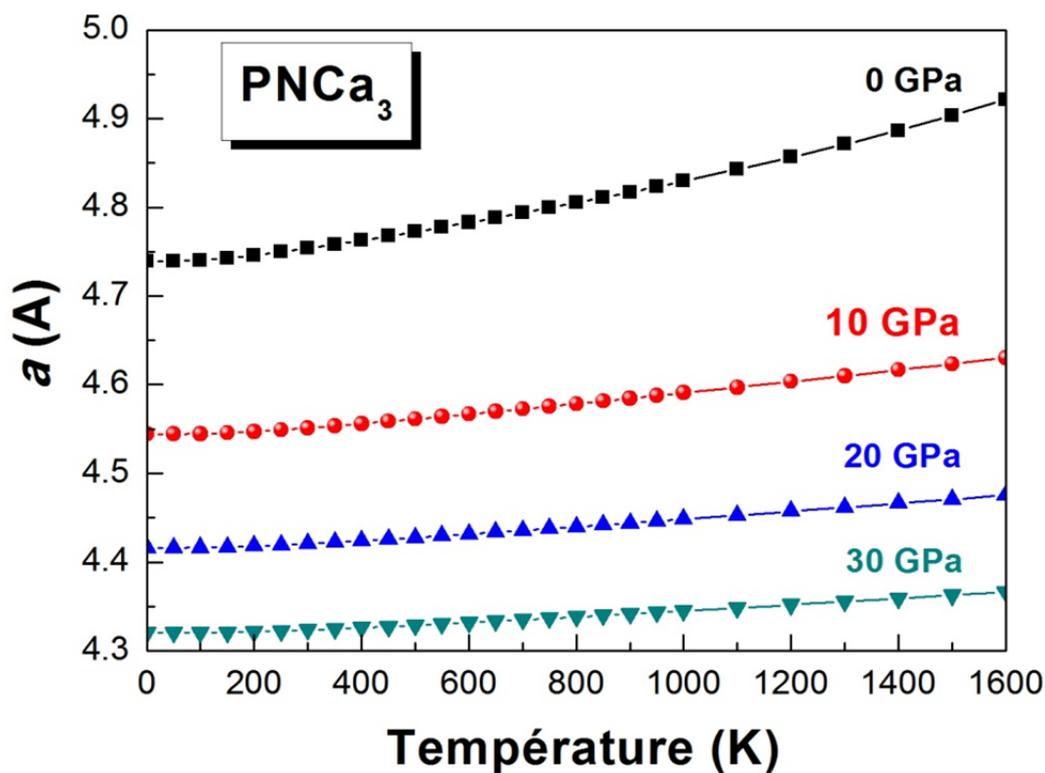
### 6.5.1 Paramètre de maille sous température

Sur les figures 6.50, 6.51, 6.52 et 6.53 nous présentons la variation du paramètre de maille de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  en fonction de la température jusqu'à 1600 K pour des pressions égales 0, 10, 20 et 30 GPa. Cette figure montre qu'à pression donnée, le paramètre de maille augmente graduellement avec l'augmentation de la température. Le taux d'augmentation du paramètre de maille décroît significativement quand la pression augmente. Pour des températures  $T < 100$  K, le paramètre de maille est presque constant ; la variation dans  $a$  est insignifiante. A pression nulle, le paramètre du réseau des antipérovskites  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  obéit, respectivement, aux équations :

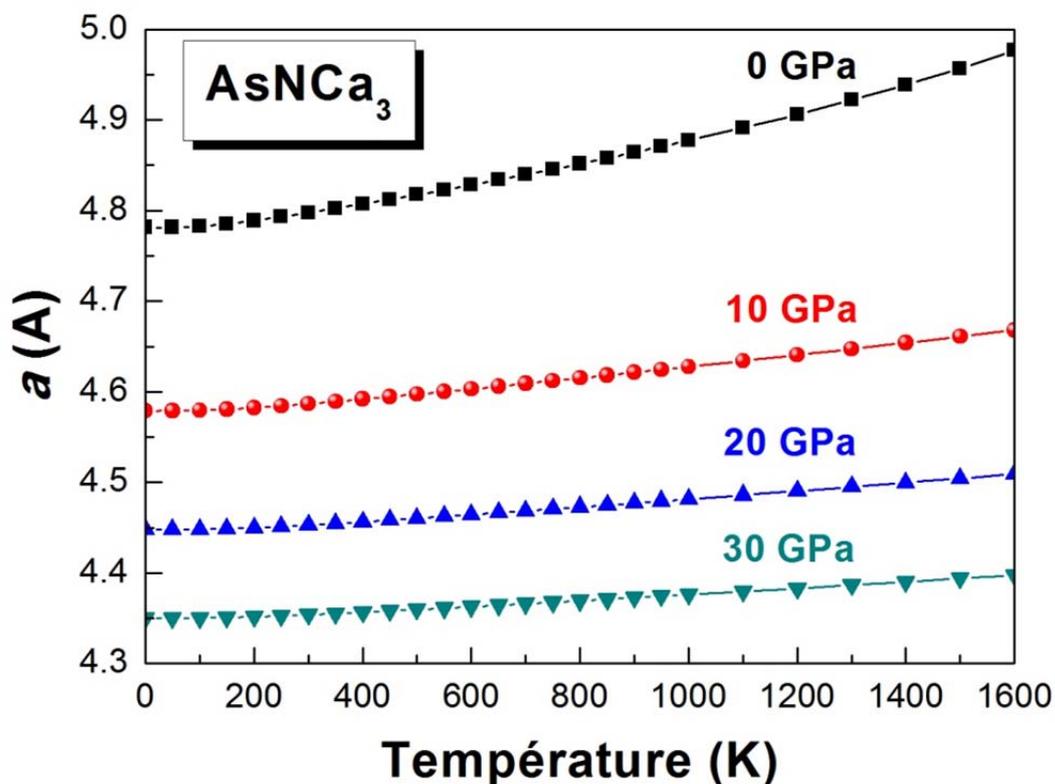
$$a(T) = 4.735 + 5.45324 \times 10^{-5} T + 3.90137 \times 10^{-8} T^2, \quad a(T) = 4.778 + 5.50894 \times 10^{-5} T + 4.39154 \times 10^{-8} T^2,$$

$$a(T) = 4.880 + 5.6885 \times 10^{-5} T + 4.54657 \times 10^{-8} T^2 \quad \text{et} \quad a(T) = 4.915 + 6.2031 \times 10^{-5} T + 4.86187 \times 10^{-8} T^2.$$

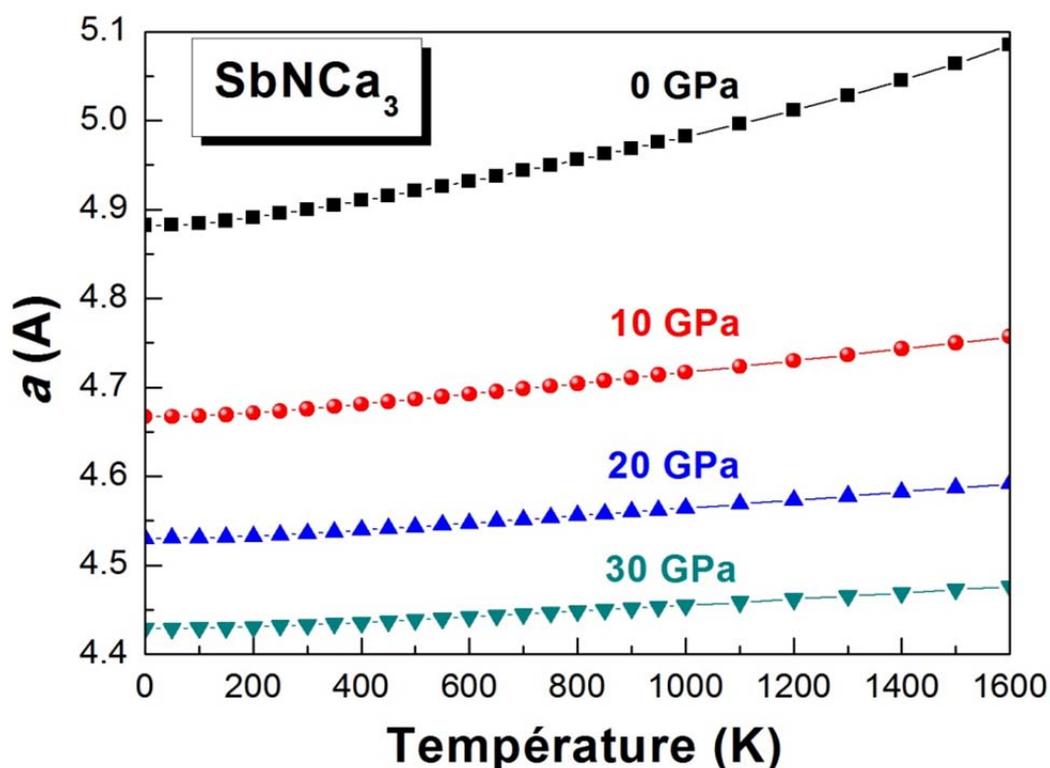
A 300 K et pour  $P = 0$  GPa, le paramètre de réseau prend les valeurs 4.7537 Å, 4.7976 Å, 4.9000 Å et 4.9371 Å, respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Ces valeurs s'accordent avec les résultats expérimentaux (Tableau 6.1).



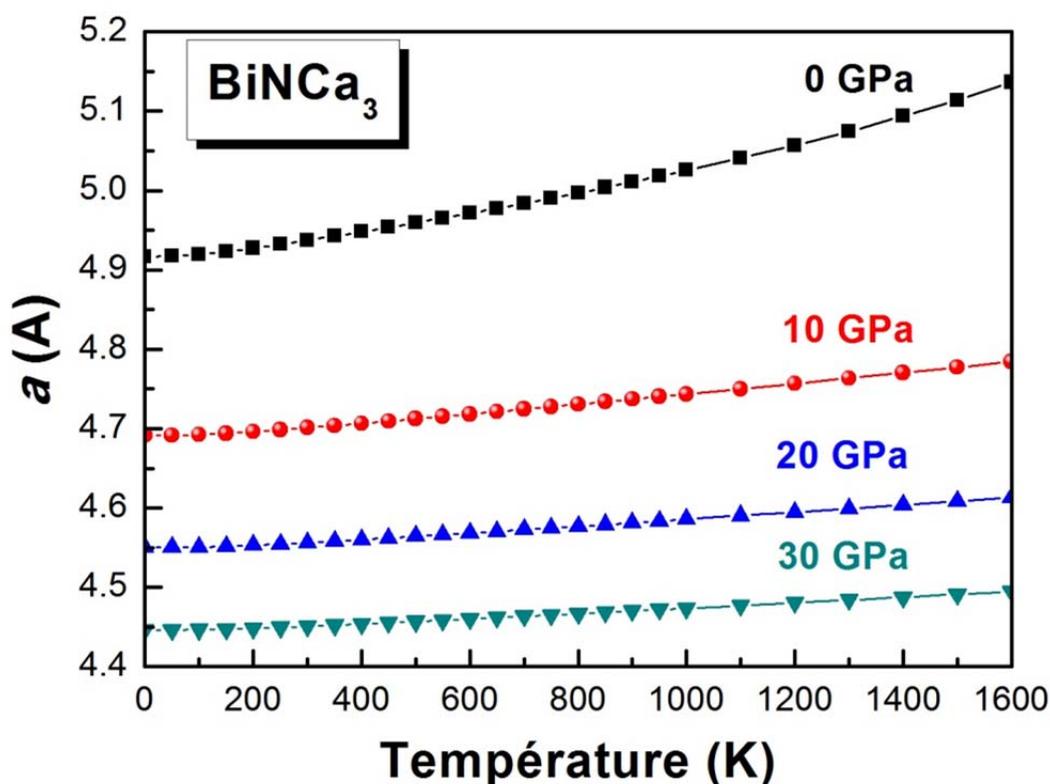
**Figure 6.50:** Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour  $\text{PNCa}_3$ .



**Figure 6.51:** Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour  $\text{AsNCa}_3$ .



**Figure 6.52:** Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour  $\text{SbNCa}_3$ .



**Figure 6.53:** Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour différentes pressions, pour  $\text{BiNCa}_3$ .

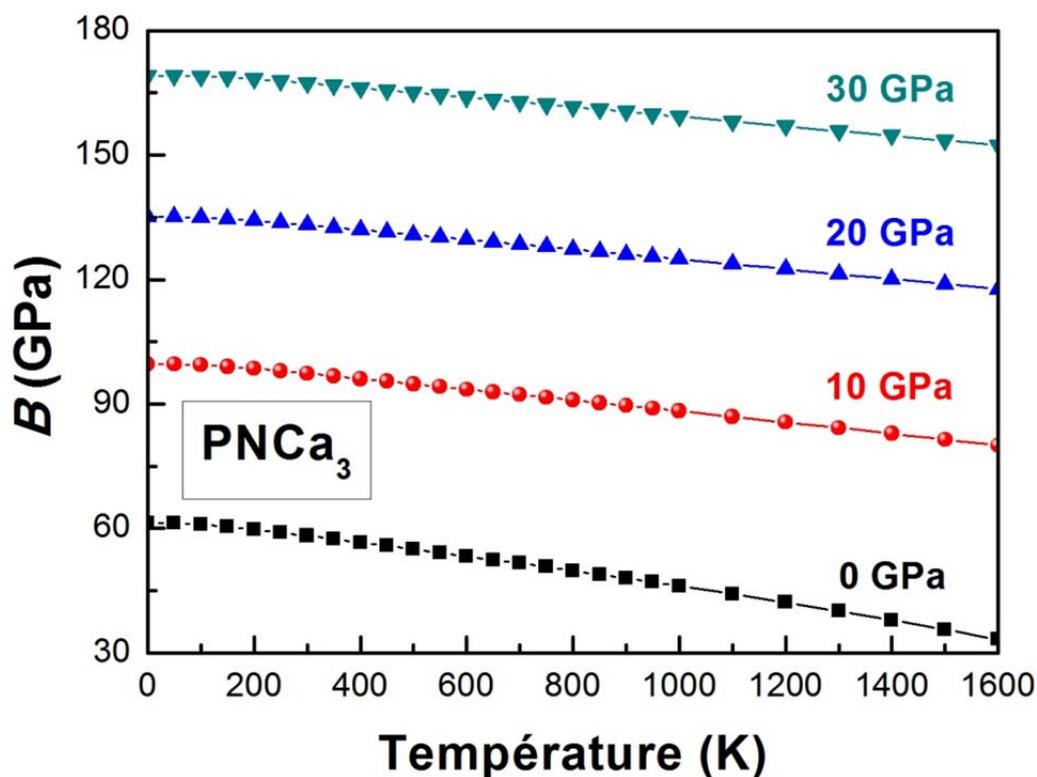
### 6.5.2 Module de compressibilité

L'effet de la température sur le module de compressibilité pour différentes pressions est illustré sur les figures 6.54, 6.55, 6.56 et 6.57. La première remarque que peut-on tirer de cette figure est que le module de compressibilité possède le même comportement sous température pour les quatre antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$ . Pour les différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa,  $B$  de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  est inversement proportionnel à la température ; la compressibilité de ces matériaux augmente avec l'augmentation de la température. A basse température (pour  $T < 150 \text{ K}$ ), le changement dans la valeur de  $B$  est très faible, par contre lorsque la température augmente, le changement devient important. Pour  $T \geq 150 \text{ K}$  et pour les différentes valeurs de pression, le module de compressibilité décroît linéairement avec l'augmentation de la température. Afin d'estimer le taux de décroissance de  $B$  en température, nous avons calculé son dérivées par rapport à la température dans la gamme entre 150 K et 1600 K, pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 6.14. Ce tableau montre une décroissance dans le taux de variation de  $B$  en fonction de  $T$  quand la pression augmente. A pression nulle,  $B$  décroît plus rapidement en température qu'à haute pression.

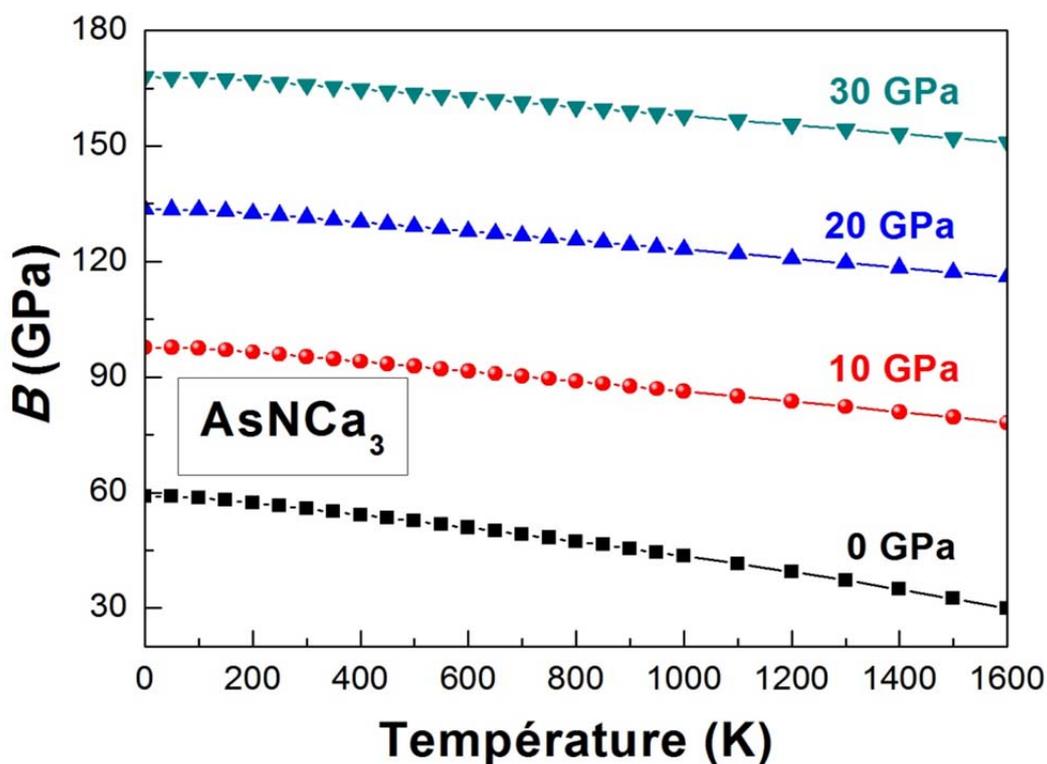
En outre, si l'on compare, les dérivées de  $B$  par rapport à la pression,  $dB/dP$ , à température constante (Tableau 6.2) et les dérivées de  $B$  par rapport à la température,  $dB/dT$ , à pression constante (Tableau 6.14), on peut conclure que l'influence de la pression sur  $B$  est plus importante comparée à celle de la température. Celui-ci est en relation direct avec le changement dans volume, résultant de l'application de la pression ou l'augmentation de la température. Les valeurs calculées pour le module de compressibilité à température ambiante (300 K) et pression nulle sont : 58.25, 55.77, 52.72 et 49.62 GPa, respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ .

**Tableau 6.14:** Premières dérivées par rapport à la température des modules de compressibilités ( $dB/dt$  en  $10^{-2} \text{ GPa} \cdot \text{K}^{-1}$ ) pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenues à partir de lissage des courbes  $B(T)$  pour  $T \geq 150 \text{ K}$  par une équation de type  $B(T) = aT + b$ .

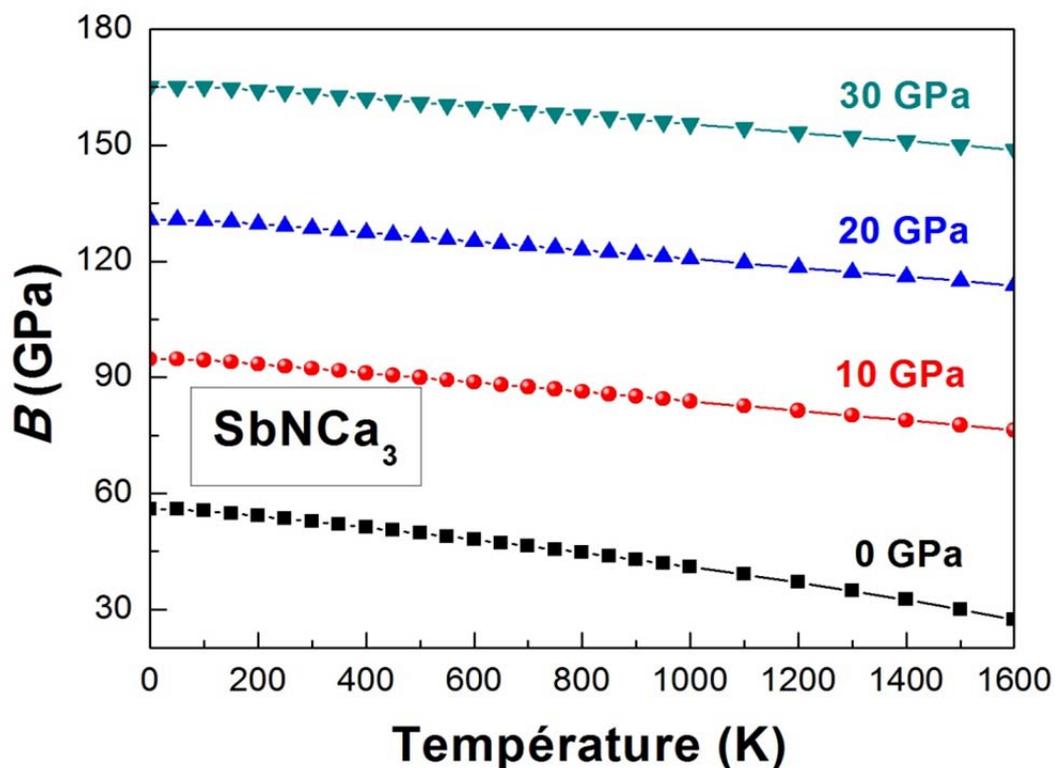
	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	-1.928	-1.33	-1.184	-1.145
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	-2.006	-1.316	-1.185	-1.151
<b>SbNCa<sub>3</sub></b>	-1.958	-1.228	-1.136	-1.102
<b>BiNCa<sub>3</sub></b>	-1.881	-1.211	-1.097	-1.085



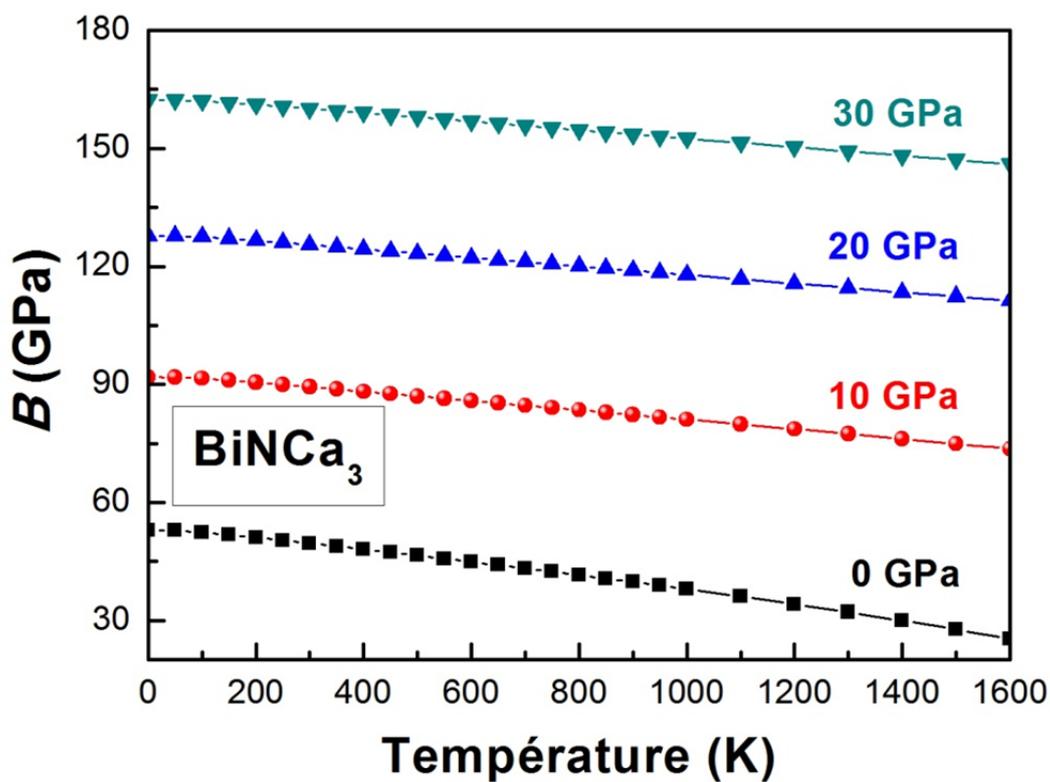
**Figure 6.54:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $\text{PNCa}_3$  en fonction de la température pour différentes pressions.



**Figure 6.55:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $\text{AsNCa}_3$  en fonction de la température pour différentes pressions.



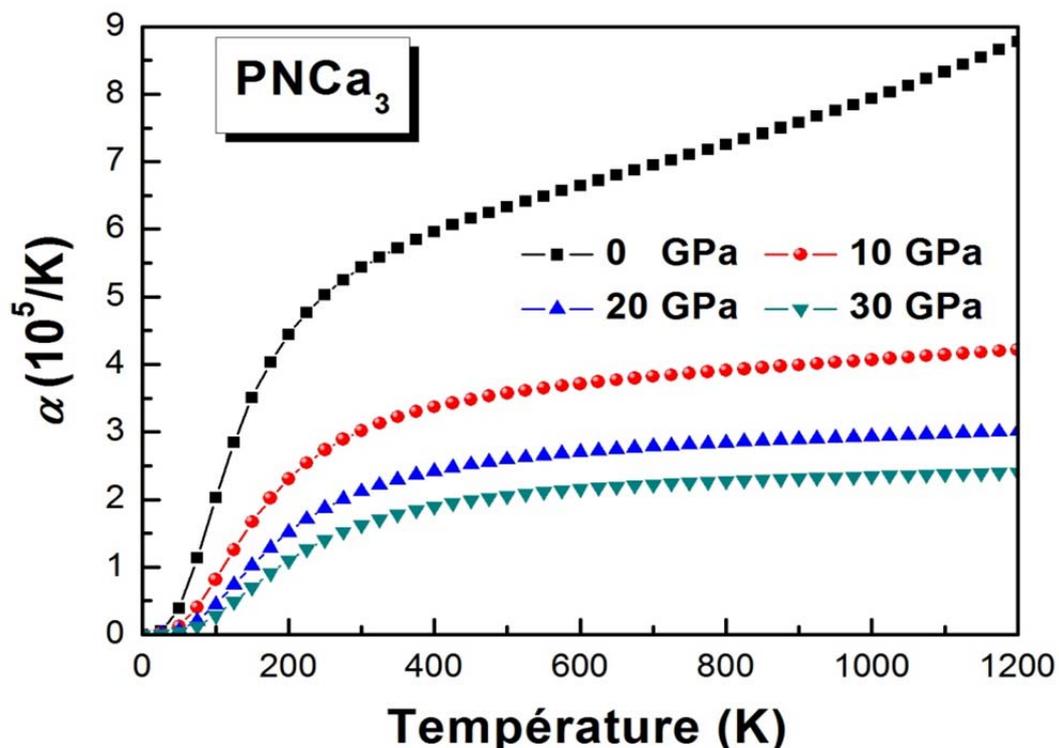
**Figure 6.56:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $\text{SbNCa}_3$  en fonction de la température pour différentes pressions.



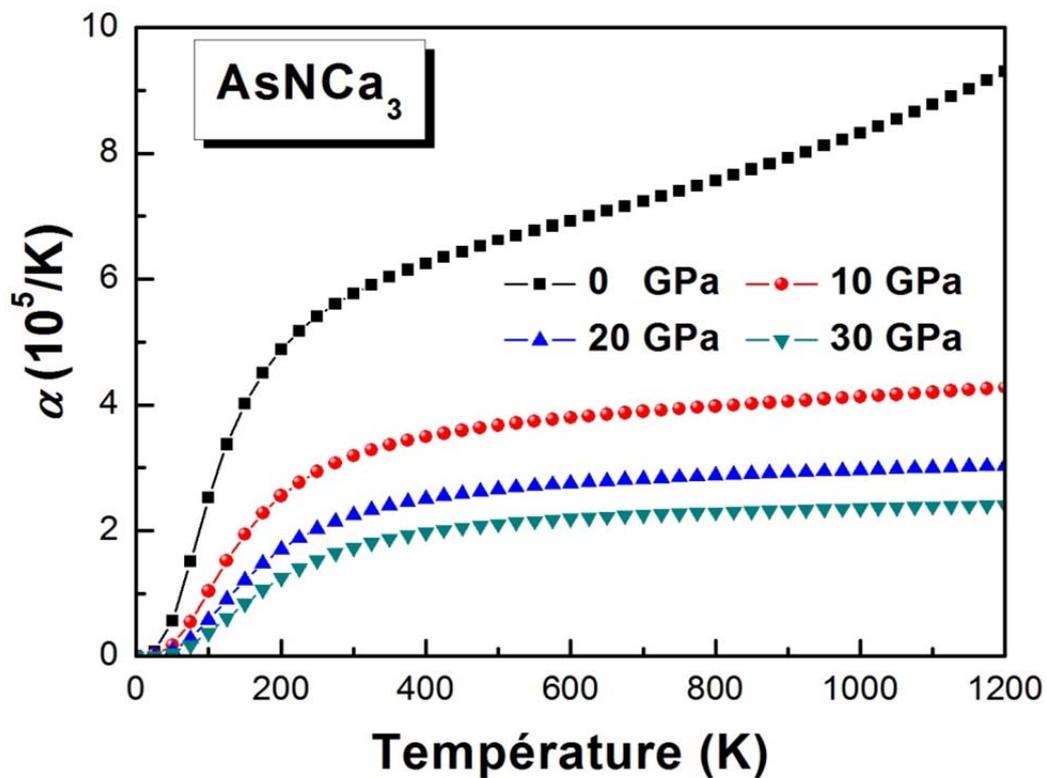
**Figure 6.57:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $\text{BiNCa}_3$  en fonction de la température pour différentes pressions.

### 6.5.3 Coefficient d'expansion thermique

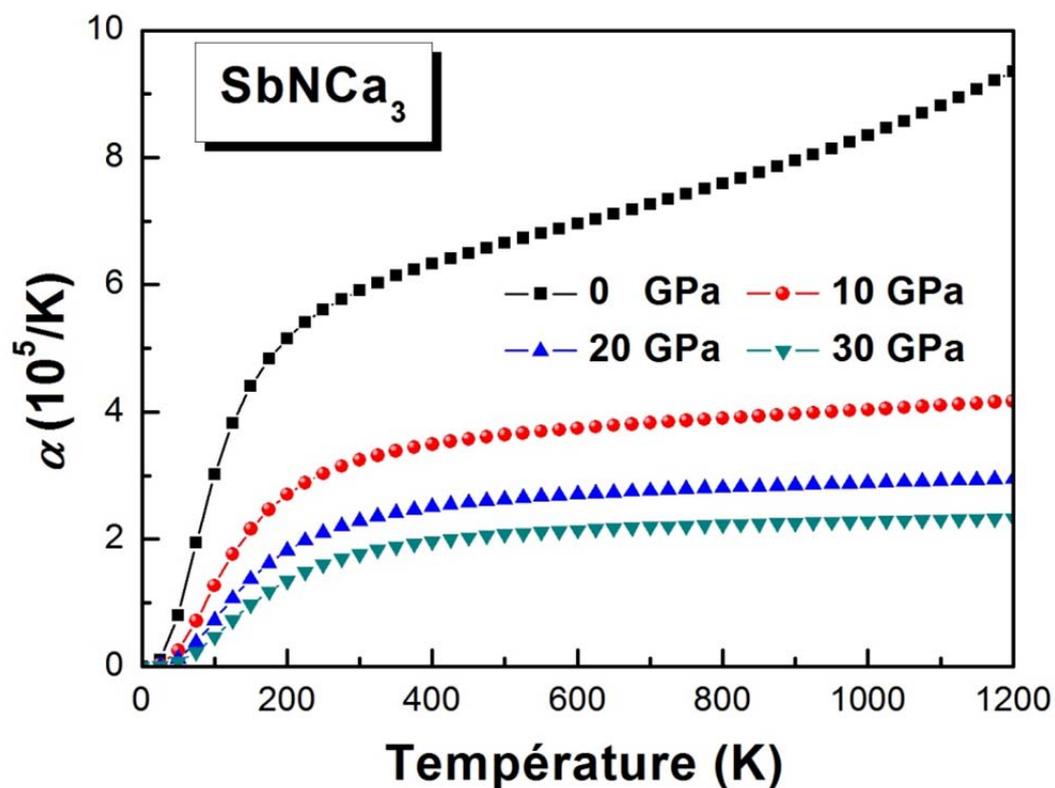
Les courbes des figures 6.58-6.61, représentent la dépendance en température et pression du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ . Les diagrammes  $\alpha(T)$  obtenus à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour les quatre antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$ , se ressemblent. A pression donnée, l'expansion thermique est directement proportionnelle à la température ;  $\alpha \propto T$ . Comme il a été trouvé dans le 1<sup>er</sup> chapitre pour les antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$ , à 0 GPa,  $\alpha$  augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température qu'à haute pression. L'augmentation de la pression produit une décroissance dans la vitesse de variation de l'expansion thermique en fonction de la température. A température donnée,  $\alpha$  décroît considérablement avec l'augmentation de la pression. À titre d'exemple pour le cas de  $\text{SbNCa}_3$ , à  $T = 400 \text{ K}$ , nous avons trouvé les valeurs suivantes pour  $\alpha$  :  $6.332 \times 10^5$ ,  $3.494 \times 10^5$ ,  $2.506 \times 10^5$  et  $1.970 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ , respectivement à 0, 10, 20 et à 30 GPa. Pour les différentes pressions considérées dans cette étude,  $\alpha$  est plus sensible au changement de température à basse température ( $T < 300 \text{ K}$ ). Quand  $T$  dépasse 300 K, l'allure des courbes  $\alpha(T)$  s'approche graduellement de la ligne droite, et à haute pression  $\alpha$  converge vers une valeur constante. A 300 K et 0 GPa,  $\alpha$  prend les valeurs  $5.434 \times 10^5$ ,  $5.766 \times 10^5$ ,  $5.912 \times 10^5$  et  $6.326 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ , respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . L'expansion thermique augmente en allant de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ , i.e. augmente avec l'augmentation du volume du matériau.



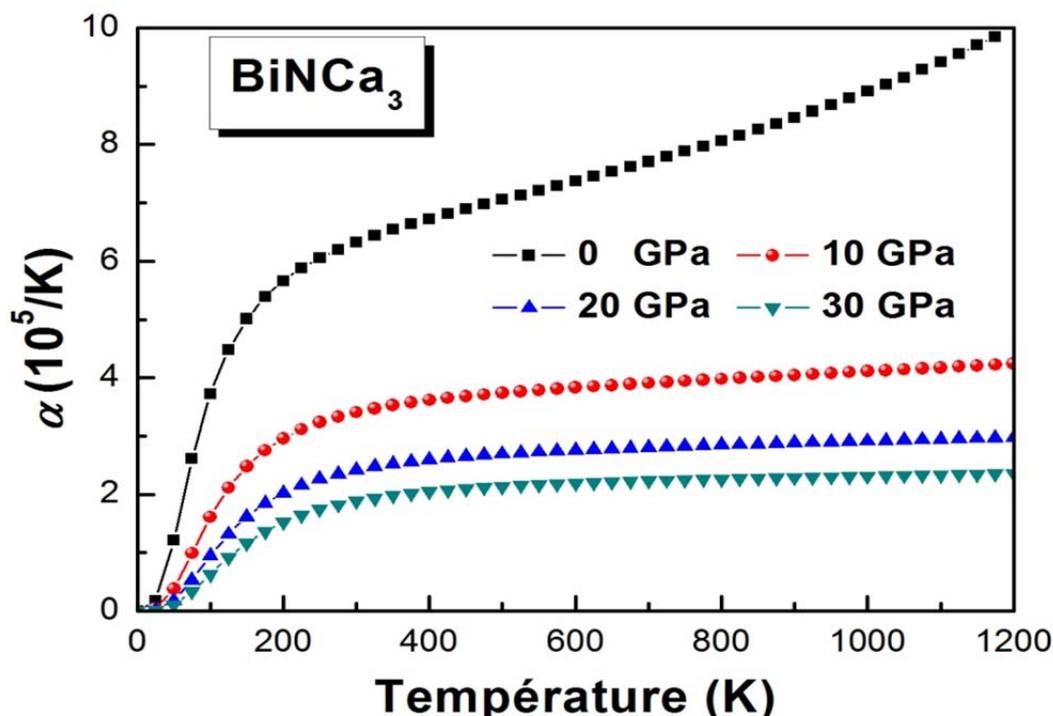
**Figure 6.58:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{PNCa}_3$  en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 6.59:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{AsNCa}_3$  en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 6.60:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{SbNCa}_3$  en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

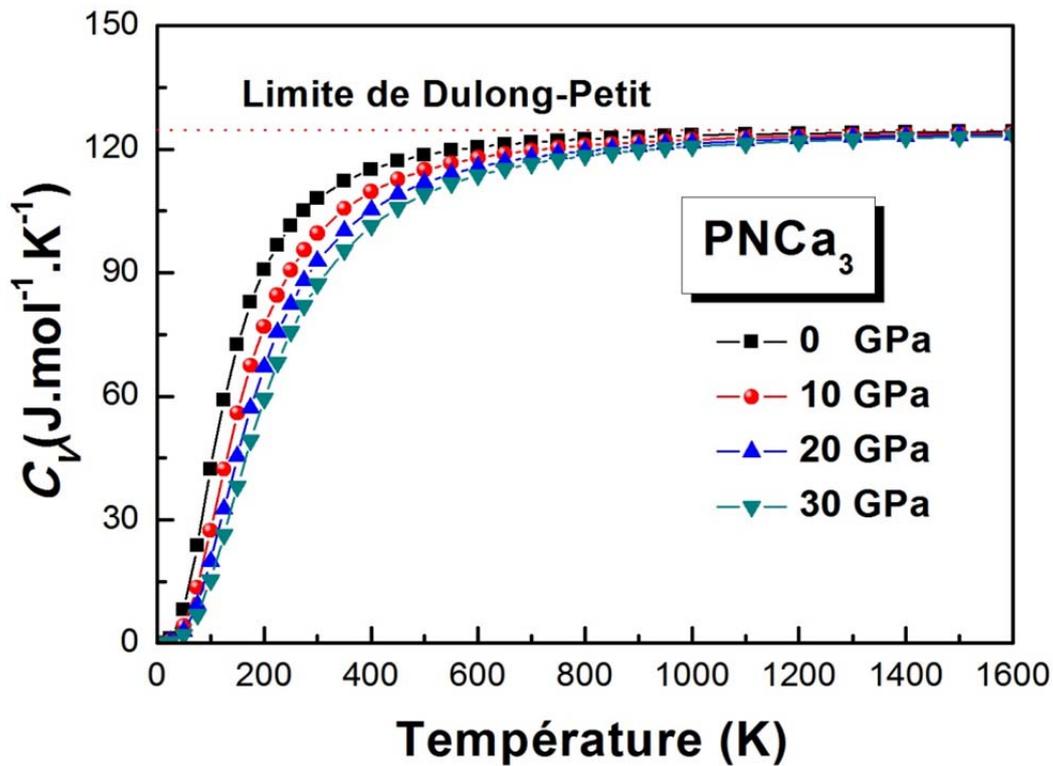


**Figure 6.61:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{BiNCa}_3$  en température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

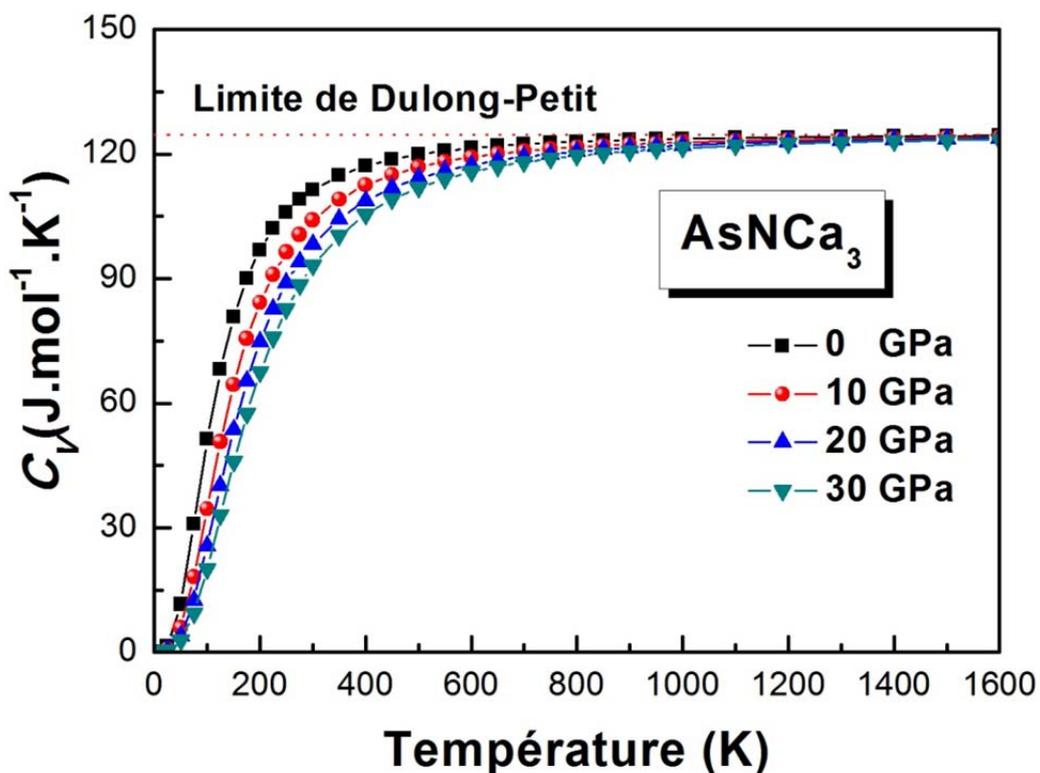
## 6.5.4 La capacité calorifique

### 6.5.4.1 La capacité calorifique à volume constant

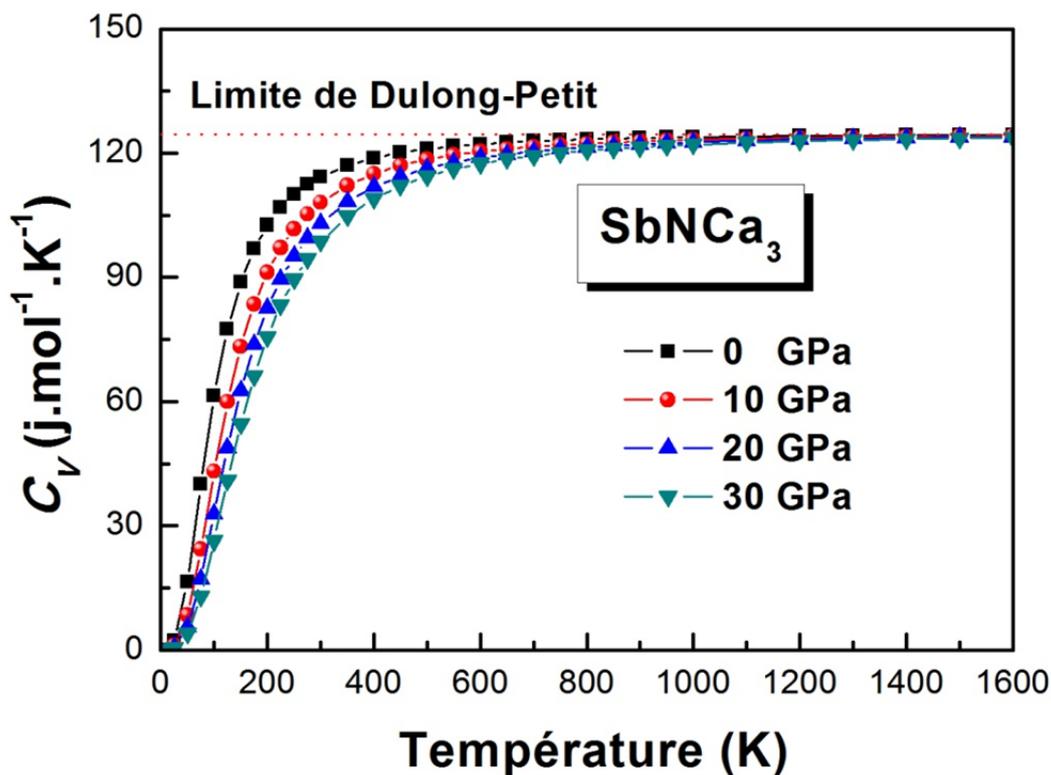
Les figures 6.62-6.65 schématisent l'évolution de la capacité calorifique  $C_V$  avec la température à 0, 10, 20 et 30 GPa. Le comportement de  $C_V$  sous température et pression affiché par les composés  $X^V\text{NCa}_3$  est pratiquement similaire à celui trouvé pour les trois antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$  étudiés dans le précédent chapitre. Comme l'on peut remarquer sur les figures 6.63-6.66, à basse température  $C_V$  augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température ; c'est la loi en  $T^3$  de  $C_V$ . Si l'on compare les courbes de  $C_V(T)$  obtenues à différentes pressions, on peut déduire que l'influence de la pression sur  $C_V$  est plus importante à basse température ( $T < 600 \text{ K}$ ). A haute température, l'effet de la pression sur la variation de  $C_V$  avec la température devient moins important et la capacité calorifique à volume constant calculée à chaque pression tend graduellement vers la limite de Dulong-Petit. A 1600 K,  $C_V$  ( $\text{PNCa}_3$ ) égale 124.29, 123.85, 123.50 et 123.18  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $C_V$  ( $\text{AsNCa}_3$ ) égale 124.39, 124.03, 123.74 et 123.48  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $C_V$  ( $\text{SbNCa}_3$ ) égale 124.47, 124.18, 123.95 et 123.73; et  $C_V$  ( $\text{BiNCa}_3$ ) égale 124.55, 124.32, 124.14 et 123.98  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectivement à 0, 10, 20 et 30 GPa. A la température ambiante (300 K) et pression nulle,  $C_V$  égale 107.95, 111.37, 114.34 et 117.06  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ .



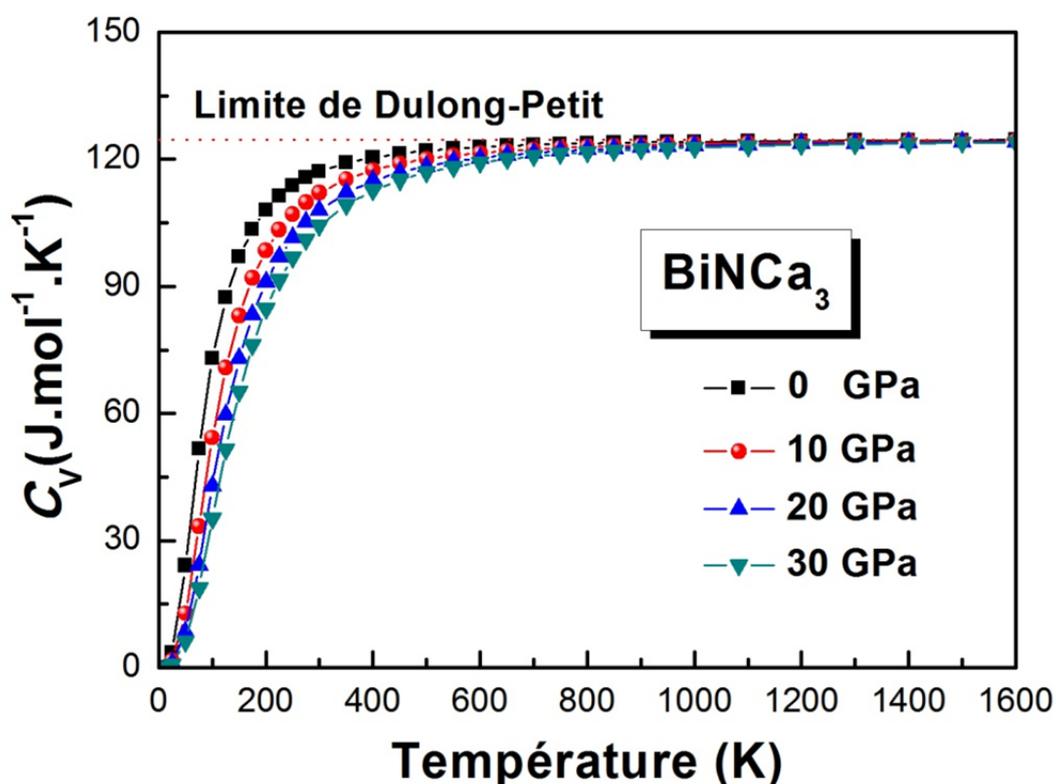
**Figure 6.62:** *Changement de la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{PNCa}_3$ .*



**Figure 6.63:** *Changement de la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{AsNCa}_3$ .*



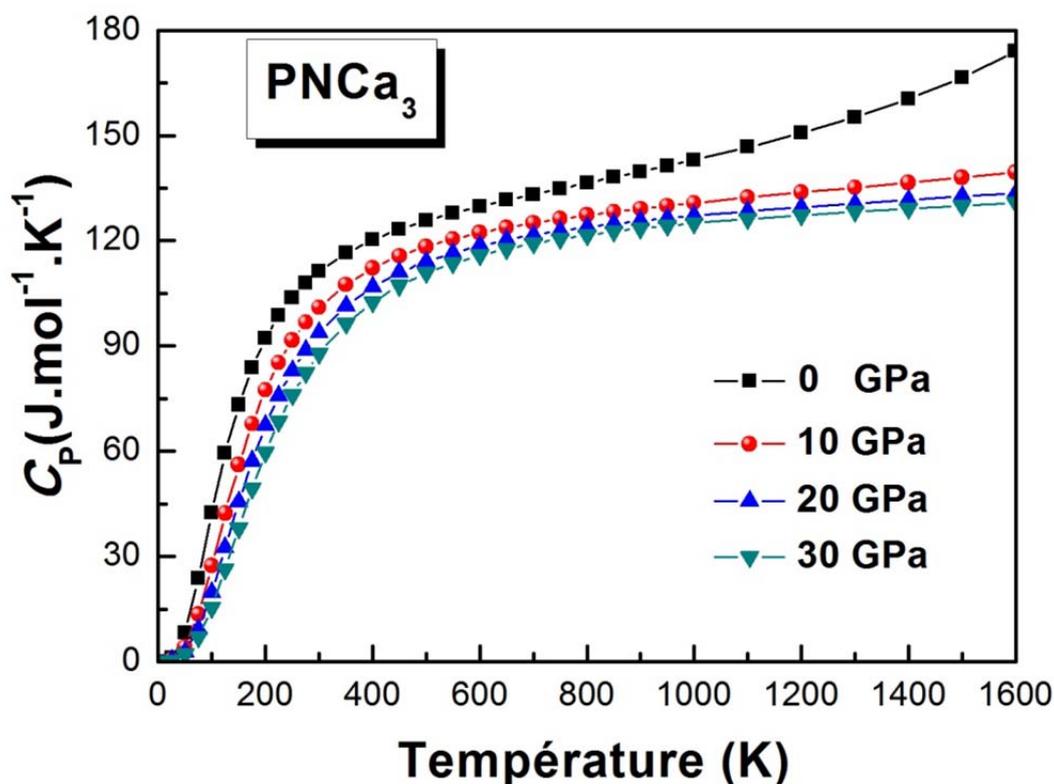
**Figure 6.64:** *Changement de la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{SbNCa}_3$ .*



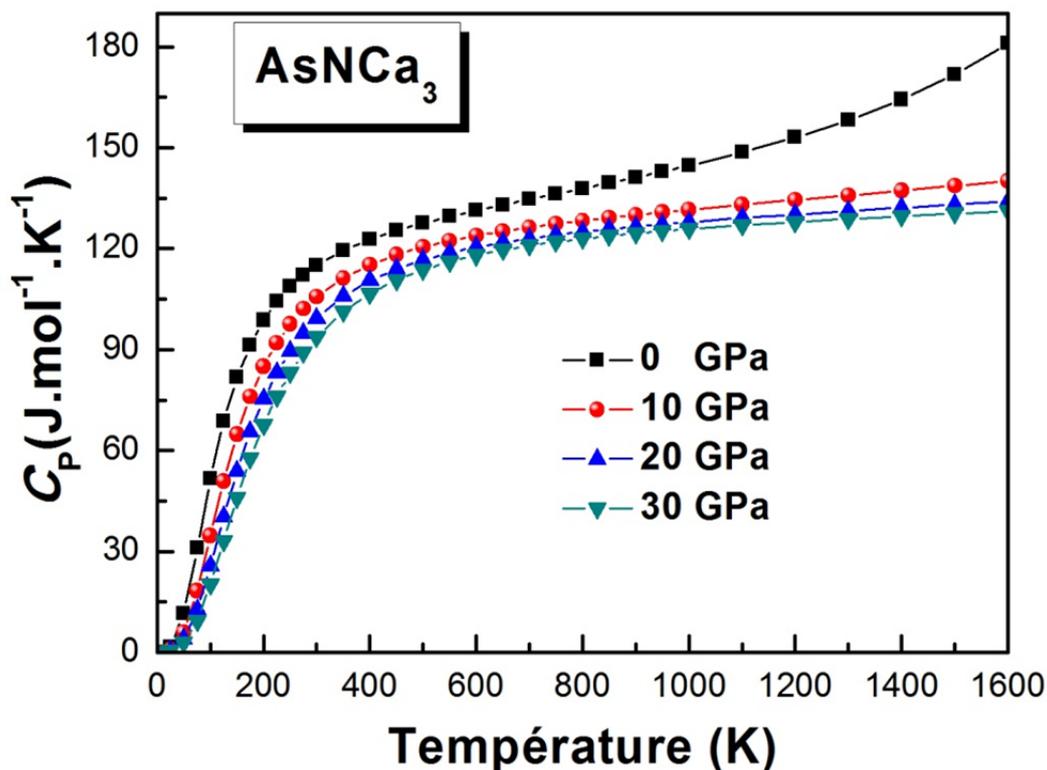
**Figure 6.65:** *Changement de la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{BiNCa}_3$ .*

## 6.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante

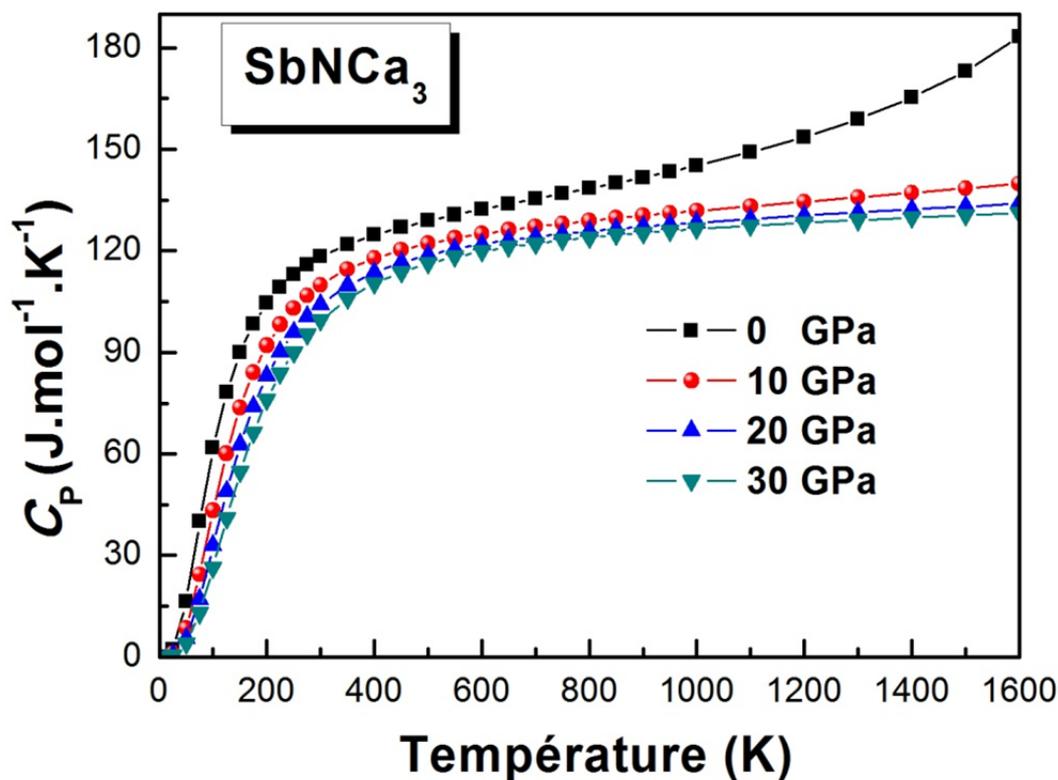
Sur les figures 6.66, 6.67, 6.68 et 6.69, nous montrons la variation de la capacité calorifique  $C_P$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa. Comme le montre la figure, les diagrammes obtenus pour les matériaux  $X^V\text{NCa}_3$  ressemblent en général à ceux obtenus pour les matériaux  $X^{IV}\text{NCa}_3$ . A basse température,  $C_P$  varie de la même manière que  $C_V$  et augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température, tandis qu'à haute température, le comportement de  $C_P$  sous température diffère de celui de  $C_V$ ;  $C_P$  augmente graduellement avec la température contrairement à  $C_V$  qui converge vers une valeur constante (limite de Dulong-Petit). L'effet de la pression sur le taux de changement de  $C_V$  en fonction de T est remarquable ; la sensibilité de  $C_V$  à la variation de T diminue avec l'augmentation la pression. A la température ambiante et à pression nulle, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour  $C_P$  : 111.29, 115.07, 118.25 et 121.37  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectivement pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Nous constatons l'augmentation de  $C_P$  dans le sens de l'augmentation du volume des antiperovskites  $X^V\text{NCa}_3$ , i.e. dans le sens ;  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3$ .



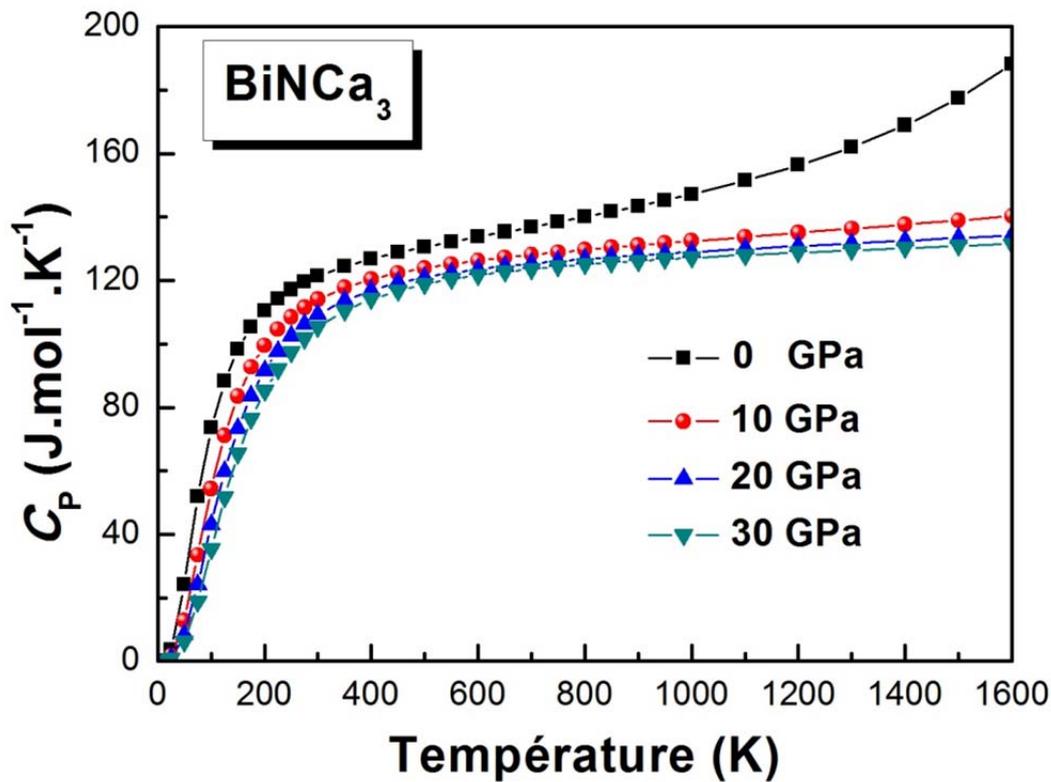
**Figure 6.66:** Changement de la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{PNCa}_3$ .



**Figure 6.67:** Changement de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{AsNCa}_3$ .



**Figure 6.68:** Changement de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{SbNCa}_3$ .



**Figure 6.69:** *Changement de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  en température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{BiNCa}_3$ .*

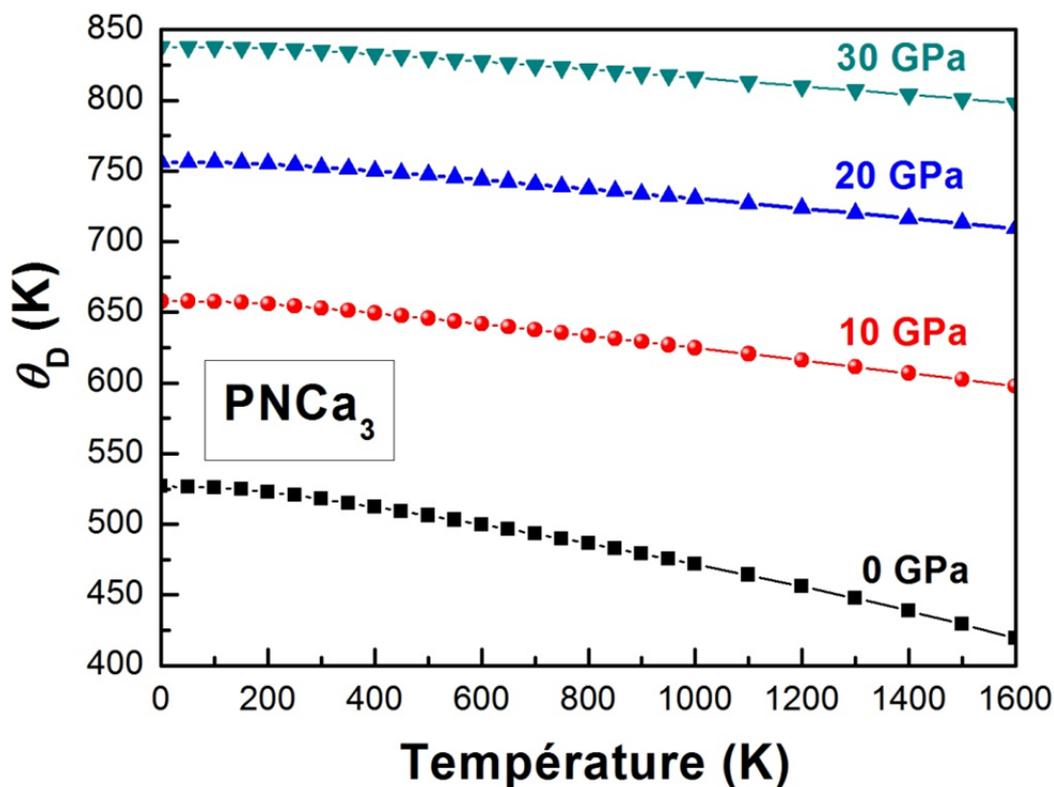
### 6.5.5 Température de Debye

La dépendance en température de  $\theta_D$  à différentes pressions est schématisée sur les figures 6.70, 6.71, 6.72 et 6.73. Les diagrammes  $\theta_D(T)$  obtenus à différentes pressions se ressemblent pour les quatre antipérovskites  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . La température de Debye est approximativement constante pour  $T < 100$  K. Quand la température augmente,  $\theta_D$  décroît linéairement pour chaque pression. Pour donner une estimation au taux de décroissance de  $\theta_D$  en température, nous avons ajusté les courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200$  K, obtenus à différentes valeurs de pression, à une équation linéaire de type  $\theta_D(T) = aT + b$ , avec  $a$  est la dérivée de  $\theta_D$  par rapport à la pression,  $d\theta_D/dT$  et  $b$  représente la valeur de  $\theta_D$  à  $T = 0$  K,  $b = \theta_D(0)$ . Les résultats obtenus pour  $d\theta_D/dT$  sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau 6.15). L'influence de la pression sur la vitesse de décroissance  $\theta_D$  en fonction de la température est important et peut être remarqué si l'on compare les diagrammes  $\theta_D(T)$  trouvés pour les différentes pressions. Comme on peut le voir clairement sur la figure 6.71-6.74 et le tableau 6.15, la pression affecte considérablement la variation de la température de Debye en température.

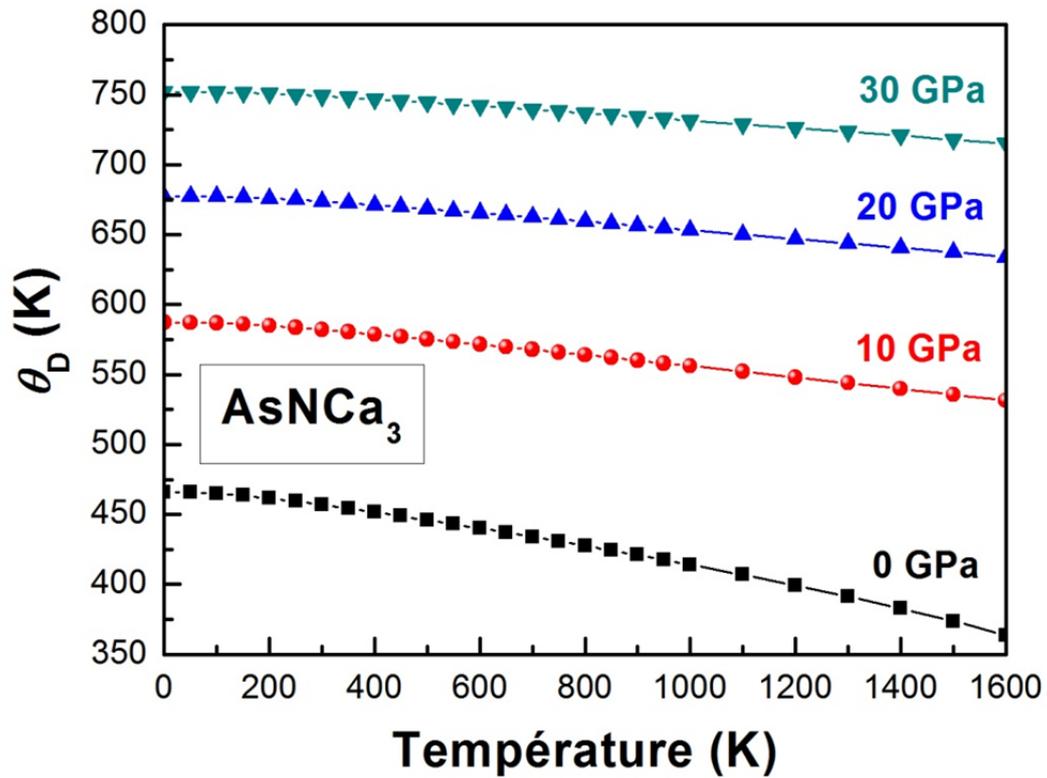
Les valeurs de la température de Debye calculées à 300 K à 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa et 30 GPa sont respectivement, 517.7, 652.9, 752.7 et 834.8 K pour  $\text{PNCa}_3$ ; 456.9, 582.1, 673.8 et 749 K pour  $\text{AsNCa}_3$ ; 399.2, 514.5, 598.3 et 666.7 K pour  $\text{SbNCa}_3$ ; et 340.1, 443.6, 517.9 et 578.3 K pour  $\text{BiNCa}_3$ . Il peut être remarqué que la température de Debye décroît dans le sens :  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3$ .

**Tableau 6.15:** Les dérivées par rapport à la température de la  $\theta_D$ ;  $d\theta_D/dt$  (en  $10^{-2}$ ) à 0, 10, 20 et 30 GPa pour  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ , obtenues à partir d'un lissage des courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200$  K par une équation de type  $\theta_D(T) = aT + b$ .

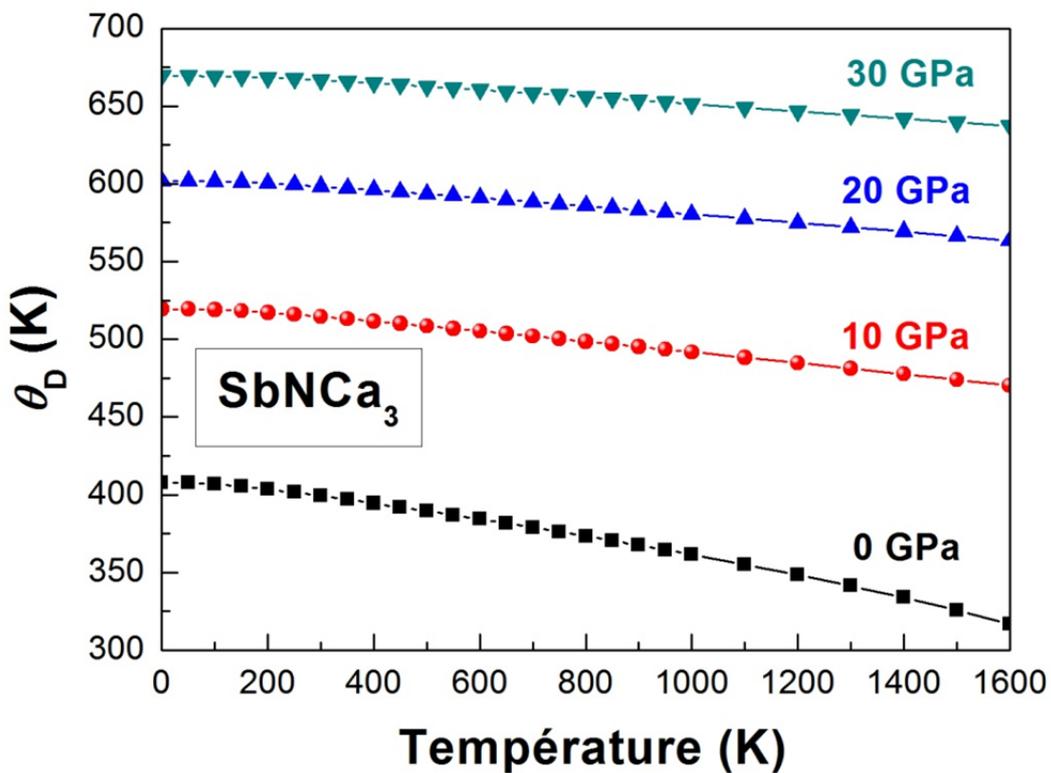
	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
$\text{PNCa}_3$	-7.277	-4.201	-3.301	-2.809
$\text{AsNCa}_3$	-6.84	-3.856	-3.03	-2.575
$\text{SbNCa}_3$	-6.042	-3.366	-2.645	-2.239
$\text{BiNCa}_3$	-5.515	-2.953	-2.323	-1.976



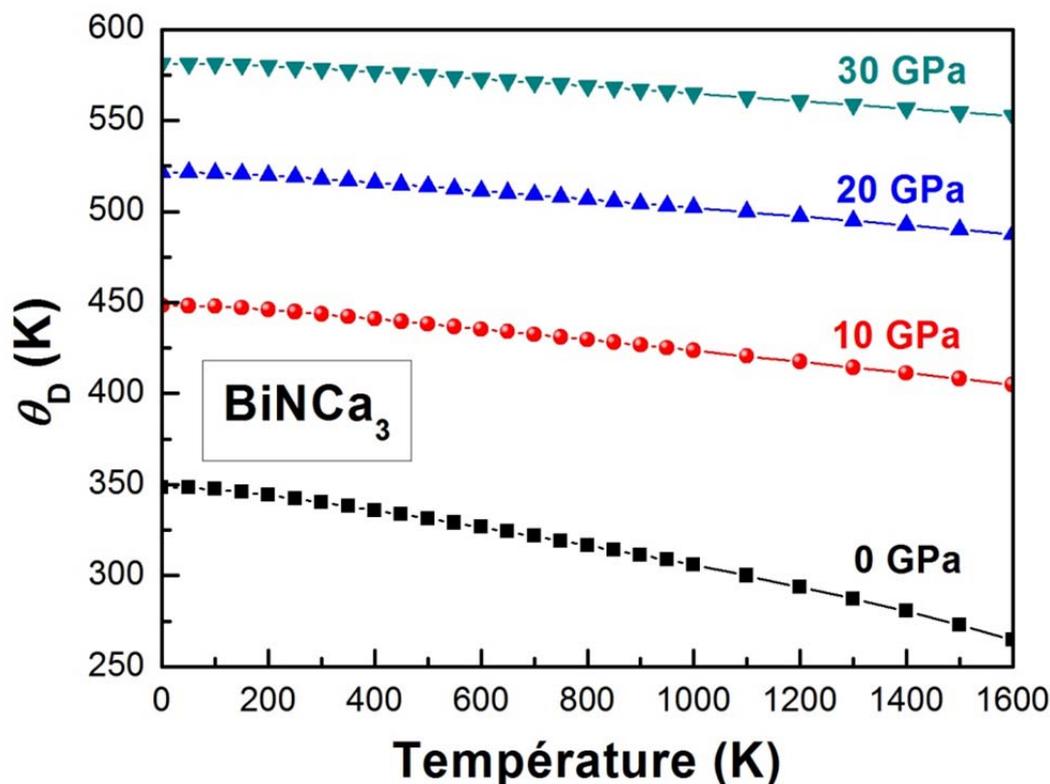
**Figure 6.70:** Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{PNCa}_3$ .



**Figure 6.71:** Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{AsNCa}_3$ .



**Figure 6.72:** Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{SbNCa}_3$ .



**Figure 6.73:** Variation de la température de Debye en température calculée à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{BiNCa}_3$ .

## 6.6 Conclusion

Le présent chapitre a été consacré pour analyser les résultats obtenus de nos calculs *ab initio*, effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approches des pseudopotentiels plus les ondes planes, des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamique des composés  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  en structure cubiques simple antipérovskite. L'ensemble des majors résultats extraits de notre étude on les résume dans les points suivants :

- (i) Les paramètres structuraux optimisés utilisant tous deux GGA et LDA sont en bon accord avec ceux mesurés expérimentalement pour ces quatre antipérovskites à base d'azote. Ainsi, en général, nos résultats concernant les paramètres structuraux s'accordent parfaitement avec les études théoriques précédentes.
- (ii) Le calcul de la structure électronique montre que ces quatre systèmes possèdent un comportement isolant pour les cas de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  et un comportement semi-conducteur pour  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ .

- (iii) Dans notre étude nous avons montré que l'application de la pression sur ces matériaux provoque une fermeture de la bande interdite ; la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la pression pour les quatre antipérovskites. Ainsi, La pression peut produire la métallisation de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  ; une transition isolant/semiconducteur→métal apparaît à haute pression.
- (iv) L'étude des propriétés de liaison a montré que ces matériaux sont caractérisés par une mixture de liaison covalente-ionique.
- (v) Les propriétés élastiques de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  ont été examinées en phase monocristalline ainsi qu'en phase polycristalline. Notre étude a montré que la rigidité décroît quand on passe de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ . Les quatre systèmes sont caractérisés par une légère anisotropie élastique et cette anisotropie augmente dans le sens ;  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3$ .
- (vi) En analysant les rapports  $B/G$  et basant sur la proposition de Pugh, on a montré que les quatre antipérovskites peuvent être classés comme matériaux fragiles.
- (vii) L'étude de l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques des quatre antipérovskites a montré la stabilité mécanique de la structure cubique  $Pm-3m$  pour les quatre systèmes étudiés au cours de la fenêtre de pression considérée [0 ; 40 GPa].
- (viii) L'étude des propriétés thermodynamiques effectuée en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye a révélé un comportement thermodynamique sous pression et sous température, en générale, similaire pour l'ensemble des antipérovskites  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  ;
- (ix) Le paramètre de réseau augmente considérablement avec la température pour les différentes pressions considérées. Il se trouve que l'augmentation de la pression influe significativement sur l'évolution du paramètre de réseau en fonction de la température.
- (x) A basses températures ( $T < 200 \text{ K}$ ), nous avons montré un comportement entièrement identique sous température et pression pour le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ . A une pression donnée, les trois paramètres  $\alpha$ ,  $C_P$  et  $C_V$  augmentent en  $T^3$ .
- (xi) A hautes températures et pour une pression donnée, nos calculs ont montré que la capacité calorifique  $C_V$  s'approche graduellement de la limite de Dulong-Petit ( $\approx 3nR$ ).

- (xii) On a montré que pour des basses températures ( $T < 200 \text{ K}$ ), la température de Debye est constante, tandis que pour des températures élevées ( $T > 200 \text{ K}$ )  $\theta_D$  décroisse quasi linéairement en fonction de la température.
- (xiii) Un comportement sous pression et température identique à celui de la température de Debye a été enregistré pour le module de compressibilité  $B$  des quatre composés  $X^V\text{NCa}_3$ ; pour les différentes pressions considérées,  $B$  est constant pour des températures  $T < 200 \text{ K}$ , mais pour  $T > 200 \text{ K}$  le module de compressibilité décroît quasi-linéairement avec la température ( $B$  vérifié la relation  $B \propto 1/V$ ).

**Bibliographies**

- [1] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Goldstone, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 426.
- [2] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 415.
- [3] D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 4008.
- [4] P.R. Vansant, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, and J. L. Martins, *Phys. Stat. sol. (b)* 198, 87 (1996).
- [5] P.R. Vansant, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7615.
- [6] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, A. H. Reshak, M. Rabah, B. Benneker, A. Mellouki, *Computational Materials Science* 47 (2010) 869
- [7] Y. Sun, Xing-Qiu Chen, S. Yunoki, D. Li, and Y. Li, *Phy. Rev. Lett* 105 (2010) 216406.
- [8] B.V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* 44 (2003) 885.
- [9] Charles Kittel, *Physique de l'état solide Cours et problèmes*, 7<sup>e</sup> édition (Dunod, Paris, 1998)
- [10] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [11] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [12] Voigt W. *Lehrburch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; 1928.
- [13] Reuss A, *Angew Z. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [14] Hill R. *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [15] Hill R. *J. Mech. Phys. Solids* 11 (1963) 357.
- [16] Hill R. *Proc. Phys. Soc. London* 65 (1952) 396.
- [17] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.

---

# CHAPITRE 7

*Étude des propriétés de  $\text{PNCa}_3$   
et  $\text{AsNCa}_3$  en structure  
orthorhombique*

---

---

# CHAPITRE 7

## Étude des propriétés de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en structure orthorhombique

---

### SOMMAIRE

---

7.1	Introduction	261
7.2	Propriétés structurales de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en phase orthorhombique	261
7.2.1	Structure orthorhombique ( $Pbnm$ , #62)	261
7.2.2	Calcul de la géométrie d'équilibre à 0 GPa et 0 K	263
7.2.3	Equation d'états et stabilité structurale	264
7.2.4	Effet de la pression sur les paramètres structuraux	266
7.3	Propriétés électroniques	269
7.3.1	Propriétés électroniques à 0 GPa	269
7.3.1.1	Structure de bandes électroniques	269
7.3.1.2	Densité d'états électroniques	272
7.3.1.3	Analyse des liaisons chimiques	273
7.3.1.3.1	Analyse de population de Mulliken	273
7.3.1.3.2	Densité de charges électroniques	275
7.3.2	Effet de la pression sur les propriétés électroniques	276
7.3.2.1	Structure de bande sous pression	276
7.3.2.2	Liaisons interatomiques sous pression	279
7.3.2.2.1	Analyse de population de Mulliken	279
7.3.2.2.2	Densité de charge à 40 GPa	280
7.4	Propriétés élastiques	281
7.4.1	Propriétés élastiques de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en état monocristallin	281
7.4.1.1	Constantes élastiques anisotropes, $C_{ij}$	281
7.4.1.2	Quantification de l'anisotropie élastique	282
7.4.1.3	Stabilité mécanique de la structure orthorhombique	283
7.4.1.4	Vitesses d'ondes élastiques anisotropes	283
7.4.1.5	Compressibilités linéaires pour la structure orthorhombique	284
7.4.2	Propriétés élastiques de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en état polycristallin	286
7.4.2.1	Modules d'élasticité isotropes	286
7.4.2.2	Vitesses d'ondes élastiques isotropes et température de Debye	288
7.5	Etude des propriétés thermodynamique	289
7.5.1	Le volume en fonction de la température	289
7.5.2	Module de compressibilité	290
7.5.3	Coefficient d'expansion thermique	292
7.5.4	La capacité calorifique	294
7.5.4.1	La capacité calorifique à volume constant	294
7.5.4.2	La capacité calorifique à pression constante	295
7.5.5	Température de Debye	297
7.6	Conclusion	298
	Bibliographies	300

---



## 7.1 Introduction

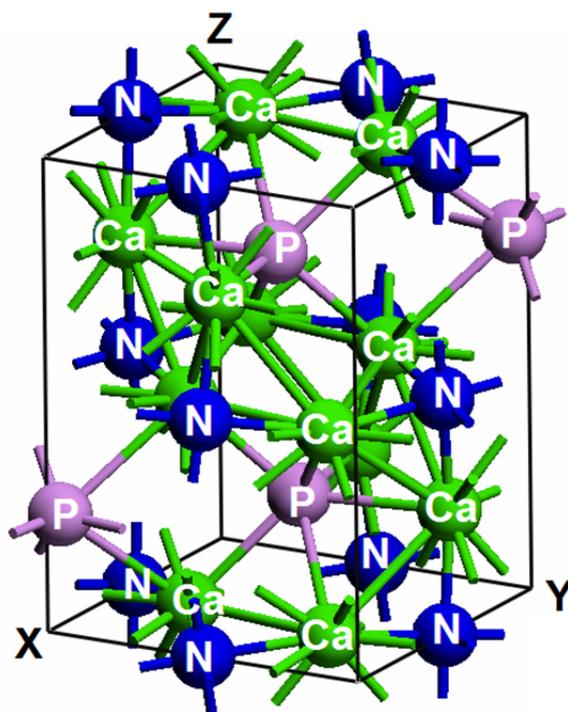
Au cours du précédent chapitre, nous avons analysé les résultats de nos calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamique de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  en structure antipérovskite cubique simple. En effet, contrairement à  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  qui sont stables sous conditions normale de pression et de température dans la structure antipérovskites cubique simple, les deux composés  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , comme ont montré Chern et *al* [1,2], adoptent la structure antipérovskite orthorhombique (groupe d'espace  $Pbnm$ , #62). Cette dernière est distordue de la structure antipérovskite cubique ( $Pm-3m$ ) en raison de la petite taille des atomes pnictogènes P et As [1]. Chern et ces collègues ont annoncé qu'un changement de phase de la structure orthorhombique vers la structure cubique se produit pour les deux antipérovskites  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sous l'effet de la température respectivement à 1070 K et 1025K. L'étude théorique par voie *ab-initio* de ces deux composés en structure orthorhombique a été rapporté par Vasant et ces collègues [3-5]. En étudiant la stabilité structurale de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sous l'effet de la pression, Vasant et son groupe ont montré que la structure orthorhombique pour  $\text{AsNCa}_3$  est stable jusqu'à 200 GPa. De même pour  $\text{PNCa}_3$ , aucun changement de phase sous pression de la structure orthorhombique vers la structure cubique simple n'a été constaté. Vasant et *al*, ont étudié aussi l'effet de la pression sur la bande interdite du composé  $\text{AsNCa}_3$  dans la structure  $Pbnm$ , où ils ont montré que ce dernier subi une métallisation, transition isolant  $\rightarrow$  métal, à environ 60 GPa. D'autres propriétés de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  telles que les propriétés élastiques et les propriétés thermodynamiques n'ont pas été encore explorés. Ainsi, l'objectif fixé dans ce chapitre est d'explorer et d'analyser les résultats de nos calculs effectués dans le cadre de l'approximation GGA et LDA sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, les liaisons chimiques et les propriétés thermodynamiques de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique.

## 7.2 Propriétés structurales de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en phase orthorhombique

### 7.2.1 Structure orthorhombique ( $Pbnm$ , #62)

La structure antipérovskite orthorhombique (groupe d'espace  $Pbnm$ , numéro 62) est schématisée sur la figure 7.1. Cette structure est caractérisée par des paramètres de réseau  $a \neq b \neq c$  et des angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La structure  $Pbnm$  contient quatre molécules par maille élémentaire dont la formule chimique générale est  $X_4N_4Ca_{12}$ . La maille élémentaire qui est identique à la maille conventionnelle comporte au totale 20 atomes : quatre atomes

pnictogène P/As occupent les positions  $(0, y_{\text{P/As}}, 0.25)$ , quatre atomes d'azote N positionnent dans les sites  $(0.5, 0, 0)$ , et douze atomes de calcium adoptent les positions [Ca (1) occupent les positions  $(x_{\text{Ca}}, y_{\text{Ca}}, z_{\text{Ca}})$  et Ca (2) occupent les positions  $(x'_{\text{Ca}}, y'_{\text{Ca}}, 0.25)$ ]. Les différentes positions atomiques de la structure orthorhombique peuvent être exprimées en termes des petites fractions de coordonnées ;  $\Delta_1, \Delta_2, \delta, \gamma_1, \gamma_2, \lambda_1$ , et  $\lambda_2$ , comme montré sur le tableau 7.1.



**Figure 7.1:** Structure antipérovskite orthorhombique, groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  : #62.

**Tableau 7.1:** Structure orthorhombique (SG  $\text{Pbnm}$ , # 62), trouvée expérimentalement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  [2].

Atomes	Positions	
Ca (1)	$\pm\left(\frac{3}{4} - \Delta_1, \frac{1}{4} + \Delta_2, \delta\right)$	$\pm\left(\frac{3}{4} - \Delta_1, \frac{1}{4} + \Delta_2, \frac{1}{2} - \delta\right)$
	$\pm\left(\frac{3}{4} + \Delta_1, \frac{3}{4} + \Delta_2, \delta\right)$	$\pm\left(\frac{3}{4} + \Delta_1, \frac{3}{4} + \Delta_2, \frac{1}{2} - \delta\right)$
Ca (2)	$\pm\left(\gamma_1, \frac{1}{2} - \gamma_2, \frac{1}{4}\right)$	$\pm\left(\frac{1}{2} - \gamma_1, -\gamma_2, \frac{1}{4}\right)$
N	$(0.5, 0, 0)$	$(0.5, 0, 0.5)$
	$(0, 0.5, 0)$	$(0, 0.5, 0.5)$
P/As	$\pm\left(-\lambda_1, \lambda_2, \frac{1}{4}\right)$	$\pm\left(\frac{1}{2} - \lambda_1, \frac{1}{2} - \lambda_2, \frac{3}{4}\right)$

### 7.2.2 Calcul de la géométrie d'équilibre à 0 GPa et 0 K

En premier lieu, des opérations d'optimisation des géométries de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ont été effectuées en utilisant le code CASTEP afin de déterminer, à 0 GPa et 0 K, leurs paramètres structuraux d'équilibre, incluant les paramètres de réseau et les positions atomiques. Les résultats obtenus dans le cadre des deux approximations considérées dans la présente thèse, GGA et LDA, sont rassemblés dans le tableau 7.2. Les données expérimentales rapportées par Chern et *al.* [1,2] ainsi que les résultats théoriques obtenus par Vansant et *al.* [3-5] sont donnés aussi sur le tableau 7.2 pour la comparaison. Le tableau 7.2 révèle un excellent accord entre nos résultats obtenus des calculs GGA et LDA avec les valeurs expérimentales mesurées par Chern et son équipe. Nous calculons des écarts relatifs entre nos valeurs obtenus par GGA (LDA) et les valeurs mesurés par Chern et *al.* pour les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'ordre de 1.07 % (3.49 %), 1.24 % (1.29 %) et 0.14 % (2.38 %) respectivement dans le cas de  $\text{PNCa}_3$ , et de l'ordre de 0.28 % (2.29 %), 0.24 % (2.20 %) et 0.49 % (2.13 %) respectivement dans le cas de  $\text{AsNCa}_3$ . En outre, un accord parfait peut être constaté sur le tableau entre nos présents résultats et ceux des calculs précédents réalisés par Vansant et *al.*

**Tableau 7.2:** Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ( $\text{Pbnm}$ ), calculées avec GGA et LDA.

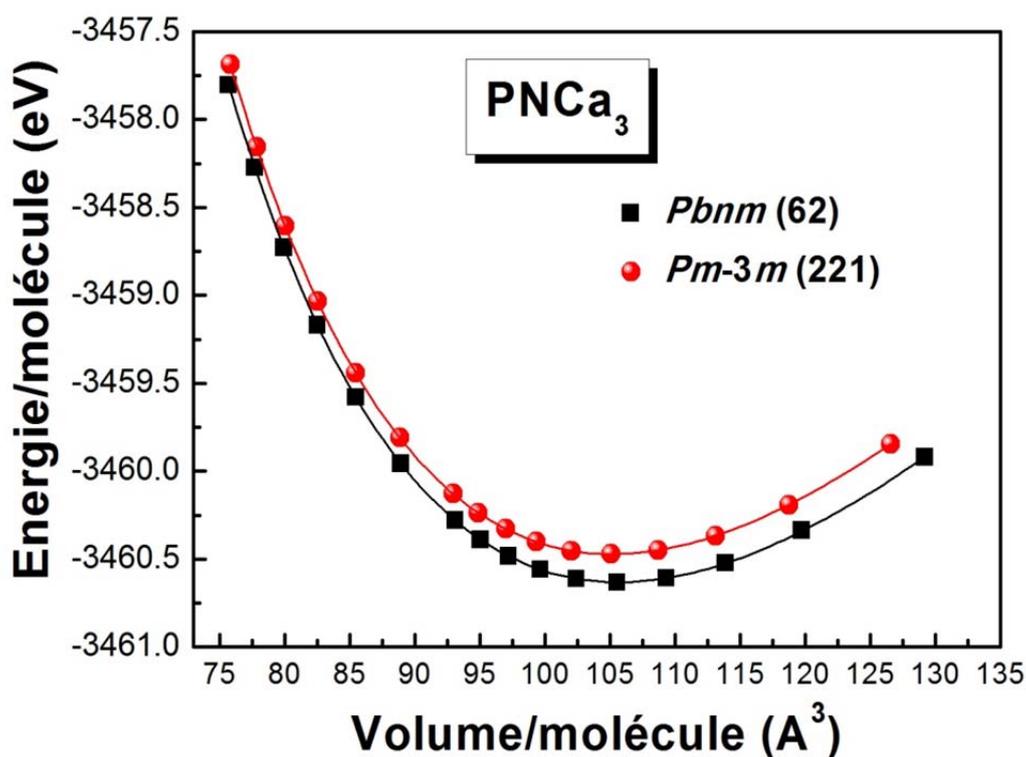
	$\text{PNCa}_3$				$\text{AsNCa}_3$			
	GGA	LDA	Exp. [1]	Théo. [4]	GGA	LDA	Exp.[2]	Théo. [4]
$a$ (Å)	6.637	6.475	6.709	6.707	6.735	6.562	6.716	6.720
$b$ (Å)	6.741	6.572	6.658	6.659	6.727	6.563	6.711	6.715
$c$ (Å)	9.438	9.227	9.452	9.451	9.567	9.317	9.520	9.526
$\Delta_1$ (Å)	0.0421	0.0418	-	0.0464	0.0349	0.0316	0.0329	0.0400
$\Delta_2$ (Å)	0.0416	0.0414	-	0.0459	0.0348	0.0315	0.0321	0.0400
$\delta$ (Å)	0.0362	0.0345	-	0.0396	0.0176	0.0193	0.0209	0.0265
$\gamma_1$ (Å)	0.0687	0.0652	-	0.0747	0.0340	0.0378	0.0399	0.0510
$\gamma_2$ (Å)	0.0203	0.0173	-	0.0220	0.0067	0.0051	0.0048	0.0100
$\lambda_1$ (Å)	0.0000	0.0000	-	0.0084	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032
$\lambda_2$ (Å)	0.0398	0.0390	-	0.0449	0.0105	0.0156	0.0170	0.0263

### 7.2.3 Equation d'états et stabilité structurale

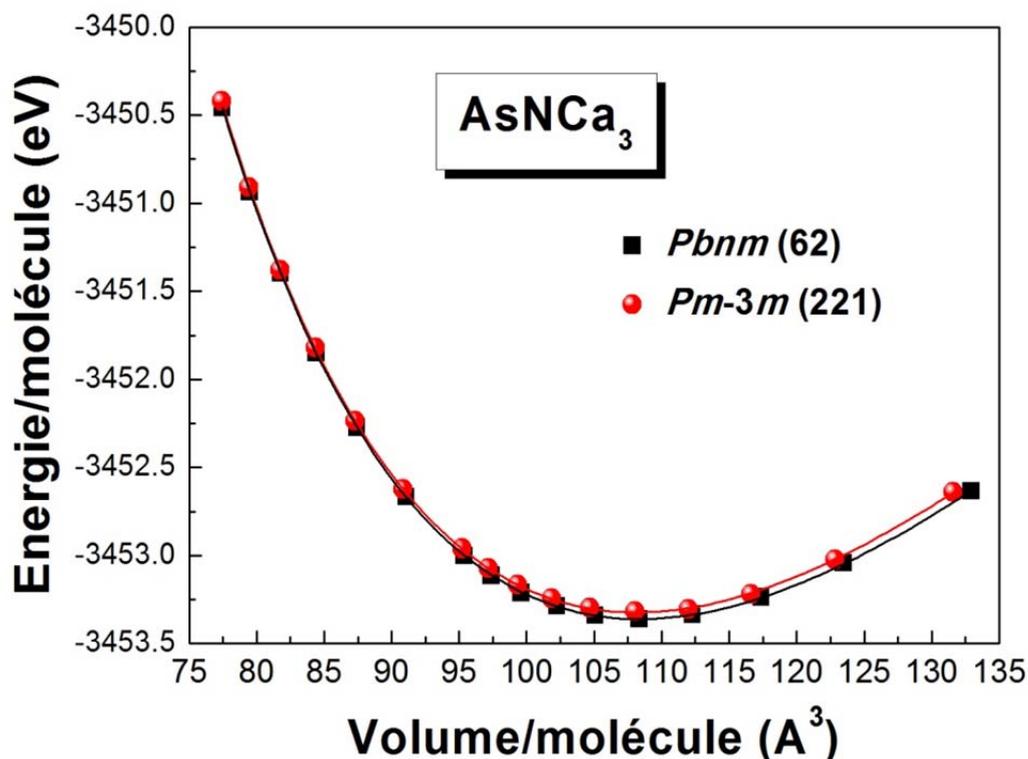
Les figures 7.2 et 7.3 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction de volume obtenue pour les deux phases cubique et orthorhombique dans l'approximation GGA respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ . Notons ici que pour chaque matériaux dans les deux phases, la cellule est compressée jusqu'à 40 GPa. Les courbes Energie-Volume  $E(V)$  obtenues pour les deux composés permettent de confirmer que la structure orthorhombique est la plus stable comparée à la structure cubique : au cours de la gamme considérée pour la pression [0 ; 40 GP], la structure orthorhombique reste toujours basse en énergie que la structure cubique, ce qui nous indique par conséquent que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sont thermodynamiquement plus stable en phase orthorhombique. Aucun changement de structure n'a été trouvé pour les deux systèmes dans l'intervalle considérée pour la pression. Le même résultat a été obtenu précédemment par Vansant et ces collègues [3-5]. En outre, pour le cas de  $\text{AsNCa}_3$ , il peut être remarqué que les deux phases, cubique et orthorhombique, possèdent des énergies relativement comparables ; les énergies des deux phases s'approchent considérablement quand la pression augmente, mais la structure orthorhombique reste toujours légèrement basse en énergie que la structure cubique. Les lignes apparaissant sur les deux figures 7.2 et 7.3 sont les résultats de l'ajustement des données énergie-volume à l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan (Equation (5.1), Chapitre 5) [6]. Les résultats du lissage des équations d'états  $E(V)$  de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $Pbnm$  par l'équation d'état de 3<sup>e</sup> ordre de Birch-Murnaghan ; volume d'équilibre par molécule, énergie totale d'équilibre par molécule, module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression sont donnés sur le tableau 7.3. Nous rapportons aussi sur ce tableau les valeurs des mêmes paramètres calculés dans l'approximation GGA pour la structure cubique (voir Chapitre 6) pour la comparaison. Sur le tableau 7.3, il peut être constaté que le module de compressibilité  $B_0$  de la phase cubique est légèrement supérieur à celui de la phase orthorhombique pour les deux antipérovskites. Celui-ci peut être attribué à la petite différence entre le volume d'équilibre par molécule des deux phases ;  $V_0(Pbnm) > V_0(Pm-3m)$  conduisant par conséquent à  $B_0(Pbnm) < B_0(Pm-3m)$  et ainsi  $B \propto 1/V$  reste toujours valable.

**Tableau 7.3:** Volume d'équilibre/molécule  $V_0$ , énergie totale/molécule  $E_{\text{tot}}$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ( $\text{Pbnm}$ , # 62), calculés dans l'approximation GGA par lissage des diagrammes  $E(V)$  moyennant l'EOS de Birch-Murnaghan.

		Volume/molécule $V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	Energie/molécule $E_{\text{tot}}$ (eV)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$ ( $\text{GPa}^{-1}$ )
$\text{PNCa}_3$	$\text{Pbnm}$ (62)	105.662	- 3460.632	61.31	4.044
	$\text{Pm-3m}$ (221)	105.160	- 3460.471	62.94	4.093
$\text{AsNCa}_3$	$\text{Pbnm}$ (62)	108.395	- 3453.361	59.59	4.129
	$\text{Pm-3m}$ (221)	108.148	- 3453.324	60.45	4.098



**Figure 7.2:** Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans les deux phases : orthorhombique et cubique pour le composé  $\text{PNCa}_3$ . Les courbes sont obtenues avec la GGA.



**Figure 7.3:** Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans les deux phases : orthorhombique et cubique pour le composé  $\text{AsNCa}_3$ . Les courbes sont obtenues avec la GGA.

#### 7.2.4 Effet de la pression sur les paramètres structuraux

Nous avons calculé la variation en fonction de la pression jusqu'à 40 GPa des paramètres de réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$ , et le volume de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $Pbnm$ . Les calculs effectués avec la GGA (LDA) ont montré qu'au cours de la gamme de pression considérée [0 ; 40 GPa],  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $V$  décroissent respectivement par 10.27 % (9.42 %), 11.91 % (10.91 %), 9.25 % (8.32 %) et 28.27 % (26.02 %) pour  $\text{PNCa}_3$  et diminuent respectivement par 10.62 % (9.41 %), 10.77 % (9.98 %), 10.36 % (9.39 %) et 28.521 % (26.11 %) pour  $\text{AsNCa}_3$ . Il apparaît à partir de ces données numériques que pour les deux composés, la direction [001] est moins compressible que les directions [100] et [010].  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sont plus compressibles suivant [010]. Ainsi,  $\text{AsNCa}_3$  est relativement plus compressible en volume que  $\text{PNCa}_3$ . Les figures 7.4, 7.5 et 7.6 montrent l'évolution des rapports  $a/a_0$ ,  $b/b_0$ ,  $c/c_0$ , et  $V/V_0$  avec la pression ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  et  $V_0$  sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K), calculée en utilisant la GGA. Pour donner une bonne estimation à la compressibilité de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  suivant les principaux axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  ainsi que la compressibilité en volume, nous avons calculé les compressibilités linéaires  $\beta_a$ ,  $\beta_b$  et  $\beta_c$  respectivement suivant les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ , et

les compressibilités volumiques  $\beta_V$ , à l'aide d'un lissage des courbes  $a/a_0(P)$ ,  $b/b_0(P)$ ,  $c/c_0(P)$  et  $V/V_0(P)$  à l'équations de troisième ordre suivante :

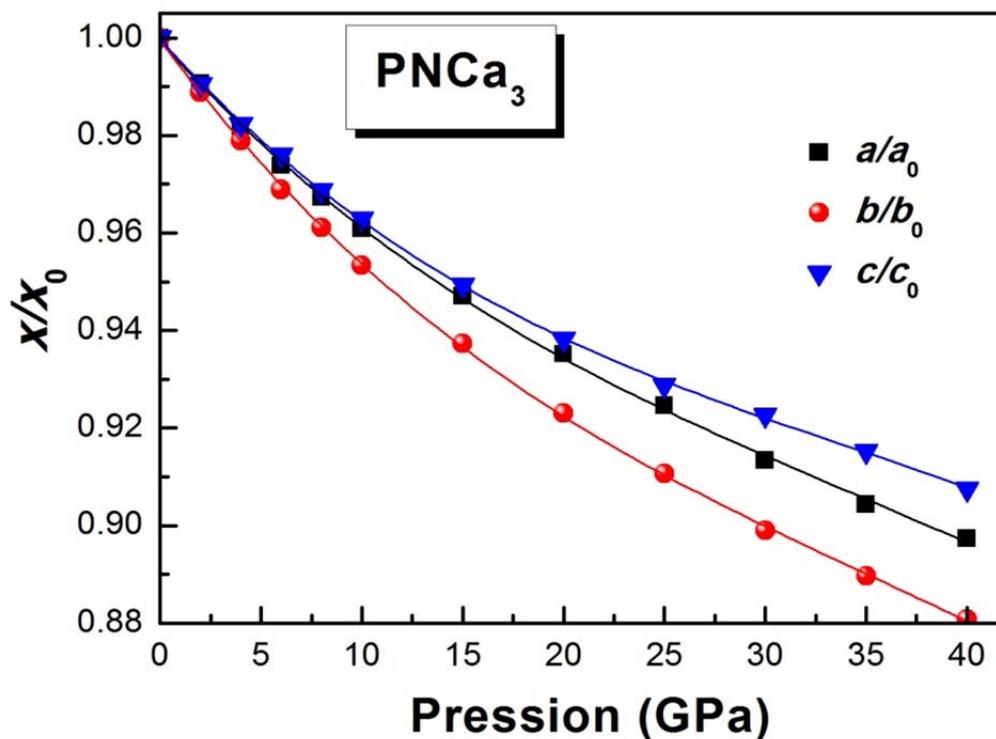
$$X(P)/X_0 = 1 + \beta_X P + \sum_{n=2}^3 K_n P^n \quad (7.1)$$

Les valeurs calculées pour  $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_c$  et  $\beta_V$  sont rapportés sur le tableau 7.4. Les modules de compressibilité linéaire (résistances à la compressibilité linéaire) pour les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  ;  $B_a$ ,  $B_b$  et  $B_c$  peuvent être calculés utilisant la relation  $B_i = 1/\beta_i$ . Le module de compressibilité  $B$  pour un cristal ayant la symétrie orthorhombique peut être évalué à partir des compressibilités linéaires ( $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_c$ ) via la relation  $B = 1/(\beta_a + \beta_b + \beta_c) = 1/\sum \beta_i$ , et il peut être ainsi évalué à partir de la compressibilité volumique via la relation  $B = 1/\beta_V$ . Les modules de compressibilités linéaires (axiales),  $B_a$ ,  $B_b$  et  $B_c$ , et les modules de compressibilité en volume, calculés pour PNCa<sub>3</sub> et AsNCa<sub>3</sub> en phase  $Pbnm$  dans la GGA et LDA sont regroupés dans le tableau 7.4. À partir de ce dernier, on constate que la rigidité axiale décroît dans le sens  $c \rightarrow a \rightarrow b$  ;  $B_c > B_a > B_b$ . Nous trouvons que PNCa<sub>3</sub> est relativement moins compressible en volume comparé à AsNCa<sub>3</sub> ;  $B(\text{PNCa}_3) > B(\text{AsNCa}_3)$ . Les valeurs de  $B$  calculés avec la GGA à partir des compressibilités linéaires et les compressibilités volumiques s'accordent avec celles calculés à partir des  $EOS$  de ces deux composés (Tableau 7.3).

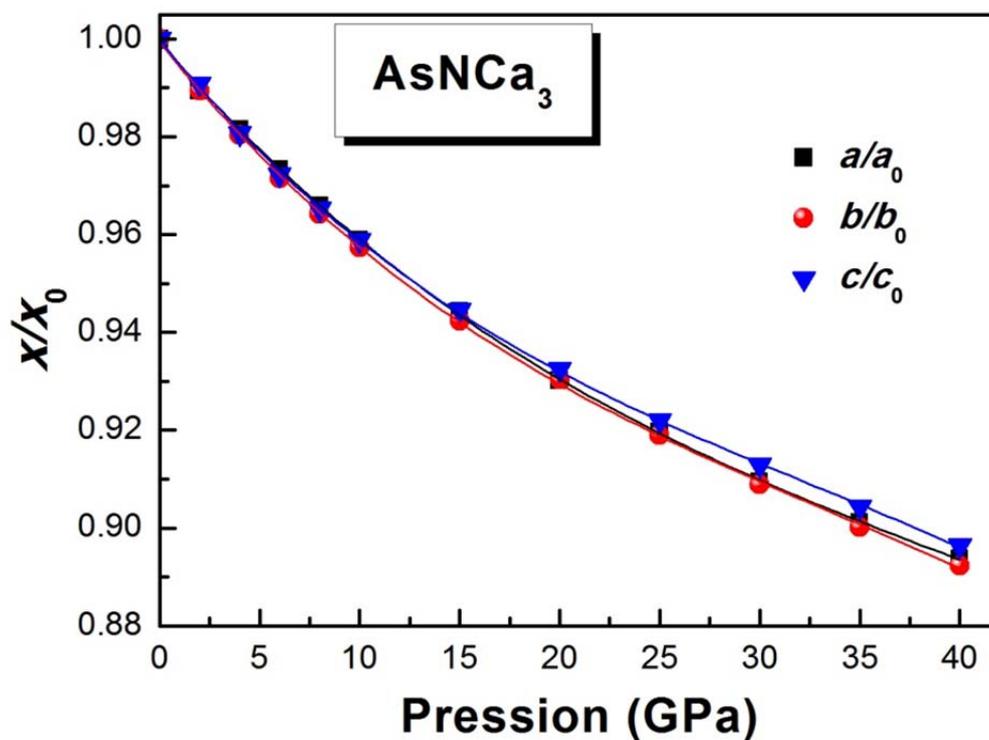
**Tableau 7.4:** *Compressibilités linéaires  $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_c$  et volumique  $\beta_V$  (en unité  $10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ ), et modules de compressibilité axiales  $B_a$ ,  $B_b$ ,  $B_c$  et globale  $B$  (en unité  $\text{GPa}$ ), calculées avec les deux approximations GGA et LDA, pour PNCa<sub>3</sub> et AsNCa<sub>3</sub> en phase Pbnm.*

		$\beta_a$	$\beta_b$	$\beta_c$	$\sum \beta$	$\beta_V$	$B_a$	$B_b$	$B_c$	$B^{(1)}$	$B^{(2)}$
PNCa <sub>3</sub>	GGA	49.7	58.1	44.1	151.9	149.8	201	172	227	65.83	66.75
	LDA	40.6	50.9	39	130.5	129.1	246	196	256	76.63	77.45
AsNCa <sub>3</sub>	GGA	51.8	53.6	52.4	154.6	152.4	206	187	191	64.68	65.61
	LDA	44	46.3	41.9	132.2	130.7	227	216	239	75.64	76.51

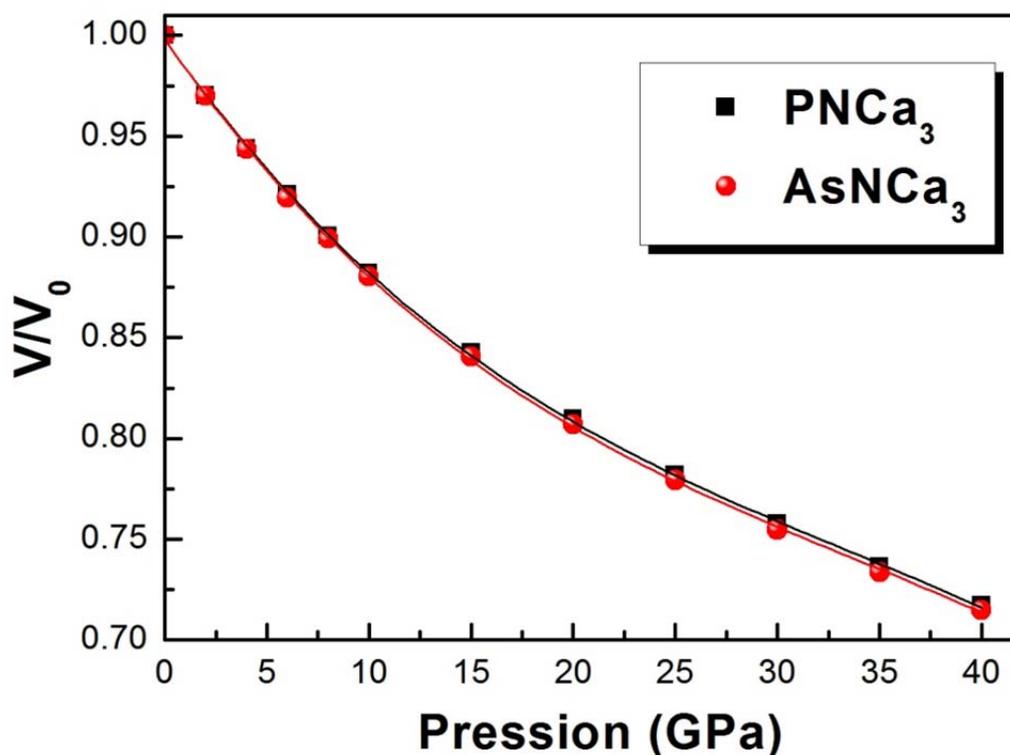
$B^{(1)}$  et  $B^{(2)}$  sont calculés respectivement en utilisant les relations  $B = 1/(\beta_a + \beta_b + \beta_c) = 1/\sum \beta_i$  et  $B = 1/\beta_V$



**Figure 7.4:** Evolution des paramètres de réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$  avec de la pression pour  $\text{PNCa}_3$ , calculés en employant la GGA ( $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K).



**Figure 7.5:** Evolution des paramètres de réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$  avec de la pression pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculés en employant la GGA ( $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K).



**Figure 7.6:** Volume relative  $V/V_0$  en fonction de la pression pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$ , calculé par GGA ( $V_0$  d'équilibre le volume calculé à 0 GPa et 0 K).

## 7.3 Propriétés électroniques

### 7.3.1 Propriétés électroniques à 0 GPa

#### 7.3.1.1 Structure de bandes électroniques

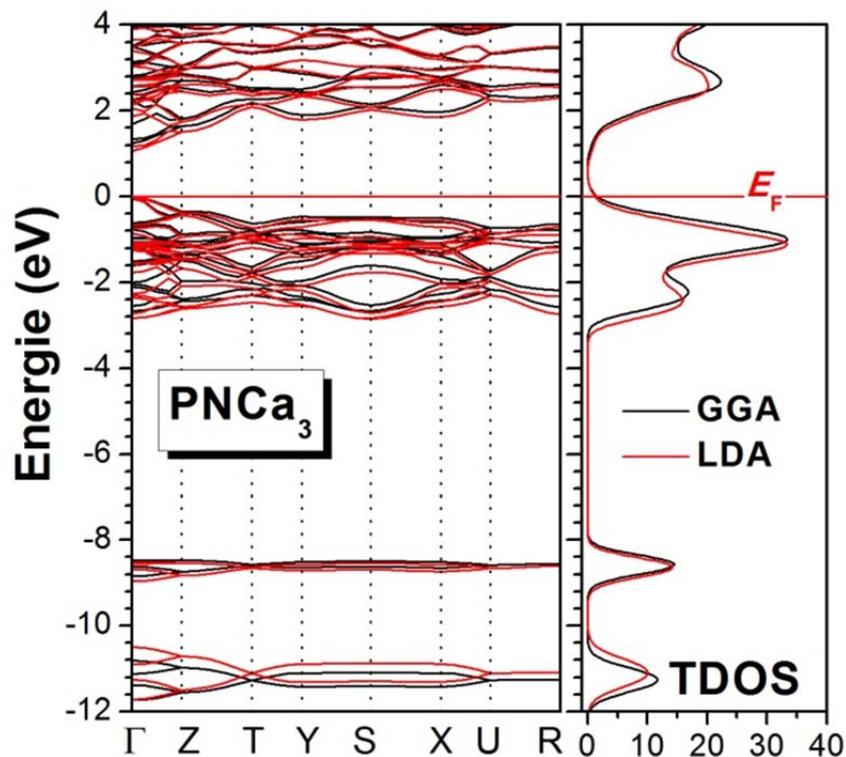
Sur les figures 7.7 et 7.8 sont tracés les spectres de structure de bandes électroniques respectivement de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , calculées le long des directions de haute symétrie de 1ZB associée à la structure orthorhombique,  $\Gamma$  (0 0 0), Z (0 0 0.5), T (-0.5 0 0.5), Y (-0.5 0 0), S (0 0.5 0) et U (0 0.5 0.5), en employant les deux méthodes GGA et LDA. Les structures de bandes électroniques sont calculées pour les géométries d'équilibre obtenues à 0 GPa et 0 K. Les spectres de densité d'états totale correspondantes sont donnés à droite de ces deux figures. Il apparaît que toutes deux GGA et LDA affichent des spectres de structure de bandes et des TDOS entièrement identiques dans les deux cas  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ . Figures 7.7 et 7.8 révèlent une topologie de la structure de bande et TDOS similaire pour les deux

systèmes. Dans la gamme considérée pour l'énergie, de -12 à 6 eV, ces deux antipérovskites présentent trois bandes de valences entièrement séparées et une seule bande de conduction. Cette ressemblance de la structure de bandes électroniques des deux composés suggère une ressemblance dans leurs liaisons chimiques. Comme on peut le remarquer sur ces deux figures,  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  se caractérisent par une bande interdite relativement large comparée à celle obtenues pour la structure cubique. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent sur le même point, le point  $\Gamma$ , indiquant par conséquent que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sont des isolants à gap directe  $\Gamma-\Gamma$ . Les valeurs des principales énergies de transition intra-bandes (i.e., les principaux gaps d'énergie) sont rassemblées dans le tableau 7.4.

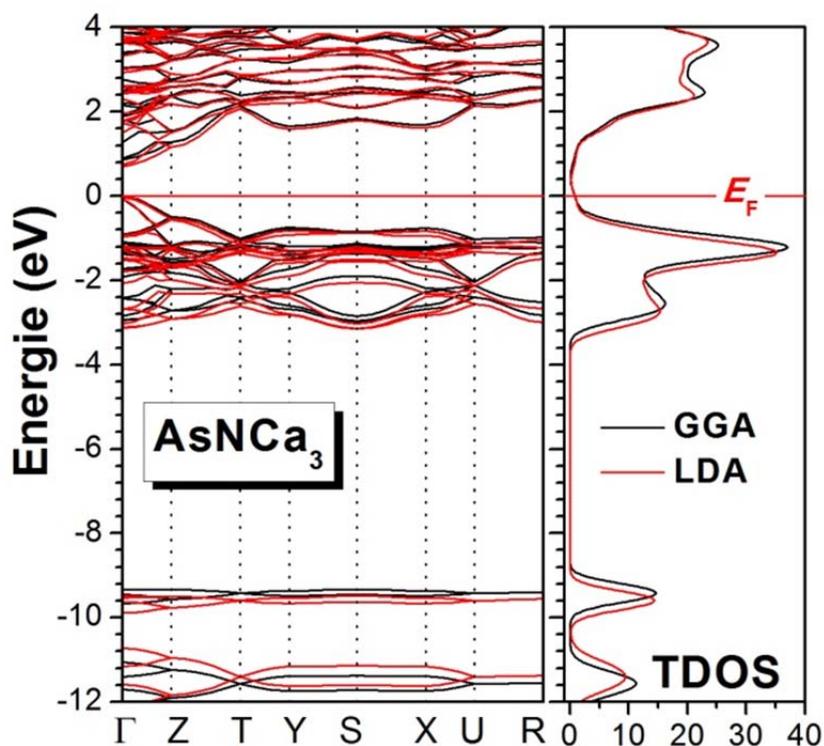
**Tableau 7.5:** Valeurs des importants gaps (en eV) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique à 0 GPa, calculés avec GGA et LDA.

		$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-Z$	$\Gamma-T$	$\Gamma-Y$	$\Gamma-S$	$\Gamma-X$	$\Gamma-U$	$\Gamma-R$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	1.247	1.647	2.174	1.903	2.094	1.967	2.355	2.353
	<b>LDA</b>	1.172	1.504	2.093	1.788	2.015	1.849	2.245	2.305
	<b>Théo. [3-5]</b>	1.10	-	-	-	-	-	-	-
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	0.853	1.270	2.140	1.662	1.831	1.684	2.207	2.291
	<b>LDA</b>	0.703	1.159	2.063	1.590	1.790	1.617	2.144	2.270
	<b>Théo. [3-5]</b>	0.87	-	-	-	-	-	-	-

La structure orthorhombique pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  est caractérisée par des énergies de transition directe ( $\Gamma-\Gamma$ ) plus grandes comparées à celles de la structure cubique des mêmes matériaux. Le gap direct  $\Gamma-\Gamma$  calculé par GGA (LDA) change de 1.247 eV (1.172 eV) pour la phase  $Pbnm$  à 0.798 eV (0.572 eV) pour la phase cubique ( $Pm-3m$ ) dans le cas de  $\text{PNCa}_3$ , et varie de 0.853 eV (0.703 eV) pour la phase  $Pbnm$  à 0.692 eV (0.500 eV) pour la phase  $Pm-3m$  dans le cas de  $\text{AsNCa}_3$ . Nos calculs pour le gap d'énergie sont en parfait accord avec ceux de Vansant et *al* (Tableau 7.4).



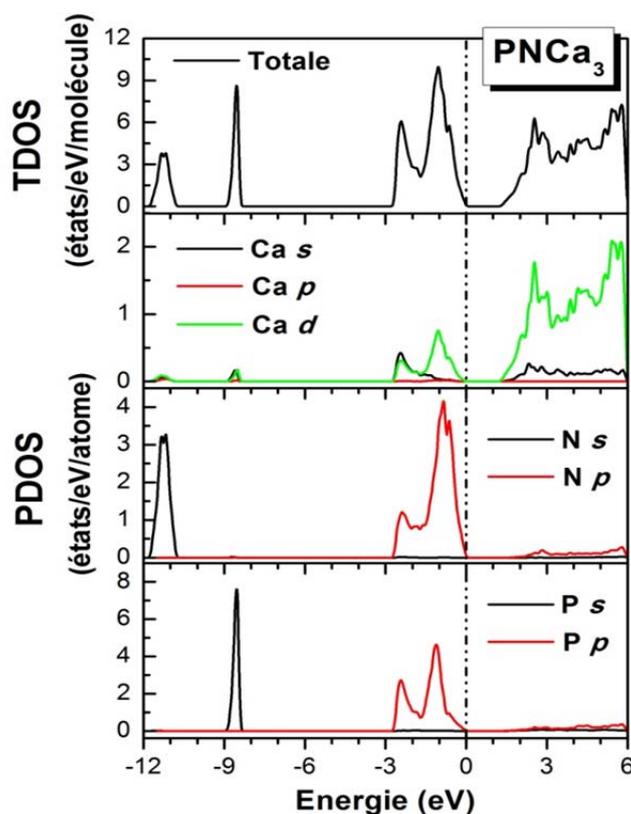
**Figure 7.7:** Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale (à droite) pour  $\text{PNCa}_3$ , calculées dans l'approximation GGA et LDA.



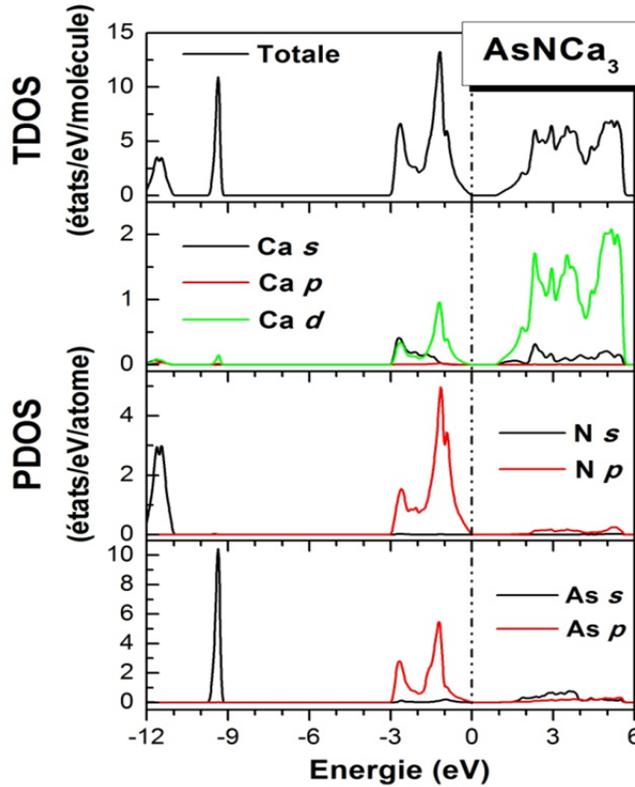
**Figure 7.8:** Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale (à droite) pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculées dans l'approximation GGA et LDA.

### 7.3.1.2 Densité d'états électroniques

Les figures 7.9 et 7.10 révèlent les spectres de densités d'états électroniques totales (TDOS) et les densités d'états atomiques projetés sur les orbitales électroniques (PDOS) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculées à pression nulle en utilisant la GGA. Les tracés des DOS, projeté sur chaque site, permet en premier lieu de constater une similitude dans la fenêtre considérée pour l'énergie  $[-12, 6 \text{ eV}]$  entre les profils de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ . Cette ressemblance, nous indique en premier lieu que les deux antipérovskites possèdent les mêmes caractéristiques des liaisons interatomiques. Il peut être enregistré que la bande de valence inférieure, située entre  $-12$  et  $-10.8 \text{ eV}$ , prend son origine des états  $2s$  de l'atome d'azote. La deuxième bande, le pic apparaît entre  $-9$  et  $-8 \text{ eV}$ , résulte essentiellement des états  $3s/4s$  de P/As. La bande de valence supérieure provient principalement des états fortement hybridés ; les états  $2p$  de N et  $3p/4p$  de P/As et les états  $3d$  de Ca, avec faible contribution des états  $4s$  de Ca. De l'autre côté du niveau de Fermi, la bande de conduction des deux matériaux provient des états  $3d$  de Ca et de petite contribution des  $4s$  de Ca,  $3s/4s$  et  $3p/4p$  de P/As, et  $2p$  de N. L'hybridation entre les états  $3p/4p$  de P/As,  $2p$  de N et  $3d$  de Ca près de niveau de Fermi fait apparaître une liaison covalente entre les atomes Ca, P/As et N.



**Figure 7.9:** Densités d'états électroniques totales TDOS et partiels PDOS pour  $\text{PNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculées à 0 GPa dans l'approximation GGA.



**Figure 7.10:** Densités d'états électroniques totales TDOS et partielles PDOS pour  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculées à 0 GPa dans l'approximation GGA.

### 7.3.1.3 Analyse des liaisons chimiques

#### 7.3.1.3.1 Analyse de population de Mulliken

Les résultats extraits de l'analyse de population de Mulliken effectué à zéro pression dans les deux approximations GGA et LDA pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ; charges électroniques des états de chaque atome et les charges transférées entre les atomes constituant chacun de ces deux matériaux, sont présentés sur le tableau 7.6. Comme dans le cas des mêmes matériaux en structure cubique, nous trouvons que les charges se transfèrent de l'atome du calcium vers celui de l'azote et l'atome pnictogène. Les charges transférées de Ca vers N et P/As en structure orthorhombique sont relativement de même ordre qu'en structure cubique. On trouve les états de valence effectives :  $\text{P}^{1.24-}\text{N}^{1.22-}(\text{Ca}^{0.82+/0.82+})_3$ ,  $\text{As}^{1.46-}\text{N}^{1.21-}(\text{Ca}^{0.88+/0.90+})_3$  avec la GGA et  $\text{P}^{1.18-}\text{N}^{1.17-}(\text{Ca}^{0.78+/0.79+})_3$ ,  $\text{As}^{1.39-}\text{N}^{1.15-}(\text{Ca}^{0.84+/0.85+})_3$  avec la LDA. On peut constater un transfert partiel des charges de Ca (2+) vers N (3-) et P/As (3-) ; la valence ionique effective de l'atome de calcium Ca calculée dans GGA (LDA) est égale à 1.18e (1.22e/1.21e) pour  $\text{PNCa}_3$  et 1.12e/1.10e

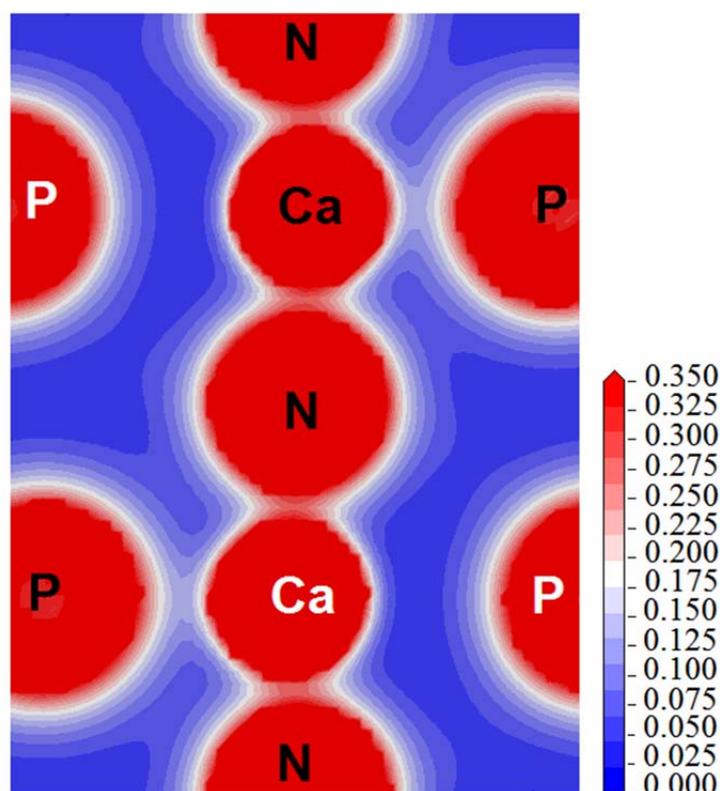
(1.16e/1.15e) pour le cas de  $\text{AsNCa}_3$ . A partir de ces résultats, nous déduisons que les liaisons interatomiques dans  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , Ca–N et Ca–P/Ca–As, ne sont pas entièrement ioniques. L'ionicté est plus remarquable dans les liaisons Ca–P et Ca–As comparé à la liaison Ca–N (P et As reçoivent plus de charge de Ca comparé à N). Enfin, basant sur les résultats de l'analyse de population de Mulliken, nous concluons que les liaisons chimiques dans les deux systèmes  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique doivent être décrites par une mixture de liaisons ionique-covalente.

**Tableau 7.6:** Charges partielles et totales, et charges transférées pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculées dans le cadre de GGA et LDA.

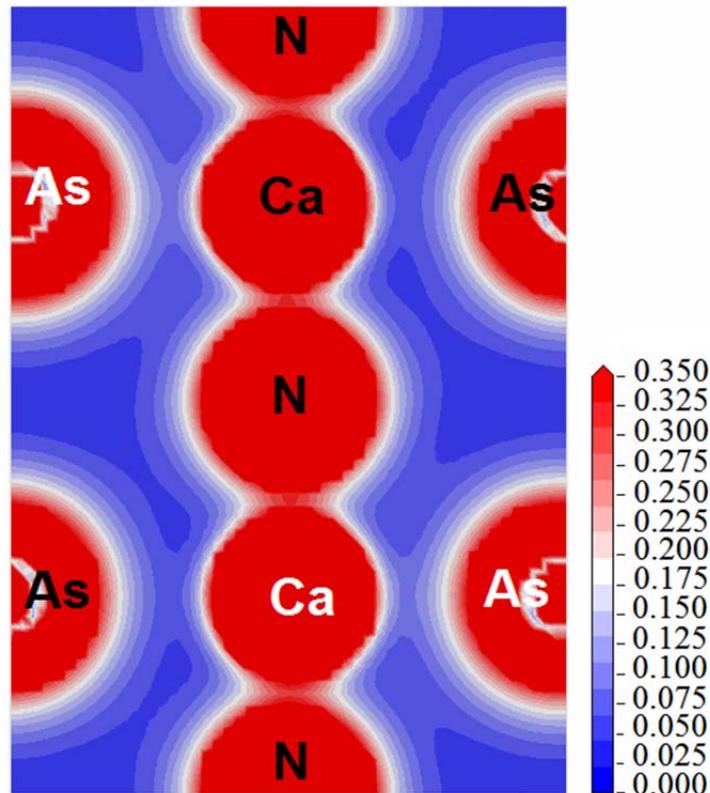
			$s (e)$	$p (e)$	$d (e)$	Totale	Charge (e)
<b><math>\text{PNCa}_3</math></b>	<b>GGA</b>	8 Ca	2.37	5.99	0.81	9.18	+0.82
		4 Ca	2.37	5.99	0.82	9.18	+0.82
		N	1.78	4.44	0.00	6.22	-1.22
		P	1.78	4.46	0.00	6.24	-1.24
	<b>LDA</b>	8 Ca	2.36	5.99	0.86	9.21	+0.79
		4 Ca	2.36	5.99	0.87	9.22	+0.78
		N	1.76	4.41	0.00	6.17	-1.17
		P	1.77	4.41	0.00	6.18	-1.18
<b><math>\text{AsNCa}_3</math></b>	<b>GGA</b>	8 Ca	2.31	5.99	0.82	9.12	+0.88
		4 Ca	2.30	5.99	0.81	9.10	+0.90
		N	1.78	4.43	0.00	6.21	-1.21
		As	2.05	4.41	0.00	6.46	-1.46
	<b>LDA</b>	8 Ca	2.31	5.99	0.86	9.16	+0.84
		4 Ca	2.30	5.99	0.86	9.15	+0.85
		N	1.76	4.39	0.00	6.15	-1.15
		As	2.03	4.36	0.00	6.39	-1.39

### 7.3.1.3.2 Densité de charges électroniques

En outre, afin de bien présenter le caractère covalent-ionique des liaisons chimiques de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $Pbnm$ , nous avons calculé les densités de charges électroniques associées aux états de valence pour les deux composés. Sur les figures 7.11 et 7.12 nous schématisons les cartes de distribution de charges électroniques de valence (cartes de densité de charges) respectivement de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ . À partir de ces figures, nous pouvons faire les mêmes remarques qu'aux celles faites pour la structure cubique. Bien qu'on observe un recouvrement de charges électroniques entre Ca et N (une densité supérieure à  $0.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) résultant de l'hybridation considérable entre les orbitales  $2p$  de N et les orbitales  $3d$  de Ca, autour de Ca et P/As, la distribution de charge est presque totalement circulaire. Comme le montre en précision les deux figures, la densité de charge entre Ca et P/As est plus faible comparée à la densité entre Ca et N ; en effet, le caractère ionique Ca et P/As est plus prononcé. En résumant, les liaisons interatomiques pour de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $Pbnm$ , comme dans le cas de structure cubique, sont caractérisées par une mélange covalente-ionique ; plus covalente pour la liaison Ca–N et plus ionique pour la liaison Ca–P et Ca–As.



**Figure 7.11:** Densité de charge (en  $e/\text{\AA}^3$ ) de  $\text{PNCa}_3$  en phase  $Pbnm$ , calculée sur le plan (100) en employant la GGA. Les atomes dont leurs symboles sont écrits en couleur blanche appartiennent originalement au plan (-100) parallèle à (100).



**Figure 7.12:** Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) pour  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$ , calculé sur le plan (100) en employant la GGA. Les atomes dont leurs symboles sont écrits en couleur blanche appartiennent originalement au plan (-100) parallèle à (100).

## 7.3.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

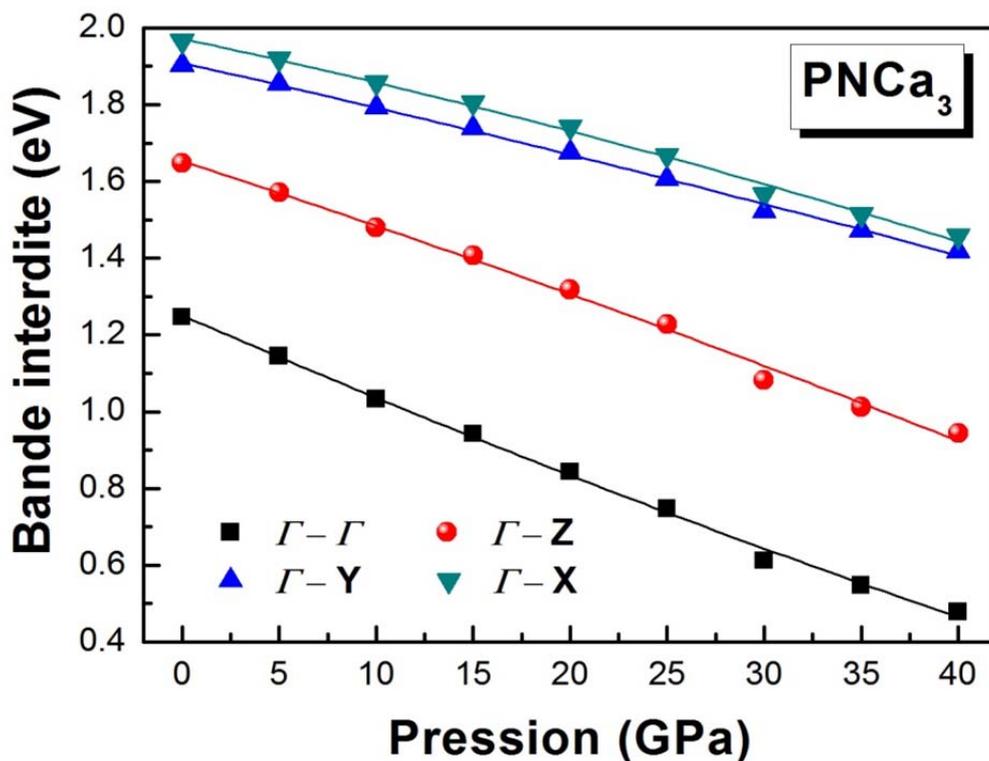
### 7.3.2.1 Structure de bande sous pression

Nous avons également étudié l'influence de la pression hydrostatique sur la structure électronique de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique dans l'intervalle [0 ; 40GPa]. Les présents calculs de la structure de bandes électroniques de deux composés, effectués dans le cadre de la GGA et LDA, ont montré que la transition électronique fondamentale reste toujours  $\Gamma-\Gamma$  au cours de la gamme de pression considérée :  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  demeurent toujours à gap direct  $\Gamma-\Gamma$ , mais la largeur de la bande interdite décroît graduellement avec la hausse de la contrainte appliquée. Le même résultat est obtenu dans le précédent chapitre pour ces deux matériaux en structure cubique. Sur les figures 7.13 et 7.14, nous illustrons l'évolution en pression des principales énergies de transition électroniques, direct  $\Gamma-\Gamma$  et indirect  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-Y$  et  $\Gamma-X$ , respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , obtenues avec l'approximation GGA. Les deux figures, comme l'on peut constater, affichent un

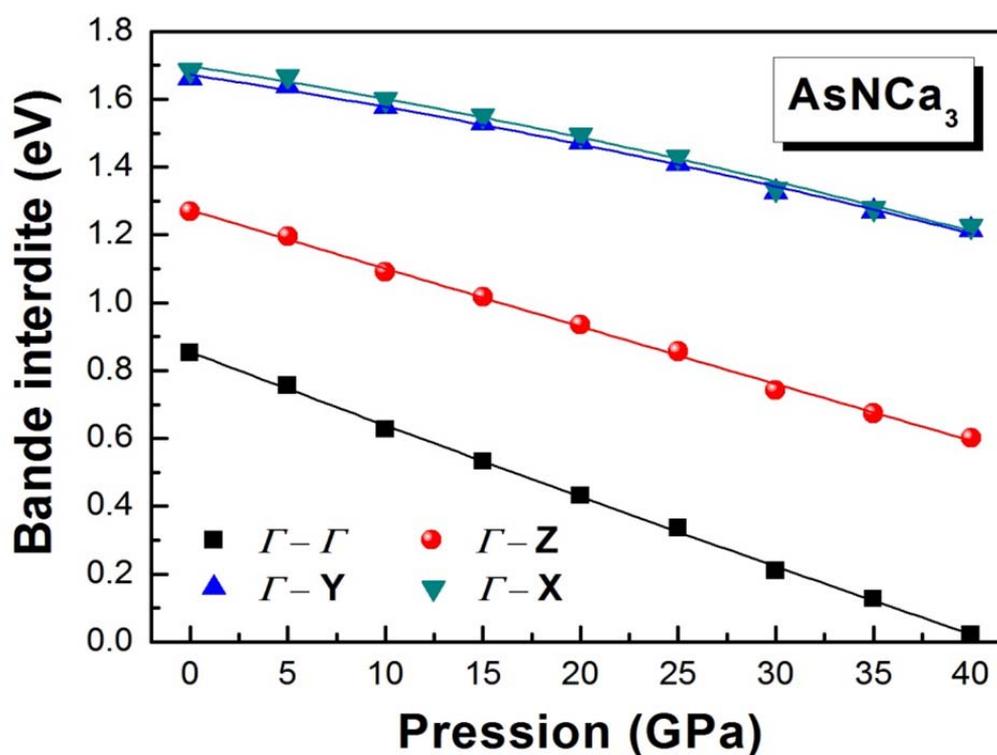
comportement similaire sous pression pour les deux systèmes. Les énergies de transition électronique direct  $\Gamma-\Gamma$  et indirect  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-Y$  et  $\Gamma-X$  décroissent quasi-linéairement avec l'augmentation de pression appliquée. Les lignes qui apparaissent dans chacune de ces deux figures sont obtenue à partir de lissage des data  $E_g(P)$  moyennant l'équation quadratique  $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$ , où  $\alpha = \partial E_g / \partial P$  et  $\beta = \frac{1}{2} \partial^2 E_g / \partial P^2$ . Les valeurs obtenues pour les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont données dans le tableau 7.7. Il semble raisonnable de dire que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  peuvent subir une transition isolant→métal (métallisation) à pression supérieure à 40 GPa. Vansant et ces collaborateurs ont trouvé que la transition isolant→métal pour  $\text{AsNCa}_3$  se produit à 60 GPa [4].

**Tableau 7.7:** Coefficients de pression de premier et de deuxième ordre ( $\alpha = \partial E_g / \partial P$  et  $\beta = \frac{1}{2} \partial^2 E_g / \partial P^2$ ) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique, obtenus dans l'approximation GGA.

		gap direct ( $\Gamma-\Gamma$ )	gap indirect ( $\Gamma-Z$ )	gap indirect ( $\Gamma-Y$ )	gap indirect ( $\Gamma-X$ )
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	$\alpha$ (meV/GPa)	-21.89	-17.42	-8.76	-8.81
	$\beta$ (meV/GPa <sup>2</sup> )	$2.72 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-2}$	$-7.39 \times 10^{-2}$	$-8.39 \times 10^{-2}$
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	$\alpha$ (meV/GPa)	-22.09	-16.43	-11.36	-10.85
	$\beta$ (meV/GPa <sup>2</sup> )	$6.11 \times 10^{-2}$	$-4.48 \times 10^{-2}$	$-2.96 \times 10^{-2}$	$-5.93 \times 10^{-2}$



**Figure 7.13:** Bande interdite suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-Y$  et  $\Gamma-X$  en fonction de la pression, obtenue pour de  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique dans la GGA.



**Figure 7.14:** Bande interdite suivant les directions  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-Y$  et  $\Gamma-X$  en fonction de la pression, obtenue pour de  $\text{PNCa}_3$  en phase orthorhombique dans la GGA.

## 7.3.2.2 Liaisons interatomiques sous pression

## 7.3.2.2.1 Analyse de population de Mulliken

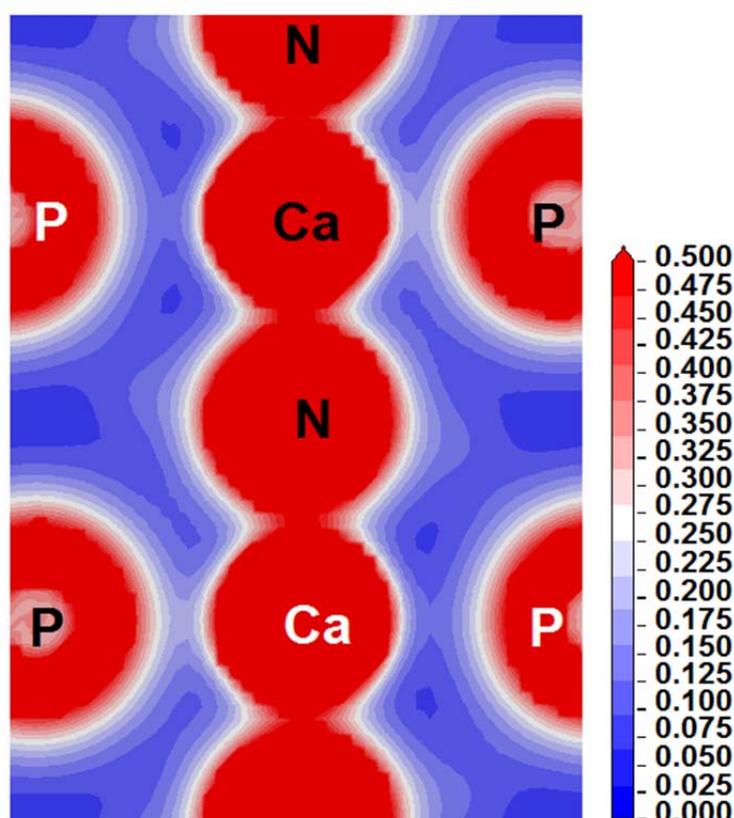
Le tableau 7.8 révèle l'influence de la pression sur le transfert de charges électroniques entre les atomes des deux antipérovskites  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $Pbnm$ . Les résultats issus de l'analyse de Mulliken effectués dans le cadre des deux méthodes GGA et LDA pour différentes pressions dans l'intervalle [0 ; 40 GPa] mettent en évidence la dépendance de la quantité de charge transférée de Ca vers N et P/As. Il apparait que l'augmentation de la pression appliquée affecte considérablement le transfert de charges : comme le montre le tableau, la charge transférée des atomes Ca vers les atomes N dans les deux cas  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , et celle transférée de Ca à P dans le cas de  $\text{PNCa}_3$  diminue graduellement en fonction de la pression. Ce résultat suggère l'évolution du caractère covalent pour les liaisons Ca–N dans les deux systèmes, et dans les liaisons Ca–P dans le cas de  $\text{PNCa}_3$ . De l'autre côté, nos calculs effectués soit dans le cadre de GGA où LDA montrent que la charge transférée de Ca vers As dans le cas de  $\text{AsNCa}_3$  ne change pas avec la pression.

**Tableau 7.8:** Effet de la pression sur le transfert de charges entre les atomes constituants  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $Pbnm$ , calculé avec GGA et LDA.

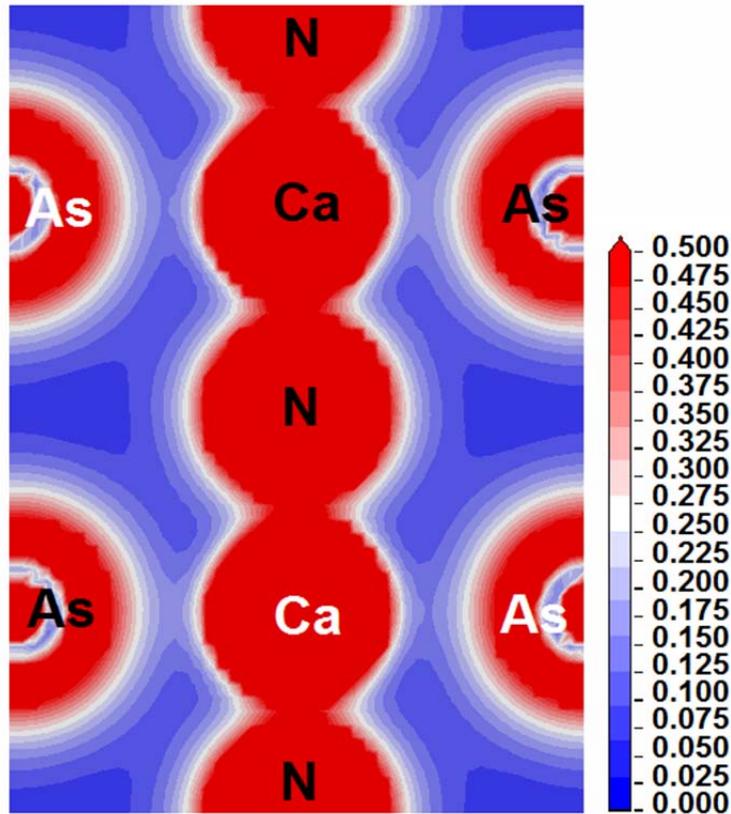
<b>PNCa<sub>3</sub></b>		
<b>Pression</b>	<b>GGA</b>	<b>LDA</b>
<b>0 GPa</b>	$\text{P}^{1.24-} \text{N}^{1.22-} (\text{Ca}^{0.82+/0.82+})_3$	$\text{P}^{1.18-} \text{N}^{1.17-} (\text{Ca}^{0.79+/0.78+})_3$
<b>10 GPa</b>	$\text{P}^{1.20-} \text{N}^{1.18-} (\text{Ca}^{0.79+/0.79+})_3$	$\text{P}^{1.14-} \text{N}^{1.12-} (\text{Ca}^{0.75+/0.76+})_3$
<b>20 GPa</b>	$\text{P}^{1.16-} \text{N}^{1.14-} (\text{Ca}^{0.76+/0.77+})_3$	$\text{P}^{1.10-} \text{N}^{1.08-} (\text{Ca}^{0.72+/0.74+})_3$
<b>30 GPa</b>	$\text{P}^{1.13-} \text{N}^{1.10-} (\text{Ca}^{0.73+/0.76+})_3$	$\text{P}^{1.07-} \text{N}^{1.04-} (\text{Ca}^{0.70+/0.72+})_3$
<b>40 GPa</b>	$\text{P}^{1.10-} \text{N}^{1.07-} (\text{Ca}^{0.71+/0.74+})_3$	$\text{P}^{1.04-} \text{N}^{1.01-} (\text{Ca}^{0.67+/0.71+})_3$
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>		
<b>Pression</b>	<b>GGA</b>	<b>LDA</b>
<b>0 GPa</b>	$\text{As}^{1.46-} \text{N}^{1.21-} (\text{Ca}^{0.88+/0.90+})_3$	$\text{As}^{1.39-} \text{N}^{1.15-} (\text{Ca}^{0.84+/0.85+})_3$
<b>10 GPa</b>	$\text{As}^{1.45-} \text{N}^{1.15-} (\text{Ca}^{0.86+/0.88+})_3$	$\text{As}^{1.39-} \text{N}^{1.10-} (\text{Ca}^{0.83+/0.84+})_3$
<b>20 GPa</b>	$\text{As}^{1.46-} \text{N}^{1.11-} (\text{Ca}^{0.85+/0.87+})_3$	$\text{As}^{1.39-} \text{N}^{1.06-} (\text{Ca}^{0.81+/0.83+})_3$
<b>30 GPa</b>	$\text{As}^{1.45-} \text{N}^{1.07-} (\text{Ca}^{0.83+/0.86+})_3$	$\text{As}^{1.39-} \text{N}^{1.02-} (\text{Ca}^{0.80+/0.82+})_3$
<b>40 GPa</b>	$\text{As}^{1.45-} \text{N}^{1.04-} (\text{Ca}^{0.83+/0.85+})_3$	$\text{As}^{1.39-} \text{N}^{0.99-} (\text{Ca}^{0.79+/0.81+})_3$

### 7.3.2.2 Densité de charge à 40 GPa

Les figures 7.15 et 7.16 représentent les cartes de distribution de charges électroniques de valence respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , calculées à 40 GPa dans le cadre de l'approximation GGA. Sur ces deux figures on peut voir que la pression affecte considérablement la distribution des charges électroniques de valence, la densité de charge augmente significativement sous l'effet de la pression. L'effet de la pression est plus remarquable pour le cas de la liaison Ca–N : le recouvrement électronique entre les états de Ca et N augmente énormément sous l'effet de la pression, la densité entre Ca et N devient supérieure à  $0.5 \text{ e}/\text{Å}^3$  à 40 GPa pour les deux systèmes ce qui signifie que le degré de covalence pour la liaison Ca–N devient de plus en plus important quand la pression augmente. Pour la liaison Ca–P/Ca–As, on peut constater toujours des distributions de charges quasi-sphériques autour des atomes Ca et P/As.



**Figure 7.15:** Carte de distribution de charges électroniques (en  $\text{e}/\text{Å}^3$ ) sur le plan (100) pour  $\text{PNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.



**Figure 7.16:** Carte de distribution de charges électroniques (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur le plan (100) pour  $\text{AsNCa}_3$ , calculée à 40 GPa utilisant GGA.

## 7.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques de la structure orthorhombique pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en état monocristallin et polycristallin ont été étudiées uniquement à 0 GPa, la dépendance en pression pour la structure  $Pbnm$  n'est pas considérée dans la présente étude.

### 7.4.1 Propriétés élastiques de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en état monocristallin

#### 7.4.1.1 Constantes élastiques anisotropes, $C_{ij}$

Le comportement élastique d'un monocristal possédant une structure orthorhombique se décrit complètement par neuf constantes indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$ . Les trois premières constantes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  (i.e., suivant les axes principales  $a$ ,  $b$  et  $c$ ). Par contre  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$  représentent les résistances aux contraintes de cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques anisotropes calculées pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, dans les

deux approximations GGA et LDA, sont présentées sur le tableau 7.9. Il apparait, d'après les valeurs des  $C_{ij}$ , que les deux matériaux sont caractérisés par une anisotropie élastique. La structure orthorhombique pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  est plus rigide suivant la direction [001] comparée aux directions [100] et [010] ;  $C_{33} > C_{11} > C_{22}$ . Les valeurs élevées de la constante  $C_{33}$ , qui mesure la résistance en compression suivant [001], comparées aux valeurs des constantes élastiques quantifiant les résistances à la compression suivant [100] et [010] respectivement  $C_{11}$  et  $C_{22}$ , peuvent être attribuées à la liaison covalente Ca–N qui se trouve parallèle à [001] (voir figures 7.15 et 7.16 par exemple). Sur le tableau 7.9, on peut remarquer aussi la grande résistance à la compression comparée à la résistance en cisaillement pour les deux antipérovskites.

**Tableau 7.9:** Constantes élastiques anisotropes,  $C_{ij}$  (en GPa), pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombique, calculées à 0 GPa dans le cadre de GGA et LDA.

		$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	112.3	103.1	124.9	48.82	44.65	43.66	40.04	36.80	32.07
	<b>LDA</b>	125.9	122.3	149.6	52.40	48.39	52.79	49.70	44.9	35.4
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	118.6	121.8	126.5	48.18	40.31	49.77	30.69	27.20	26.35
	<b>LDA</b>	133.5	136.4	150.4	52.37	51.00	59.07	44.21	38.02	30.04

#### 7.4.1.2 Quantification de l'anisotropie élastique

L'anisotropie élastique en compression pour un système possédant la symétrie orthorhombique peut être quantifiée en calculant les rapports  $C_{11}/C_{22}$ ,  $C_{11}/C_{33}$  et  $C_{22}/C_{33}$ . En revanche, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être mesurée en calculant les valeurs des trois facteurs  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  qui sont définis comme suit :

Le facteur d'anisotropie en cisaillement pour le cisaillement des plans {100} entre les directions (011) et (010) est défini par :

$$A_1 = 4C_{44} / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \quad (7.2)$$

Pour le cisaillement des plans {010} entre les directions [110] et [010],  $A_2$  est donné par :

$$A_2 = 4C_{55} / (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) \quad (7.3)$$

Le facteur d'anisotropie en cisaillement  $A_3$ , qui rapporte le cisaillement des plans {001} entre les directions [110] et [010] est défini comme suit :

$$A_3 = 4C_{66}/(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \quad (7.4)$$

Les valeurs calculées pour  $A_1$ ,  $A_2$ , et  $A_3$ , ainsi que celles des rapports  $C_{11}/C_{22}$ ,  $C_{11}/C_{33}$  et  $C_{22}/C_{33}$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sont récapitulées dans le tableau 7.10. Ces valeurs indiquent que les deux matériaux sont caractérisés par une légère anisotropie élastique soit en compression ou en cisaillement.

**Tableau 7.10:** Facteurs d'anisotropie, en compression et en cisaillement, pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique.

		$C_{11}/C_{22}$	$C_{22}/C_{33}$	$C_{11}/C_{33}$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	1.089	0.825	0.899	1.128	1.090	1.29
	<b>LDA</b>	1.029	0.817	0.841	1.129	0.962	1.419
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	0.974	0.963	0.937	1.010	0.838	1.112
	<b>LDA</b>	0.979	0.907	0.888	1.008	0.900	1.209

#### 7.4.1.3 Stabilité mécanique de la structure orthorhombique

La stabilité mécanique des systèmes avec symétrie orthorhombique nécessite que les neuf constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$  obéissent aux critères de Born donnés comme suite [7] :

$$\begin{aligned} C_{ii} > 0 \quad (i = 1-6) ; \quad (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 ; \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 ; \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 ; \quad (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Les valeurs des constantes élastiques calculées à 0 GPa avec la GGA et LDA pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , vérifient l'ensemble des critères de stabilité donnés dans (7.5), ce qui nous indique par conséquent la stabilité mécanique de la structure  $Pbnm$  pour ces deux composés.

#### 7.4.1.4 Vitesses d'ondes élastiques anisotropes

Les vitesses d'ondes élastiques anisotropes, longitudinales et transversales, pour la structure orthorhombique suivant les principales directions [100], [010] et [001] sont définies en fonction des constantes élastiques comme suit:  $v_L^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$  (polarisation [100])

$$v_{T1}^{100} = \sqrt{C_{66}/\rho} \text{ (polarisation [010]) et } v_{T2}^{100} = \sqrt{C_{55}/\rho} \text{ (polarisation [001]) ; } v_L^{010} = \sqrt{C_{22}/\rho}$$

(polarisation [010]),  $v_{T1}^{010} = \sqrt{C_{66}/\rho}$  (polarisation [100]) et  $v_{T2}^{010} = \sqrt{C_{44}/\rho}$  (polarisation [001]) ;  $v_L^{001} = \sqrt{C_{33}/\rho}$  (polarisation [001]),  $v_{T1}^{001} = \sqrt{C_{55}/\rho}$  (polarisation [100]) et  $v_{T2}^{001} = \sqrt{C_{44}/\rho}$  (polarisation [010]). Pour un système orthorhombique on a :  $v_{T1}^{[010]} = v_{T1}^{[100]}$ ,  $v_{T1}^{[001]} = v_{T2}^{[100]}$  et  $v_{T2}^{[001]} = v_{T2}^{[010]}$  (voir tableau D.2 de l'Annexe D). Les valeurs des vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions [100], [010] et [001], obtenues à partir des calculs GGA et LDA pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sont présentées sur le tableau 7.11. Il apparait à partir de ce dernier que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite que les ondes élastique de cisaillement (ondes transversales).

**Tableau 7.11 :** Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant les directions [100], [010] and [001], calculées à 0 GPa pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ( $v_{T1}^{[010]} = v_{T1}^{[100]}$ ,  $v_{T1}^{[001]} = v_{T2}^{[100]}$  et  $v_{T2}^{[001]} = v_{T2}^{[010]}$  ).

		$v_L^{[100]}$	$v_{T1}^{[100]}$	$v_{T2}^{[100]}$	$v_L^{[010]}$	$v_{T1}^{[010]}$	$v_{T2}^{[010]}$	$v_L^{[001]}$	$v_{T1}^{[001]}$	$v_{T2}^{[001]}$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	GGA	6574	4099	4145	6299	4099	4334	6933	4145	4334
	LDA	6712	4346	4161	6615	4346	4329	7316	4161	4329
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	GGA	6083	3940	3546	6164	3940	3877	6282	3546	3877
	LDA	6209	4130	3838	6277	4130	3889	6591	3838	3889

#### 7.4.1.5 Compressibilités linéaires pour la structure orthorhombique

Les compressibilités linéaires suivant les principaux axes pour un réseau cristallin avec symétrie orthorhombique,  $\beta_a$ ,  $\beta_b$  et  $\beta_c$ , peuvent être ainsi dérivées à partir des constantes de déformabilités  $S_{ij}$  en utilisant les relations suivantes [8]:

$$\begin{aligned} \beta_a &= -\frac{1}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial p} \right) = \sum_{j=1}^3 S_{1j} = S_{11} + S_{12} + S_{13}; \\ \beta_b &= -\frac{1}{b} \left( \frac{\partial b}{\partial p} \right) = \sum_{j=1}^3 S_{2j} = S_{22} + S_{12} + S_{23}; \\ \beta_c &= -\frac{1}{c} \left( \frac{\partial c}{\partial p} \right) = \sum_{j=1}^3 S_{3j} = S_{33} + S_{13} + S_{23}. \end{aligned} \quad (7.6)$$

La compressibilité volumique qui est définie comme la somme des compressibilités linéaires,  $\beta_V = \beta_a + \beta_b + \beta_c$ , peut être exprimé en termes des  $S_{ij}$  comme suit :

$$\beta_V = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 S_{ij} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13}). \quad (7.7)$$

Les constantes de déformabilités calculées avec les méthodes GGA et LDA moyennant le code CASTEP sont récapitulées sur le tableau 7.12. Les compressibilités linéaires et les compressibilités volumiques pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$ , calculées à partir des  $S_{ij}$  à travers les expressions (7.6) et (7.7), sont regroupées dans le tableau 7.13. On trouve des valeurs de  $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_c$  et  $\beta_V$  qui sont en accord parfait avec celles calculées pour les mêmes paramètres à partir des lissages des diagrammes  $a(P)$ ,  $b(P)$  et  $c(P)$ .

**Tableau 7.12:** Constantes de déformabilité  $S_{ij}$  (en unité  $10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ ), pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique.

		$S_{11}$	$S_{22}$	$S_{33}$	$S_{44}$	$S_{55}$	$S_{66}$	$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{23}$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	109.1	116.8	91.86	204.8	223.9	229.0	-35.19	-23.10	-19.60
	<b>LDA</b>	101.0	99.70	76.60	190.8	206.7	189.4	-34.64	-22.10	-13.19
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	93.09	90.25	85.47	207.5	248.1	209.1	-20.02	-15.84	-14.49
	<b>LDA</b>	88.05	83.63	72.97	191.0	196.1	169.3	-24.72	-17.32	-10.45

**Tableau 7.13:** Compressibilités linéaires et volumique ( $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_c$  et  $\beta_V$  en unité  $10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ ), calculées à partir des constantes de déformabilité  $S_{ij}$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique.

		$\beta_a$	$\beta_b$	$\beta_c$	$\beta_V$	$B_a$	$B_b$	$B_c$	$B_V$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	50.84	61.96	49.16	162.0	196.7	161.4	203.4	61.74
	<b>LDA</b>	44.22	51.87	41.31	137.4	226.1	192.8	242.1	72.78
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	57.23	55.74	55.14	168.1	174.7	179.4	181.3	59.47
	<b>LDA</b>	46.01	48.46	45.20	138.7	217.3	206.3	221.2	72.11

## 7.4.2 Propriétés élastiques de $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en état polycristallin

### 7.4.2.1 Modules d'élasticité isotropes

Afin d'explorer le comportement élastique de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en état polycristallin, nous calculons les modules d'élasticité isotropes ; modules de compressibilité  $B$ , module  $G$ , module de Young  $E$  et rapport de Poisson  $\eta$ , moyennant toujours la méthode d'homogénéisation de Voigt-Reuss-Hill. Dans cette méthode d'homogénéisation, les deux paramètres  $B$  et  $G$  pour les cristaux ayant la symétrie orthorhombique peuvent être exprimés en termes des constantes élastiques anisotropes  $C_{ij}$  et les constantes de déformabilités  $S_{ij}$  comme dans les équations (D.63), (D.64), (D.65) et (D.66). La moyenne de Hill est donnée constamment par (D.55), (D.56). Le module de Young et le rapport de Poisson sont déterminés à partir de  $B$  et  $G$  via les expressions (D.47), (voir Annexe D). Le tableau 7.14 récapitule les valeurs de  $B_V$ ,  $B_R$ ,  $B_H$ ,  $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G_H$ ,  $E$  et  $\eta$  calculées dans le cadre des deux approximations GGA et LDA pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $Pbnm$ . À partir du tableau 7.14, on peut prendre les constatations suivantes :

- (i)  $\text{PNCa}_3$  est moins compressible que  $\text{AsNCa}_3$  car  $B(\text{PNCa}_3) > B(\text{AsNCa}_3)$ .
- (ii)  $\text{AsNCa}_3$  est plus résistif au cisaillement que  $\text{PNCa}_3$  car  $G(\text{PNCa}_3) < G(\text{AsNCa}_3)$ .
- (iii) La résistance à la compression/traction unidirectionnel dans  $\text{AsNCa}_3$  est supérieure à celle de  $\text{PNCa}_3$  ;  $E(\text{PNCa}_3) > E(\text{AsNCa}_3)$ .
- (iv) Pour les deux matériaux, le rapport de Poisson  $\sigma$  est inférieur à 0.25 ce qui nous indique que les forces ne sont pas totalement centrales, ou en d'autres termes les liaisons chimiques sont caractérisés par une mélange ionique-covalente. Les petites valeurs de  $\sigma$  reflètent aussi la stabilité mécanique de la phase orthorhombique pour les deux antiperovskites.
- (v) Le rapport  $B_H/G_H$  est inférieur à 1.75 (limite de Pugh [10]), par conséquent les deux matériaux  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  peuvent être classés avec les matériaux fragiles.
- (vi) En outre, si nous comparons les valeurs de module compressibilité calculées à partir des lissages des équations d'états (Tableau 7.3) avec celles déterminées à partir des  $C_{ij}$  (Tableau 7.14), on peut constater un accord parfait entre les valeurs de  $B$  déterminées par les deux différentes méthodes.

**Tableau 7.14:** Modules d'élasticité isotropes pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, calculés à 0GPa utilisant les deux méthodes GGA et LDA.

		$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\eta$	$B_H/G_H$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	62.02	61.75	61.89	42.86	42.18	42.52	103.8	0.221	1.456
	<b>LDA</b>	73.08	72.79	72.94	48.57	47.62	48.09	118.3	0.230	1.517
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	59.50	59.49	59.49	46.50	46.21	46.36	101.4	0.191	1.283
	<b>LDA</b>	71.64	71.61	71.62	53.02	52.49	52.76	127.1	0.204	1.357

Les limites de Voigt et Reuss peuvent être utilisées pour caractériser l'anisotropie élastique dans les solides polycristallins formés par des grains monocristallins anisotropes orientés au hasard. Dans ces matériaux quasi-isotropes, il est utile de définir une mesure de l'anisotropie élastique en compression et en cisaillement comme suit :

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad \text{et} \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}. \quad (7.8),(7.9)$$

Les deux paramètres  $A_B$  et  $A_G$  rapportent une estimation de l'anisotropie élastique en compression et en cisaillement respectivement. Ils sont nuls pour les cristaux isotropes, tandis que pour les cristaux anisotropes, ce sont des mesures univoques de l'anisotropie élastique, et ils donnent une magnitude relative de l'anisotropie élastique réelle [9]. Nous calculons les valeurs 0.22 % (0.20 %) et 0.008 % (0.021 %) pour  $A_B$  respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  par GGA (LDA) et les valeurs 0.79 % (0.99 %) et 0.31 % (0.50 %) pour  $A_G$  respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  par GGA (LDA). Par conséquent, ces valeurs numériques indiquent que les deux composés sont caractérisés par une légère anisotropie élastique en cisaillement.

L'anisotropie élastique peut être ainsi analysée précisément en examinant les rapports des modules de Young  $E_{ii}$ . Les modules Young anisotropes  $E_{ii}$  et les rapports de Poisson  $\eta_{ij}$  peuvent être estimés à partir des  $S_{ij}$  en utilisant les relations suivantes :

$$E_{ii} = 1/S_{ii} \quad \text{et} \quad \eta_{ij} = -S_{ij}/S_{ii} \quad (7.10)$$

Les valeurs des principaux modules de Young  $E_{ii}$  et les rapports de Poisson  $\eta_{ij}$  sont reportées sur le tableau 7.15. Les différentes valeurs de  $E_{ii}$  et  $\eta_{ij}$  révèlent ainsi une anisotropie élastique pour les deux matériaux orthorhombiques  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ . La première remarque qui peut

être faite à partir de ce tableau est que la rigidité des principaux axes décroît dans l'ordre  $[001] \rightarrow [100] \rightarrow [010]$  pour  $\text{PNCa}_3$  et dans l'ordre  $[001] \rightarrow [010] \rightarrow [100]$  pour  $\text{AsNCa}_3$ . Les rapports  $E_{11}/E_{22}$ ,  $E_{11}/E_{33}$  et  $E_{22}/E_{33}$  calculés avec GGA (LDA) sont égales respectivement à 1.07(0.987), 0.842 (0.759) et 0.786(0.768) pour  $\text{PNCa}_3$  et à 0.969(0.950), 0.918 (0.829) et 0.947(0.873) pour  $\text{AsNCa}_3$ .

**Tableau 7.15:** Principaux module de Young  $E_{ii}$  et rapports de Poisson pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase orthorhombiques.

		$E_{ii}$ (GPa)			$\eta_{ij}$		
		$E_{11}$	$E_{22}$	$E_{33}$	$\eta_{12}$	$\eta_{13}$	$\eta_{23}$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	91.66	85.61	108.9	0.3225	0.2117	0.1678
	<b>LDA</b>	99.00	100.3	130.5	0.3430	0.2188	0.1323
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	107.4	110.8	117.0	0.2151	0.1701	0.1655
	<b>LDA</b>	113.6	119.6	137.0	0.2807	0.1967	0.1249

#### 7.4.2.2 Vitesses d'ondes élastiques isotropes et température de Debye

Sur le tableau 7.16 on donne les vitesses d'ondes élastiques isotropes ( $v_l, v_t$  et  $v_m$ ) et les températures de Debye, calculées à pression nulles avec la GGA et LDA pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , en utilisant les expressions données précédemment dans le chapitre 5 (équations (5.8), (5.9), (5.10) et (5.11)). Nous trouvons des températures de Debye et des vitesses d'ondes élastiques relativement inférieures à celles des mêmes matériaux en structure cubiques (Tableau 6.11).

**Tableau 7.16:** Densité  $\rho$  (en  $\text{Kg/m}^3$ ), vitesses de son longitudinales, transversales et moyennes (en m/s), et température de Debye (en K) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique.

		$\rho$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
<b>PNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	2599	6755	4045	4476	448
	<b>LDA</b>	2795	7003	4148	4595	471
<b>AsNCa<sub>3</sub></b>	<b>GGA</b>	3205	6147	3797	4188	416
	<b>LDA</b>	3462	6403	3904	4312	444

## 7.5 Etude des propriétés thermodynamique

### 7.5.1 Le volume en fonction de la température

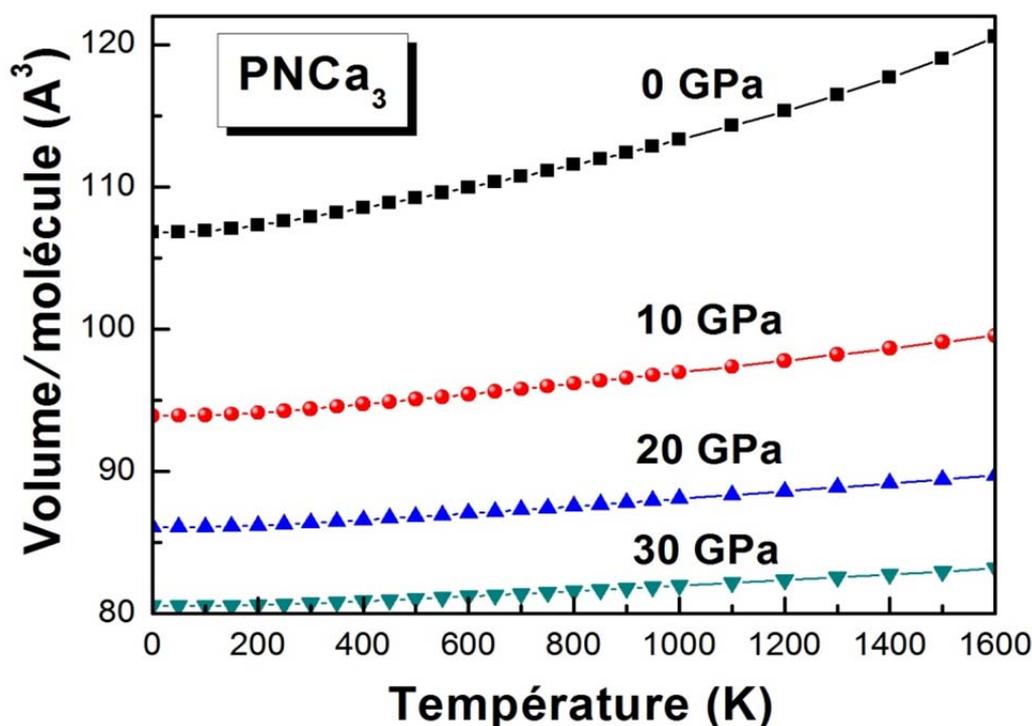
La dépendance en fonction de température du volume de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, à 0, 10, 20 et 30 GPa, est illustrée respectivement sur les figures 7.17 et 7.18. Les deux figures révèlent un accroissement non-linéaire du volume des deux composés avec la hausse de la température pour les différentes pressions considérées. Le volume augmente plus rapidement à pression nulle qu'à haute pression. Entre 200 K et 1600 K, et à 0 GPa, la variation du volume suit les équations :

$$V(T) = 106.447 + 3.94 \times 10^{-3} T + 2.95009 \times 10^{-6} T^2$$

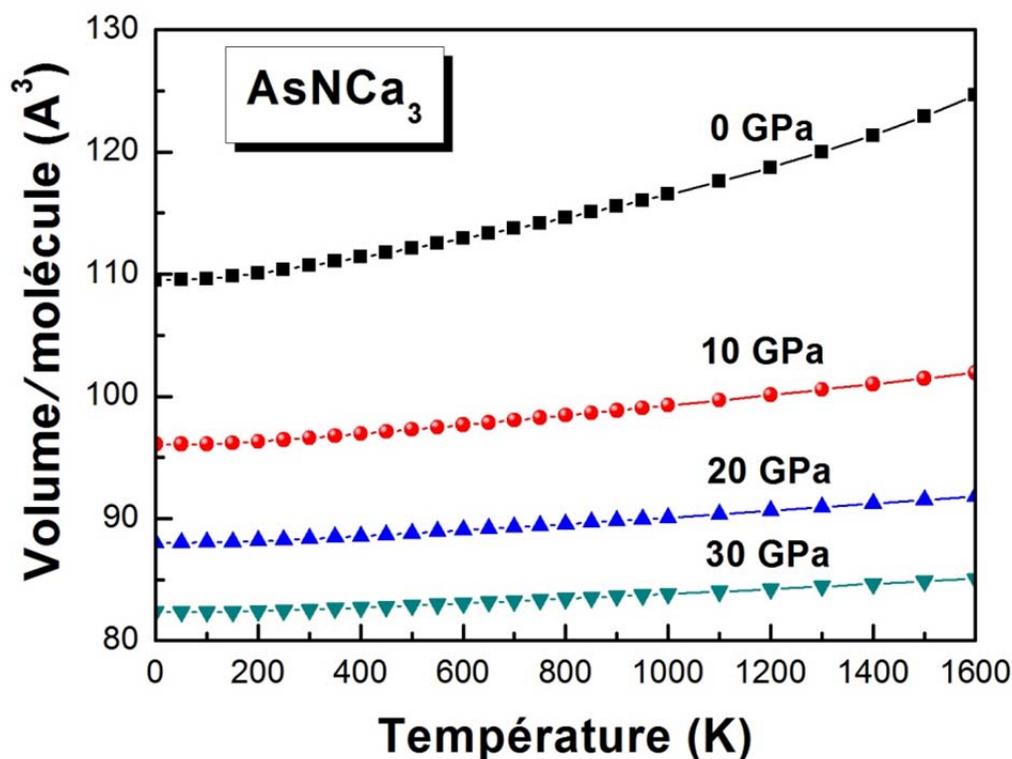
et  $V(T) = 109.2517 + 3.83 \times 10^{-3} T + 3.4979 \times 10^{-6} T^2$ ,

respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ .

A 300 K et pour  $P = 0$  GPa, nous avons calculé un volume par molécule égal  $107.867 \text{ \AA}^3$  et  $110.687 \text{ \AA}^3$ , respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ . Ces valeurs sont en accord avec les valeurs expérimentales de Chern *et al.* [1], (Tableau 7.2).



**Figure 7.17 :** Variation du volume en fonction de la température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{PNCa}_3$  en structure orthorhombique.



**Figure 7.18:** Variation du volume en fonction de la température à 0, 10, 20 et 30 GPa, pour  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique.

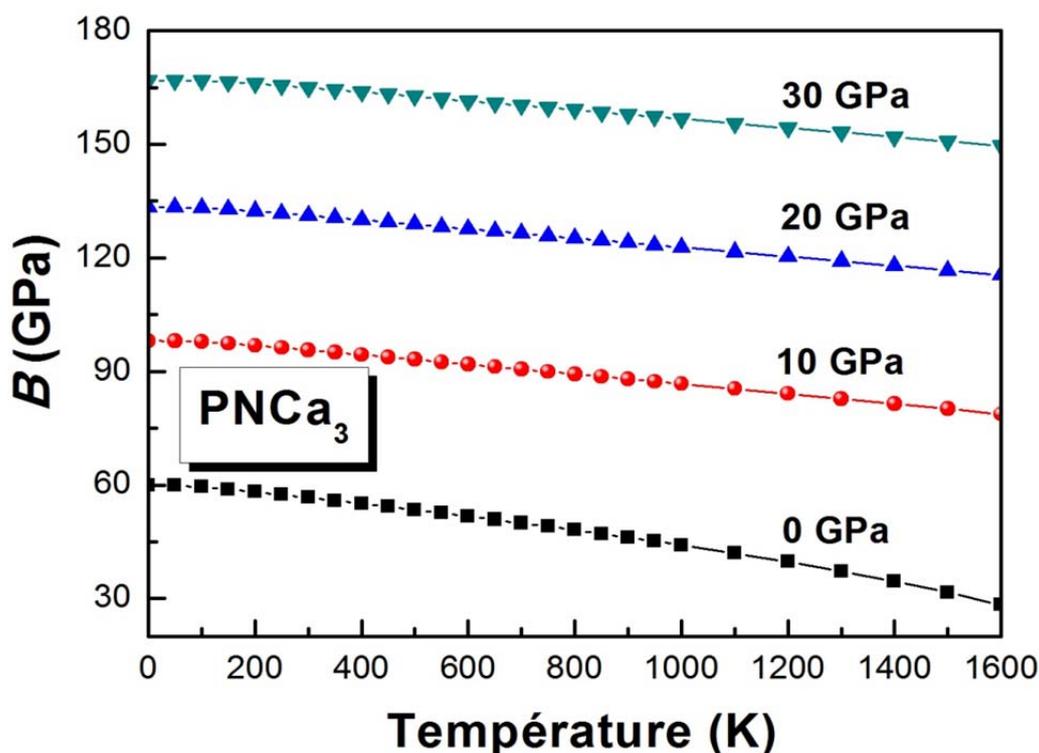
### 7.5.2 Module de compressibilité

Sur les figures 7.19 et 7.20, nous représentons la variation en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa du module de compressibilité de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement. La première remarque qu'on peut tirer de ces figures est que le module de compressibilité affiche le même comportement sous température et pression pour les deux antiperovskites. Pour les différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa,  $B$  de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  est inversement proportionnel à la température ; la compressibilité de ces matériaux augmente avec l'augmentation de la température. A basse température (pour  $T < 200$  K), le changement dans la valeur de  $B$  est très faible, par contre pour des hautes températures, la décroissance de la valeur de  $B$  devient de plus en plus importante. Pour  $T \geq 200$  K, il peut être constaté que le module de compressibilité décroît linéairement avec la température. Afin de donner une bonne estimation au taux de décroissance de  $B$  en température et en pression, nous avons calculé son première dérivée par rapport à la température dans la gamme [200 ; 1600 K], pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7.17. Il apparaît de ce dernier que l'augmentation de la pression influée considérablement sur le taux

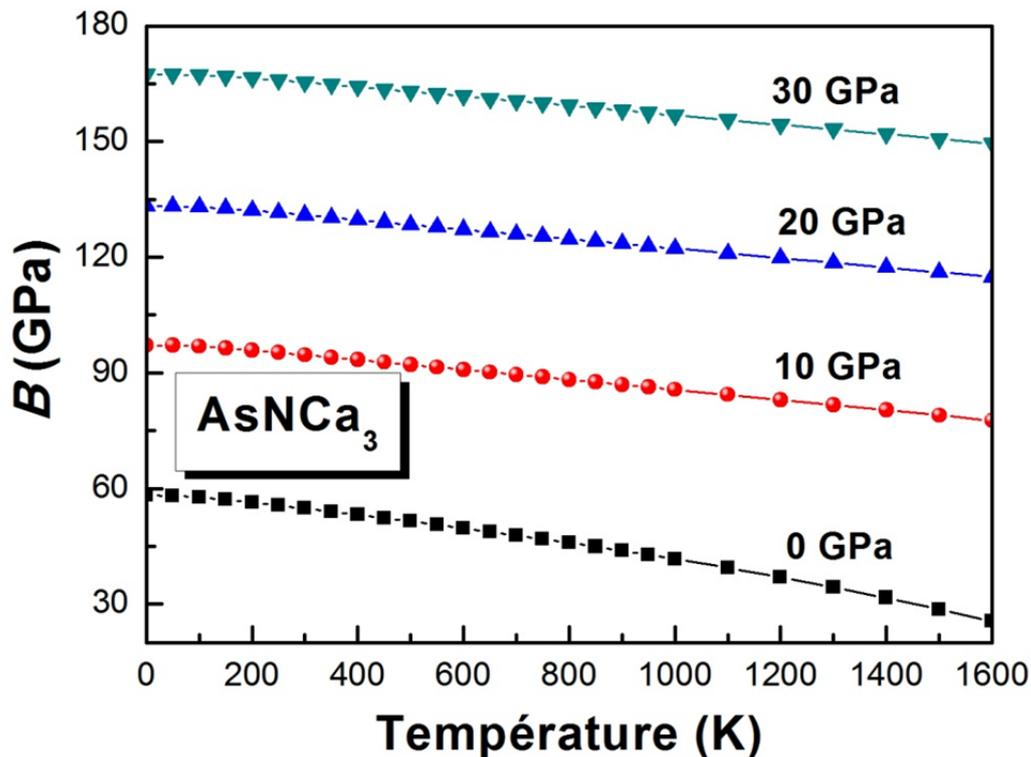
de décroissance de  $B$  avec  $T$  : à pression nulle,  $B$  décroît plus rapidement en température qu'à haute pression. En outre, si on compare, les dérivées de  $B$  par rapport à la pression  $dB/dP$  à température constante (Tableau 7.3) et celles par rapport à la température  $dB/dT$  à pression constante (Tableau 7.17), on peut déduire que l'influence de la pression sur  $B$  est plus importante que celle de la température. Celui-ci est en relation directe avec le changement de volume, résultant de l'application de la pression ou l'augmentation de la température. Les valeurs calculées pour le module de compressibilité à 300 K et 0 GPa égalent à 56.65 GPa et 54.84 GPa pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles des mêmes composées en structure cubique (58.25 GPa et 55.77 GPa pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement).

**Tableau 7.17:** Les dérivées par rapport à la température du module de compressibilité,  $dB/dT$  (en  $10^{-2} \text{ GPa} \cdot \text{K}^{-1}$ ), pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , obtenues à partir d'un lissage des courbes  $B(T)$  pour  $T \geq 200 \text{ K}$  par une équation de type  $B(T) = aT + b$ .

	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
$\text{PNCa}_3$	-2.052	-1.293	-1.21	-1.182
$\text{AsNCa}_3$	-2.142	-1.302	-1.236	-1.219



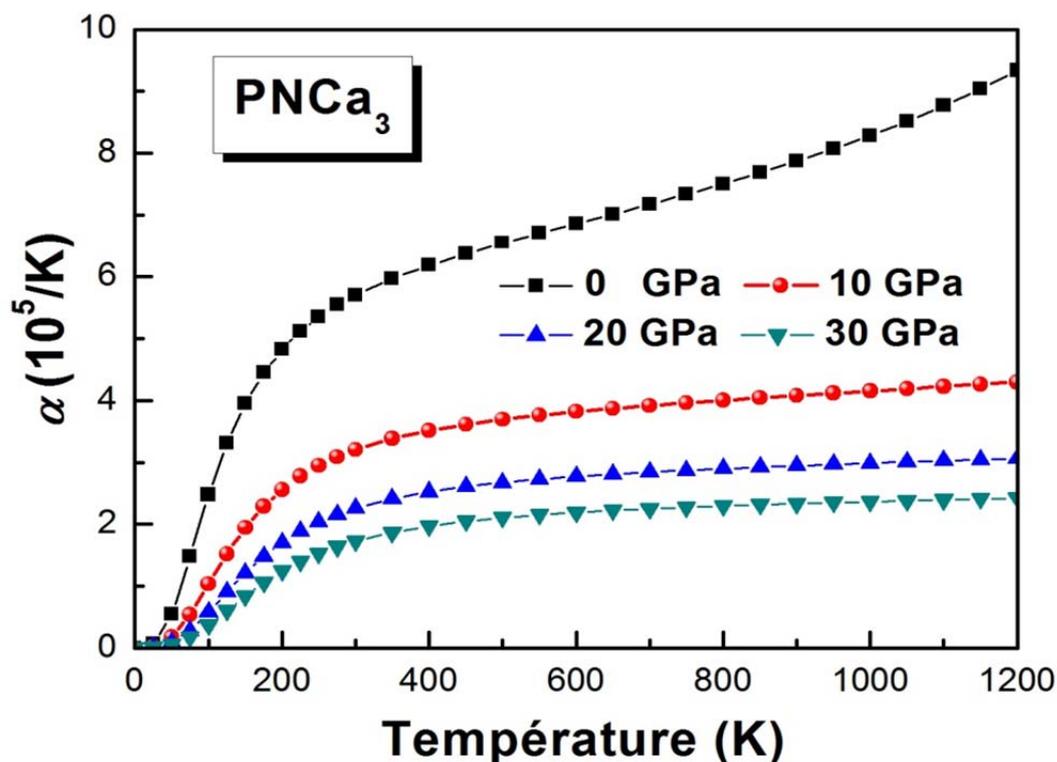
**Figure 7.19:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $\text{PNCa}_3$  en structure  $\text{Pbnm}$  en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



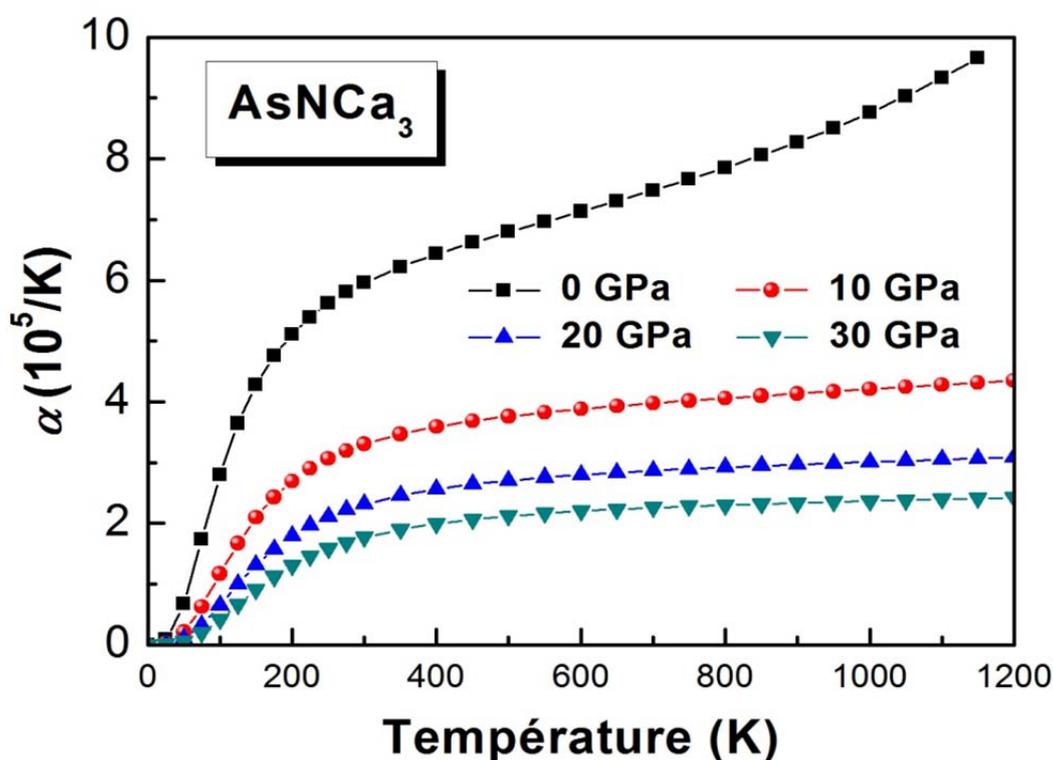
**Figure 7.20:** Variation du module de compressibilité  $B$  de  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $\text{Pbnm}$  en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

### 7.5.3 Coefficient d'expansion thermique

La variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ , en fonction de température et la pression, est illustrée sur les figures 7.21 et 7.22 respectivement. Les diagrammes  $\alpha(T)$  obtenus à 0, 10, 20 et 30 GPa révèlent, en général, un comportement similaire pour les deux composés. L'effet de la pression sur le coefficient  $\alpha$  est faible à basses températures, tandis qu'il devient de plus en plus remarquable à hautes températures. Comme le montre les figures 7.21 et 7.22, à basse température ( $T < 200$  K), l'expansion thermique augmente plus rapidement avec la température ; on peut dire que  $\alpha$  augmente en  $T^3$  à basse température. De l'autre côté, pour des températures élevées ( $T > 300$  K), la variation de  $\alpha$  avec  $T$  s'approche graduellement de l'augmentation linéaire. Les valeurs obtenues pour l'expansion thermique à 300 K et 0 GPa égales à  $5.709 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$  et  $5.961 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement. Il se trouve que la structure orthorhombique pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  est caractérisé par une expansion thermique relativement élevée comparée à celle présentée par la structure antipérovskite cubique pour les mêmes composés ( $5.434 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$  et  $5.766 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ ), ceci est en accord parfait avec les résultats obtenus précédemment pour le module de compressibilité.



**Figure 7.21:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{PNCa}_3$  en structure  $\text{Pbnm}$  en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

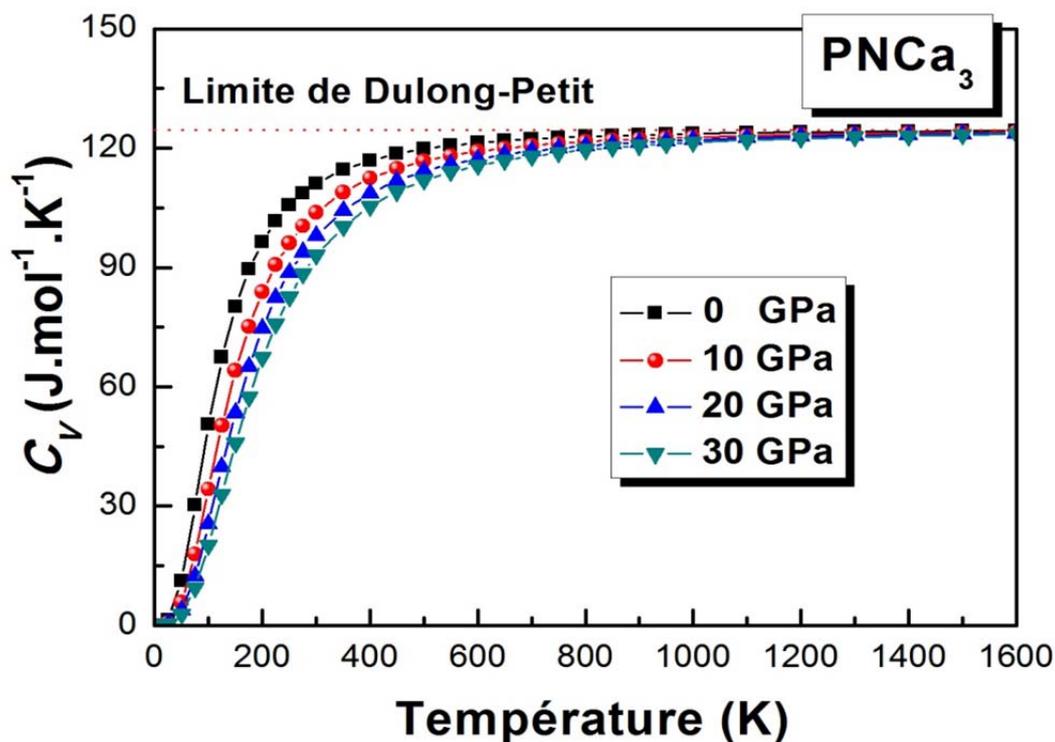


**Figure 7.22:** Variation du coefficient d'expansion thermique de  $\text{AsNCa}_3$  en structure  $\text{Pbnm}$  en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

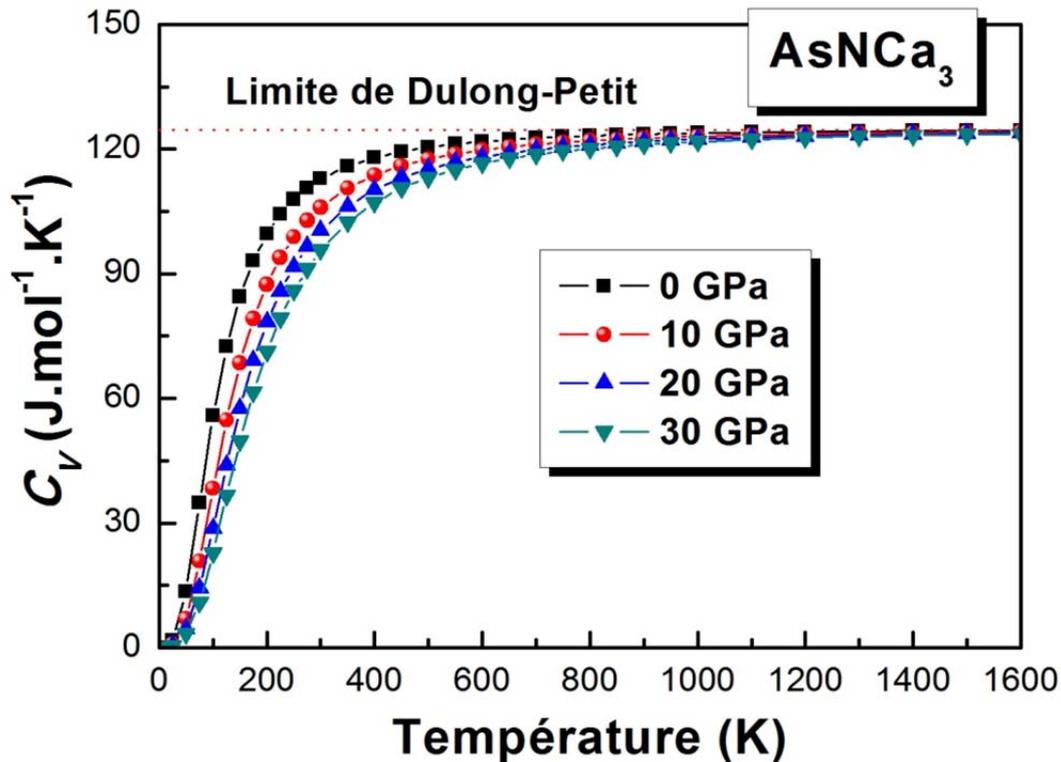
## 7.5.4 La capacité calorifique

### 7.5.4.1 La capacité calorifique à volume constant

Les figures 7.23 et 7.24 présentent l'évolution de la capacité calorifique à volume constant,  $C_V$ , en fonction de la température et de la pression. Pour les deux matériaux, les diagrammes  $C_V(T)$  obtenus à 0, 10, 20 et 30 GPa se ressemblent à ceux obtenus pour les mêmes matériaux en structure cubique. A basse température, nous constatons une augmentation plus rapide de  $C_V$  en fonction de la température ;  $C_V$  augmente en  $T^3$ , en accord avec la loi expérimentale en  $T^3$  pour ce paramètre. Quand la température dépasse 300 K, la valeur de la capacité calorifique  $C_V$  pour les différentes pressions approche graduellement de la limite de Dulong-Petit ( $3nR$ ). A 1600 K et 0 GPa, on a trouvé les valeurs  $124.39 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $124.44 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement. Les valeurs de  $C_V$  obtenus à 300 K et 0 GPa sont de l'ordre de  $111.12 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $112.76 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour les mêmes matériaux en structure cubique ( $107.95 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $111.37 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement).



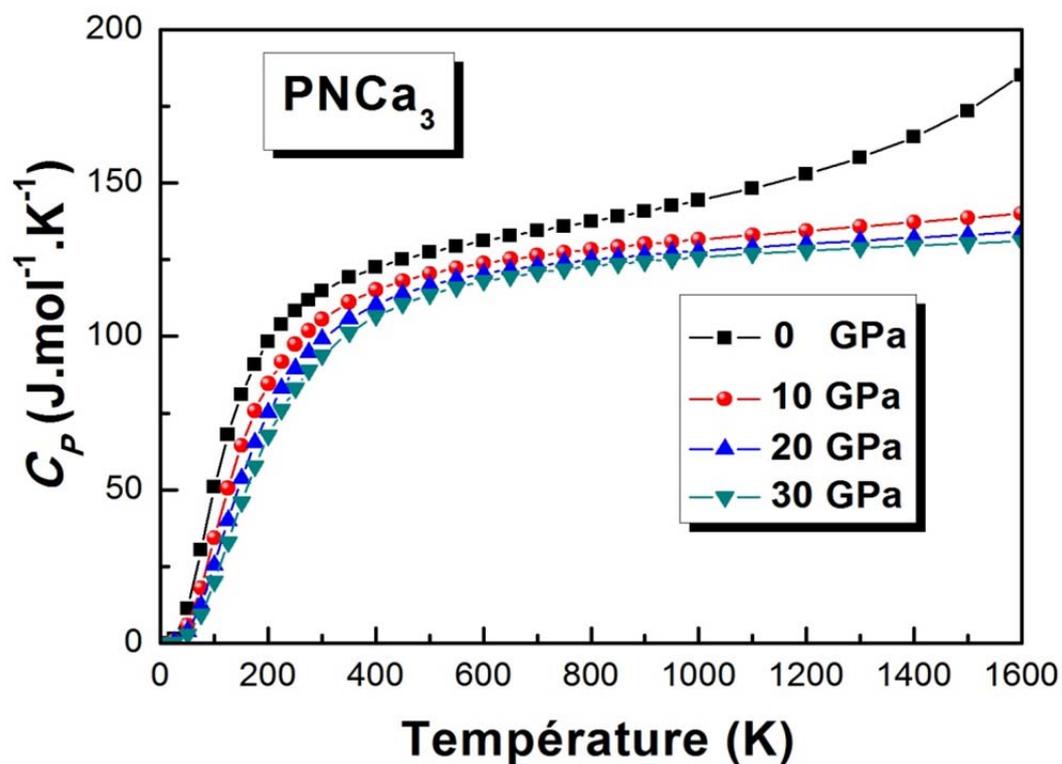
**Figure 7.23:** Changement de la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  de  $\text{PNCa}_3$  en phase Pbnm avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



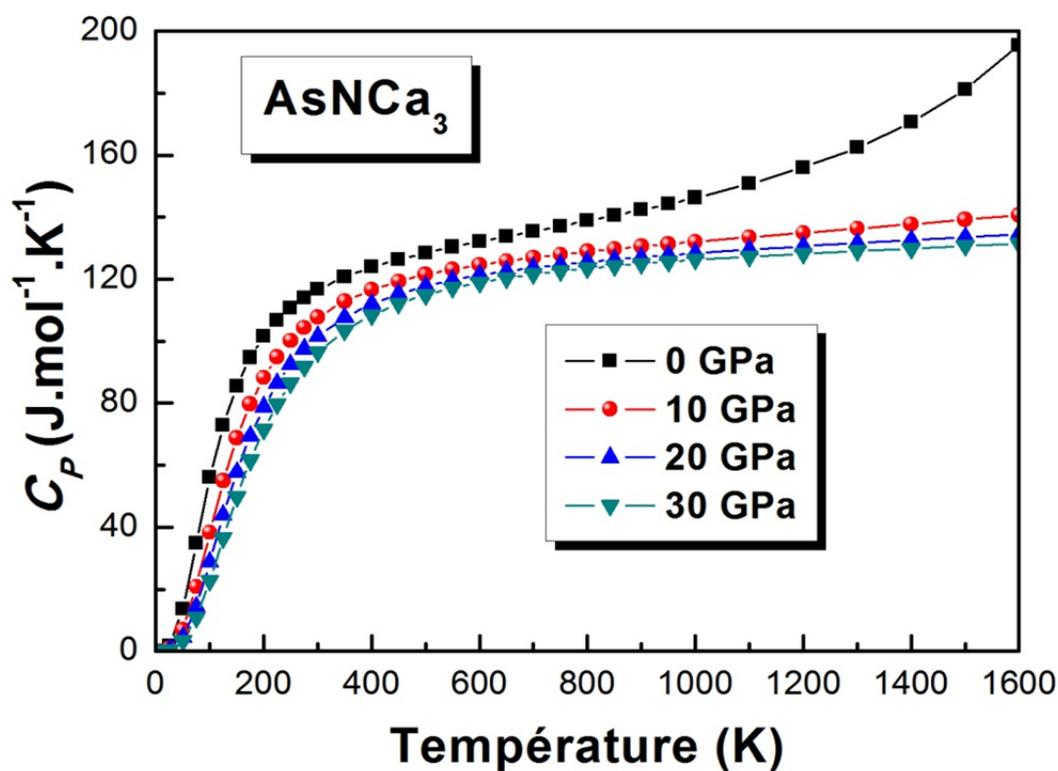
**Figure 7.24:** Changement de la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  de  $\text{AsNCa}_3$  en phase Pbnm avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

#### 7.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante

Les figures 7.25 et 7.26 schématisent la variation de  $C_P$  en fonction de la température et de la pression pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  respectivement. Les figures révèlent une proportionnalité directe entre  $C_P$  et la température  $T$  ; pour une pression donnée,  $C_P$  augmente avec l'augmentation de la température. Il se trouve qu'à basse température ( $T < 200$  K), le comportement sous pression et température affiché par la capacité calorifique  $C_P$  est identique à celui présenté par  $C_V$  et  $\alpha$  sous les mêmes conditions :  $C_P$  augmente en  $T^3$  à basses températures. A haute température, l'accroissement de  $C_P$  avec  $T$  devient modéré. Comme montré les figures 7.25 et 7.26, l'augmentation de la pression influe considérablement sur la variation de  $C_P$  avec  $T$ . A 300 K et 0 GPa,  $C_P$  égale  $114.72 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $116.66 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectivement pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ .



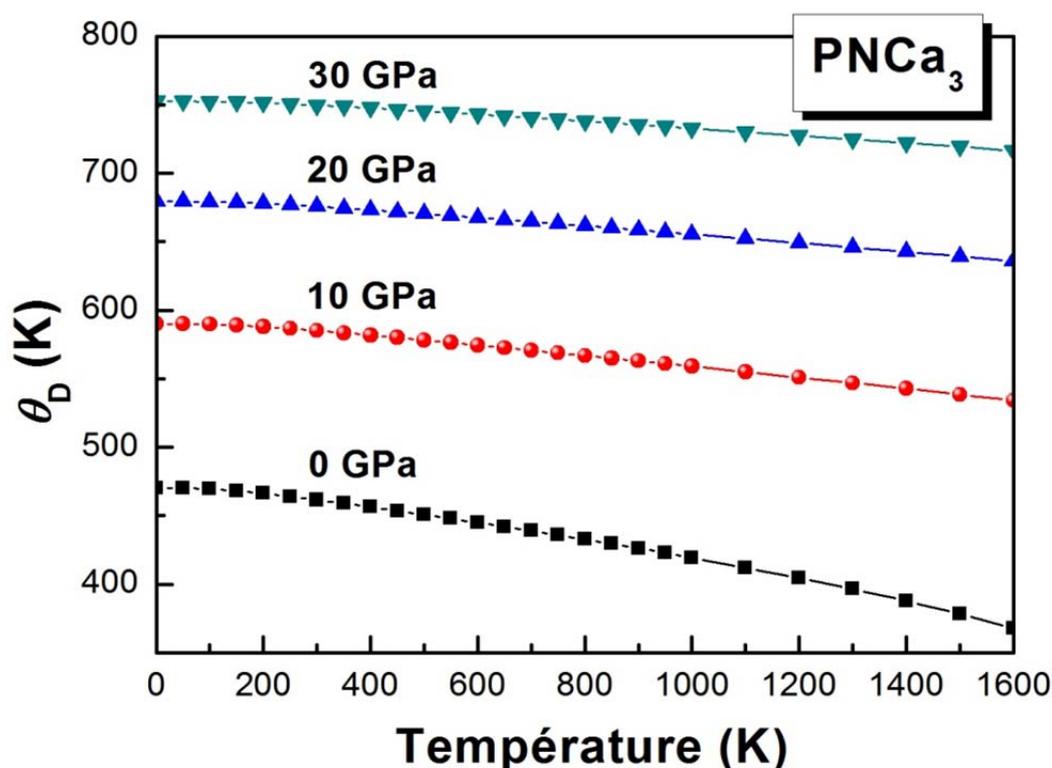
**Figure 7.25:** Changement de la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  de  $\text{PNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$  avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



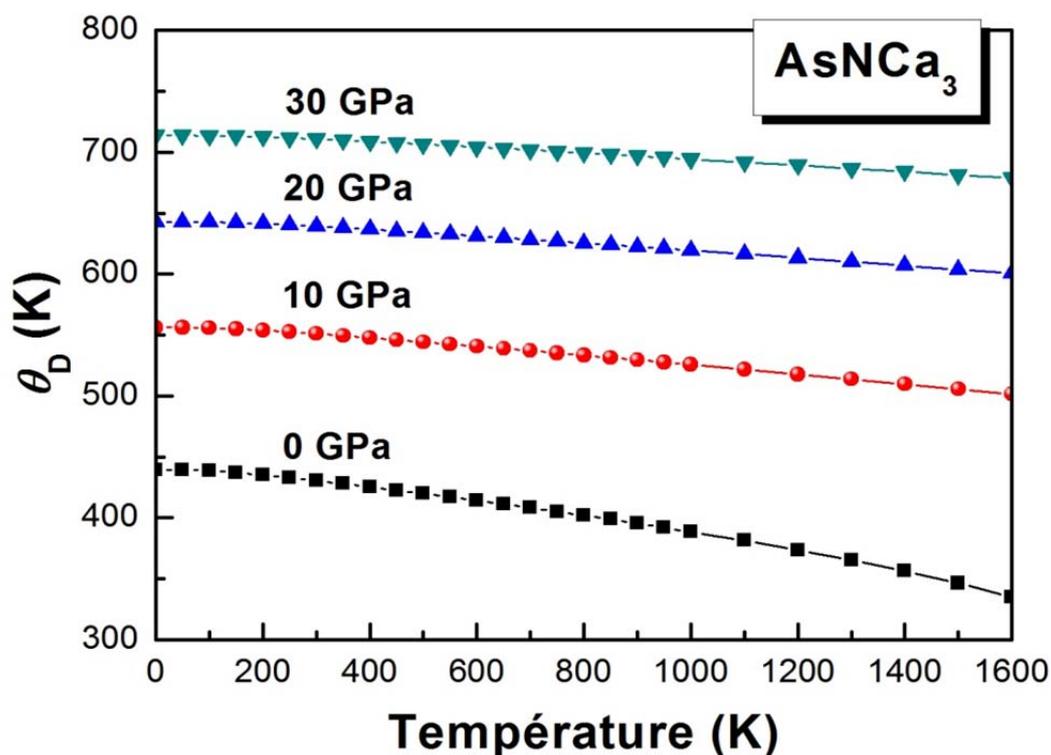
**Figure 7.26:** Changement de la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  de  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $\text{Pbnm}$  avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

### 7.5.5 Température de Debye

Les figures 7.27 et 7.28 montrent la variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression. Comme nous le pouvons remarquer sur ces figures, le comportement général de  $\theta_D$  sous température et pression pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique ne diffère pas de celui de ces deux matériaux en structure cubique et celui des autres antipérovskites étudiés dans le premier et le deuxième chapitre. Pour  $T < 150$ , il peut être observé que  $\theta_D$  est constante. Quand  $T$  augmente ( $T \geq 200$  K), la température de Debye décroît linéairement avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la pression affecte considérablement la vitesse de changement de  $\theta_D$  en température, comme le montre le tableau 7.18, et peut être remarqué aussi sur les figures 7.27 et 7.28. À 300 K et 0 GPa, nous avons trouvé :  $\theta_D(\text{PNCa}_3) = 461.56\text{K}$  et  $\theta_D(\text{AsNCa}_3) = 430.48\text{K}$ . La structure cubique pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  possède une température de Debye ( $\theta_D(\text{PNCa}_3) = 517.7\text{K}$  et  $\theta_D(\text{AsNCa}_3) = 456.9\text{K}$ ) supérieur à celui de la structure orthorhombique pour les mêmes matériaux.



**Figure 7.27:** Variation de la température de Debye de  $\text{PNCa}_3$  en structure  $\text{Pbnm}$  avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.



**Figure 7.28:** Variation de la température de Debye de  $\text{PNCa}_3$  en structure  $Pbnm$  avec la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

**Tableau 7.18:** Les dérivées par rapport à la température de la température de Debye ;  $d\theta_D/dt$  (en  $10^{-2}$ ) pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en structure orthorhombique, obtenues à 0, 10, 20 et 30 GPa par lissage des courbes  $\theta_D(T)$  pour  $T \geq 200$  K par une équation de type  $\theta_D(T) = aT + b$ .

Matériau	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
$\text{PNCa}_3$	-6.829	-3.863	-3.02	-2.516
$\text{AsNCa}_3$	-6.894	-3.768	-2.947	-2.443

## 7.6 Conclusion

On a étudié dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des deux antipérovskites à base d'azote  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  dans la structure orthorhombique. Les géométries structurales optimisées pour la structure  $Pbnm$  pour les deux cas  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux et

les données théoriques disponibles. La considération des courbes d'énergie totale en fonction de volume pour les deux phases, cubique et orthorhombique, indique que la phase orthorhombique est énergétiquement la plus stable pour les deux antipérovskites étudiés. Les spectres des structures de bandes et les diagrammes de densité d'états correspondante obtenus dans le cadre de l'approximation GGA et LDA révèlent un comportement isolant pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  avec des bandes interdites  $\Gamma$ - $\Gamma$  relativement plus larges comparées à celles trouvées pour les mêmes composés en structure cubique. La considération des densités d'états électroniques projetés sur chaque site, l'analyse de population de Mulliken et les cartes de densité de charges de valence met en évidence le caractère covalent-ionique de liaisons chimiques de nos systèmes en structure  $Pbnm$ . On a montré que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  peuvent subir une métallisation, transition isolant  $\rightarrow$  métal, sous l'effet de la pression pour des valeurs supérieures à 40 GPa. L'étude des propriétés élastiques de ces deux systèmes en états monocristallin et polycristallin a mis en évidence leur stabilité mécanique à pression nulle. Il se trouve que la structure orthorhombique présente des propriétés mécaniques similaires comparée à la structure cubique. Comme dans la structure cubique, la structure  $Pbnm$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  est caractérisée par une légère anisotropie élastique dans les deux états mono et polycristallin. On a montré, en se basant sur la proposition de Pugh, que même en structure  $Pbnm$   $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  doivent être classés comme des matériaux fragiles. L'étude des propriétés thermodynamiques de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  dans la phase orthorhombique a mis en évidence un comportement sous température et pression similaire à celui affiché par la structure cubique.

**Bibliographies**

- [1] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415.
- [2] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Goldstone, J. Solid State Chem. 96 (1992) 426.
- [3] P.R. Vansant, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, and J. L. Martins, Phys. Stat. sol. (b) 198, 87 (1996).
- [4] P.R. Vansant, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, Phys. Rev. B 57 (1998) 7615.
- [5] P.R. Vansant, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, and J. L. Martins, Computational Material Science 10 (1998) 298.
- [6] F. Birch, J. Geophys. Res. B 83 (1978) 1257.
- [7] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [8] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price. EMU Notes in Mineralogy, vol. 4; 2002. p. 83-170 [Chapter 5].
- [9] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [10] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.

---

# **CHAPITRE 8**

## ***Conclusion générale***

---

---

# CHAPITRE 8

## Conclusion générale

---

### SOMMAIRE

---

8.1	Conclusion sur les antiperovskites $X^{IV}NCa_3$ ( $X^{IV} \equiv Ge, Sn$ et $Pb$ )	305
8.2	Conclusion sur les antiperovskite $X^VNCa_3$ ( $X^V \equiv P, As, Sb$ et $Bi$ )	306
8.3	Conclusion sur $PNCa_3$ et $AsNCa_3$ en structure orthorhombiques	307
8.4	Perspectives	308

---



Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques et les propriétés de liaisons des antipérovskites à base d'azote  $X^{IV}N\text{Ca}_3$  ( $X^{IV} \equiv \text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{Pb}$ ) et  $X^V\text{N}\text{Ca}_3$  ( $X^V \equiv \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  et  $\text{Bi}$ ), en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des deux approximations pour l'échange et la corrélation GGA-PBE et LDA-CAPZ. Les propriétés thermodynamiques des antipérovskites étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

### 8.1 Conclusion sur les antipérovskites $X^{IV}N\text{Ca}_3$ ( $X^{IV} \equiv \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{Pb}$ )

Tout d'abord nous avons réalisé une série de calculs *ab-initio* pour déterminer, sous l'effet de la pression, les diverses propriétés des composés antipérovskites  $\text{GeN}\text{Ca}_3$ ,  $\text{SnN}\text{Ca}_3$  et  $\text{PbN}\text{Ca}_3$ . Les paramètres de réseau calculés avec la GGA et LDA sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ont montré que les trois composés antipérovskites  $\text{GeN}\text{Ca}_3$ ,  $\text{SnN}\text{Ca}_3$  et  $\text{PbN}\text{Ca}_3$  sont des conducteurs. En se basant sur l'analyse de population de Mulliken, le calcul des distributions de charges électroniques de valence, et aussi l'analyse des spectres de densités d'états atomiques (PDOS), nous avons montré que les liaisons chimiques dans les trois composés se décrivent par une mixture de liaisons covalente-ionique-métallique. Nous avons calculé les constantes élastiques de  $\text{GeN}\text{Ca}_3$ ,  $\text{SnN}\text{Ca}_3$  et  $\text{PbN}\text{Ca}_3$  en phase mono et polycristallin. Nos calculs ont montré que les trois systèmes sont caractérisés par une légère anisotropie élastique en cisaillement ; les trois antipérovskites sont plus résistif à la compression uniaxiale comparée au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa avec la GGA et LDA, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure antipérovskite cubique pour les trois systèmes. Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotropes ; module de compressibilité  $B$ , module de cisaillement  $G$  et module de Young  $E$  ont montré la décroissance des valeurs de ces trois paramètres en passant de  $\text{GeN}\text{Ca}_3$  à  $\text{SnN}\text{Ca}_3$  à  $\text{PbN}\text{Ca}_3$ . Les modules de compressibilités des trois composés vérifient la proportionnalité inverse avec le volume. En calculant les rapports  $B/G$  et basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que  $\text{GeN}\text{Ca}_3$  à  $\text{SnN}\text{Ca}_3$  à  $\text{PbN}\text{Ca}_3$  doivent être classés comme matériaux fragiles. Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ont révélé que

les liaisons chimiques de nos composés ne sont pas purement ionique ce qu'est en accord avec les résultats extraits de l'étude de la structure électronique de ces systèmes. L'étude de la variation des constantes élastiques avec la pression a révélé la stabilité de la structure antipérovskite cubique simple pour les composés étudiés au cours de la gamme considérée pour la pression [0 ; 40 GPa]. En employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques de  $\text{GeNCa}_3$  à  $\text{SnNCa}_3$  à  $\text{PbNCa}_3$  sous l'effet de la température entre 0 et 1600 K et de la pression entre 0 et 30 GPa. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour l'ensemble des trois composés étudiés. Il a été trouvé que le paramètre de réseau augmente considérablement avec la température. À basse température ( $T < 200$  K), le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  se comportent de la même manière sous l'effet de la température ;  $\alpha$ ,  $C_P$  et  $C_V$  augmentent en  $T^3$ . À haute température,  $C_V$  converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit. La température de Debye est constante à basse température ( $T < 200$  K) et elle décroît linéairement avec la température pour  $T > 200$  K. Le même comportement est enregistré pour le module de compressibilité ;  $B$  est constant à basse température et décroît linéairement avec la température quand  $T > 200$  K. La relation  $B \propto 1/V$  est toujours vérifiée. Il a été montré que l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de variation des différents paramètres ( $a$ ,  $B$ ,  $\alpha$ ,  $C_P$ ,  $C_V$  et  $\theta_D$ ) avec la température.

## 8.2 Conclusion sur les antipérovskites $X^V\text{NCa}_3$ ( $X^V \equiv \text{P, As, Sb et Bi}$ )

En deuxième étape, nous avons concentré sur l'étude des propriétés physiques des systèmes  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Les paramètres de maille calculés dans le cadre de la GGA et LDA s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux de Chern et ces collaborateurs et aussi avec les résultats rapportés dans des précédents calculs. Le calcul de la structure électronique montre que ces quatre systèmes possèdent un comportement isolant pour les cas de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  et un comportement semi-conducteur pour  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Dans notre étude nous avons montré que l'application de la pression sur ces matériaux provoque une fermeture de la bande interdite ; la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la pression pour les quatre antipérovskites. Ainsi, la pression peut produire la métallisation de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  ; une transition isolant/semiconducteur  $\rightarrow$  métal apparaît à haute pression. L'étude des propriétés de liaison a montré que ces matériaux sont caractérisés par une mixture de liaison covalente-ionique. Les propriétés élastiques de  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$  ont été examinées en phase

monocristalline ainsi qu'en phase polycristalline. Notre étude a montré que la rigidité décroît quand on passe de  $\text{PNCa}_3$  à  $\text{BiNCa}_3$ . Les quatre systèmes sont caractérisés par une légère anisotropie élastique augmentant dans le sens ;  $\text{PNCa}_3 \rightarrow \text{AsNCa}_3 \rightarrow \text{SbNCa}_3 \rightarrow \text{BiNCa}_3$ . En analysant les rapports  $B/G$  et basant sur la proposition de Pugh, on a montré que les quatre antipérovskites peuvent être classés comme matériaux fragiles. L'étude de l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques des quatre antipérovskites a montré la stabilité mécanique de la structure cubique  $Pm-3m$  pour les quatre systèmes étudiés au cours de la fenêtre de pression considérée [0 ; 40 GPa]. L'étude des propriétés thermodynamiques effectuée en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye a révélé un comportement thermodynamique sous pression et sous température, en générale, similaire pour l'ensemble des antipérovskites  $\text{PNCa}_3$ ,  $\text{AsNCa}_3$ ,  $\text{SbNCa}_3$  et  $\text{BiNCa}_3$ . Le paramètre de réseau augmente considérablement avec la température pour les différentes pressions considérées. Il se trouve que l'augmentation de la pression influe significativement sur l'évolution du paramètre de réseau en fonction de la température. À basse température ( $T < 200$  K), nous avons montré un comportement entièrement identique sous température et pression pour le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ . À une pression donnée, les trois paramètres  $\alpha$ ,  $C_P$  et  $C_V$  augmentent en  $T^3$ . À haute température et pour une pression donnée, nos calculs ont montré que la capacité calorifique  $C_V$  s'approche graduellement de la limite de Dulong-Petit ( $\approx 3nR$ ). On a montré que pour des basses températures ( $T < 200$  K), la température de Debye est constante, tandis que pour des températures élevées ( $T > 200$  K)  $\theta_D$  décroît quasi linéairement en fonction de la température. Un comportement sous pression et température identique à celui de la température de Debye a été enregistré pour le module de compressibilité  $B$  des quatre composés  $X^V\text{NCa}_3$  ; pour les différentes pressions considérées,  $B$  est constant pour des températures  $T < 200$  K, mais pour  $T > 200$  K le module de compressibilité décroît quasi-linéairement avec la température ( $B$  vérifié la relation  $B \propto 1/V$ ).

### 8.3 Conclusion sur $\text{PNCa}_3$ et $\text{AsNCa}_3$ en structure orthorhombiques

En troisième étape, nous avons complété notre étude des deux antipérovskites  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  par examiner leurs diverses propriétés dans la structure orthorhombique. Les géométries structurales d'équilibres de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  en phase  $Pbnm$ , optimisées à 0 GPa et 0 K avec GGA et LDA, sont en parfait accord avec les mesures expérimentales effectuées par Chern et son groupe et les résultats théoriques rapportés par Vasant et *al.* La considération des courbes d'énergie totale en fonction de volume pour les deux phases,

cubique et orthorhombique, indique que la phase orthorhombique est énergétiquement la plus stable pour les deux composés  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$ . Les spectres des structures de bandes et les diagrammes de densité d'états correspondante obtenus dans le cadre de l'approximation GGA et LDA révèlent un comportement isolant pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  avec des bandes interdites  $\Gamma$ - $\Gamma$  relativement larges comparées à celles trouvées pour la structure cubique. La considération des densités d'états électroniques projetées sur chaque site, l'analyse de population de Mulliken et les cartes de densité de charges de valence met en évidence le caractère covalent-ionique de liaisons chimiques de nos systèmes en structure  $Pbnm$ . On a montré que  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  peuvent subir une métallisation, transition isolant  $\rightarrow$  métal, sous l'effet de la pression pour des valeurs supérieures à 40 GPa. L'étude des propriétés élastiques de ces deux systèmes en états monocristallin et polycristallin a mis en évidence leur stabilité mécanique à pression nulle. Il se trouve que la structure orthorhombique présente des propriétés mécaniques similaires à celles obtenues pour la structure cubique. Comme dans la structure cubique, la structure  $Pbnm$  pour  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  est caractérisée par une légère anisotropie élastique dans les deux états mono et polycristallin. On a montré, en se basant sur la proposition de Pugh, que même en structure  $Pbnm$   $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  doivent être classés comme des matériaux fragiles. L'étude des propriétés thermodynamiques de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  dans la phase orthorhombique a mis en évidence un comportement sous température et pression pour les différents paramètres calculés relativement similaire à celui affiché par les mêmes composés en phase cubique.

## 8.4 Perspectives

Les travaux de la présente thèse présentent une contribution à l'étude par voie *ab-initio* de quelques propriétés physiques des antipérovskites à base d'azote  $X^{\text{IV}}\text{NCa}_3$  ( $X^{\text{IV}} \equiv \text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{Pb}$ ) et  $X^{\text{V}}\text{NCa}_3$  ( $X^{\text{V}} \equiv \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  et  $\text{Bi}$ ). Cependant, elles restent encore d'autres propriétés de ces composés qui méritent d'être explorées, telles que les propriétés optiques et ainsi que l'étude de la stabilité structurale de  $\text{PNCa}_3$  et  $\text{AsNCa}_3$  sous l'effet de la température. Dans la suite de ce travail on va aussi se concentrer sur l'étude des différentes propriétés physiques et spécifiquement la structure électronique, moyennant la méthode DFT+ $U$  (LDA+ $U$  et GGA+ $U$ ), des antipérovskites à base d'oxygène  $X^{\text{IV}}\text{OCa}_3$ ,  $X^{\text{IV}}\text{OSr}_3$  et  $X^{\text{IV}}\text{OBa}_3$  avec  $X^{\text{IV}} \equiv \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{Pb}$ . Ces composés, comme nous l'avons signalé précédemment dans l'introduction générale, présentent des variétés intéressantes de propriétés physico-chimiques qui dépendent fortement de la composition chimique considérée.

---

# **ANNEXES**

---

---

# **ANNEXE A**

## ***Méthode de Hartree-Fock***

---

---

# ANNEXE A

## Méthode de Hartree-Fock

---

### SOMMAIRE

---

A.1	Approximation de Hartree-Fock (SCF)	315
A.1.1	Produit de Hartree	315
A.1.2	Méthode de Hartree-Fock	319
	Bibliographies	326

---

*Ce premier annexe a été inspiré de plusieurs ouvrages de chimie quantique de références [1-14].*



## A.1 Approximation de Hartree-Fock (SCF)

L'approximation de Hartree-Fock, appelée aussi approximation du champ autocohérent (SCFA), a été développée afin de permettre la résolution du problème multiélectronique résultant de l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation a été introduite premièrement par Hartree en 1928 [15]. Par la suite, Slater [16] rendit la méthode de Hartree directement applicable en proposant la décomposition de la fonction d'onde en produit de fonctions d'onde monoélectroniques. En 1930, Slater et Fock introduisent le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (développé par Pauli) et par conséquent l'effet d'échange dans la méthode de Hartree. L'approximation de Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisable qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications.

### A.1.1 Produit de Hartree

La première méthode non perturbative considérée dans la résolution du problème multiélectronique a été introduite par Hartree en 1928 [15]. Reposant sur une base purement intuitive, Hartree a introduit la notion d'orbitales moléculaires et atomiques, et propose d'approcher la fonction d'onde à  $N$  électrons  $\Psi$ , par un produit de  $N$  fonctions d'onde monoélectroniques,  $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$  appelées spinorbitales. Les mouvements des électrons sont supposés non corrélés<sup>1</sup>, et chacun des électrons est décrit dans le champ moyen créé par les autres électrons. Le comportement d'un seul électron est ainsi soumis à un potentiel électronique moyen reproduisant l'effet de tous les autres électrons sur cet électron. La fonction d'onde de Hartree est donnée par l'expression suivante :

$$\Psi_H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{x}_i) = \varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{x}_N), \quad (\text{A.1})$$

avec  $\mathbf{x}_i$  regroupe l'ensemble de coordonnées spatiales et de spin,  $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$ .

Nous récrivons l'hamiltonien du système à  $N$  électrons (équation (2.5), chapitre 2) sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_1(i) + \sum_{i \neq j} \hat{v}_2(i, j), \quad (\text{A.2})$$

où  $\hat{h}_1(i)$  est un opérateur monoélectronique, souvent appelé l'Hamiltonien du cœur  $\hat{h}^{\text{core}}$ . Il

<sup>1</sup> Les électrons sont considérés comme étant des particules indépendantes (approximation *de particules indépendantes*), et chacun des électrons du système se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons.

décrit le mouvement d'un électron ( $i$ ) interagir avec tous les noyaux du système, et aussi probablement d'autres champs externes, via le potentiel externe  $v_{\text{ext}}$  :

$$\hat{h}_1(i) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \quad \text{avec} \quad v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = -\sum_I^P \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (\text{A.3}), (\text{A.4})$$

$\hat{v}_2(i, j)$  est un opérateur Coulombien bi-électronique exprime le potentiel ou le champ moyen que subit un électron de la part de ses congénères.

$$\hat{v}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^{-1}. \quad (\text{A.5})$$

Les équations du champ autocohérent de Hartree (HSCF) s'obtiennent en appliquant le principe variationnel pour une fonction d'onde électronique d'essais de la forme de produit de Hartree  $\Psi^{\text{HP}}$  (A.1). L'énergie variationnelle est composée de deux parties, l'une résultante de l'opérateur monoélectronique  $\hat{h}_1(i)$  et l'autre de l'opérateur bi-électronique  $\hat{v}_2(i, j)$  :

$$E^{\text{Hartree}} = \langle \Psi^{\text{HP}} | \hat{H} | \Psi^{\text{HP}} \rangle = \langle \Psi^{\text{HP}} | \sum_i \hat{h}_1(i) | \Psi^{\text{HP}} \rangle + \langle \Psi^{\text{HP}} | \sum_{i \neq j} \hat{v}_2(i, j) | \Psi^{\text{HP}} \rangle, \quad (\text{A.6})$$

La contribution monoélectronique à l'énergie est,

$$E^{(1)} = \int \Psi_{\text{HP}}^* \left( \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(i) \right) \Psi_{\text{HP}} \, d\mathbf{x} \quad (\text{A.7})$$

La substitution de (A.1) dans (A.7) donnera lieu à  $N$  termes de la la forme

$$\begin{aligned} E_{ii} &= \int \dots \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \dots \varphi_N^*(\mathbf{x}_N) \hat{h}_1(i) \varphi_1(\mathbf{x}_1) \dots \varphi_N(\mathbf{x}_N) \, d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) \hat{h}_1(i) \varphi_i(\mathbf{x}_i) \, d\mathbf{x}_i. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

où la deuxième ligne a été obtenue en supposant que les orbitales monoélectroniques sont normalisées à 1, et utilisant le fait que  $\hat{h}_1(i)$  ne dépend que des variables de  $i$ -ième électron.

Par conséquent,

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N E_{ii} \quad (\text{A.9})$$

De la même manière, on obtient la contribution biélectronique à l'énergie,

$$E^{(2)} = \int \Psi_{\text{HP}}^*(\mathbf{x}) (\hat{v}_2(i, j)) \Psi_{\text{HP}}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (\text{A.10})$$

bien que maintenant les intégrales à deux électrons ne peuvent pas être factorisées :

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \dots \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \dots \varphi_N^*(\mathbf{x}_N) \hat{v}_2(i, j) \varphi_1(\mathbf{x}_1) \dots \varphi_N(\mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) \varphi_j^*(\mathbf{x}_j) \hat{v}_2(i, j) \varphi_j(\mathbf{x}_j) \varphi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Comme l'opérateur potentiel est multiplicatif, cette expression peut être réécrite en fonction des densités partielles des électrons  $\rho_i(i) = |\varphi_i(\mathbf{x}_i)|^2$  :

$$J_{ij} = \iint \rho_i(i) \hat{v}_2(i, j) \rho_j(j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j = \iint \frac{\rho_i(i) \rho_j(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j. \quad (\text{A.12})$$

Ces intégrales sont appelées, intégrales de Coulomb. Par conséquent, la contribution bi-électronique à l'énergie :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N J_{ij} \quad (\text{A.13})$$

où le facteur  $1/2$  remis le double comptage de  $J_{ij}$  et  $J_{ji}$ . La dégénérescence de spin sera explicitement prise en compte dans la prochaine section. Finalement, l'énergie totale donnée par l'approche du champ autocohérent de Hartree (HSCF) est :

$$E_{\text{HSCF}} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij}. \quad (\text{A.14})$$

On peut maintenant étudier la variation de cette énergie en fonction des orbitales monoélectroniques  $\varphi_i^*(\mathbf{r}_i)$  qui sont considérées comme indépendantes de  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ . En outre, nous devons imposer des contraintes de normalisation appropriées. L'équation variationnelle s'écrit alors

$$\delta \left\{ E_{\text{HSCF}} - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left( \int |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i - 1 \right) \right\} = 0, \quad (\text{A.15})$$

où les  $\varepsilon_i$  sont les multiplicateurs de Lagrange. Les équations correspondantes de Lagrange conduisent à un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule dans un potentiel effectif

dépendant de l'état qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons, comme initialement proposé par Hartree:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{\text{eff}}^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.16})$$

$$v_{\text{eff}}^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{A.17})$$

Le deuxième terme de (A.17) représente le potentiel électrostatique classique ressenti par l'électron ( $i$ ), qui est dû à la distribution de charge de tous les autres électrons dans le système. Si les équations variationnelles sont soigneusement écrites, on peut observer qu'il y a une contribution constante supplémentaire  $\sum_{j \neq i} E_{jj}$  à l'équation (A.16). Par écrit les équations comme précédemment, ces facteurs constants sans importance ont été inclus dans la phase des orbitales monoélectroniques.

Dans l'approximation HSCF, l'énergie ne peut pas simplement être écrite comme une somme de valeurs propres de (A.16). La formulation en termes de potentiel effectif met en compte l'interaction électron-électron comptée deux fois, comme on peut le vérifier par le calcul des éléments de la matrice de l'Hamiltonien effectif :

$$\varepsilon_i = E_{ii} + \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (\text{A.18})$$

Tenant ceci en compte, l'expression correcte de l'énergie en termes de valeurs propres est :

$$E_{\text{HSCF}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (\text{A.19})$$

L'ensemble de  $N$  équations différentielles partielles couplées (A.16) peut être résolu en minimisant l'énergie par rapport à un ensemble de paramètres variationnels dans une fonction d'onde d'essai ou, alternativement, en recalculant le potentiel effectif (A.17) en utilisant les solutions de (A.16), et en résolvant l'équation de Schrödinger à nouveau. Cette procédure doit être répétée jusqu'à la fonction d'onde d'entrée et sortie (ou le potentiel) sont identiques, c'est-à-dire l'autocohérence a été atteinte.

Cependant, les électrons sont des fermions qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli : deux électrons ne peuvent pas occuper un même état. Si deux électrons occupent le

même état, leurs spins doivent être différents. Pour décrire entièrement le comportement des électrons, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de coordonnées de paire d'électrons. En fait, le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli, la fonction d'onde  $\Psi^{\text{HF}}$  n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige complètement la corrélation électronique et les effets d'échange. La méthode de Hartree-Fock est un raffinement appréciable de la méthode de Hartree, dans laquelle le produit de Hartree est remplacé par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater, satisfait la condition de l'antisymétrie et permet d'introduire les effets d'échange électronique.

### A.1.2 Méthode de Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde multiélectronique, qui décrit correctement le comportement des électrons, peut être déterminée à partir des considérations qui prennent en compte la « physique » de l'électron : (1) les électrons sont des particules indiscernables, la corrélation électronique ne doit pas être négligée, (2) les électrons sont des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque). La fonction d'onde multifermions doit être antisymétrique sous l'échange des coordonnées des électrons, c'est-à-dire doit changer de signe si deux électrons sont interchangés ;

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = -\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N), \quad (\text{A.20})$$

L'approximation de Hartree ne tient pas compte cette caractéristique des interactions d'échange, car la fonction d'onde multiélectroniques de Hartree ne satisfait pas la condition d'antisymétrie. Pour corriger ce défaut de l'approche de Hartree, Fock (en 1930) [17] a proposé d'écrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme de déterminant de Slater de fonctions d'ondes monoélectroniques (spinorbitales) antisymétriques par rapport à l'échange de paire d'électrons :

$$\Psi^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.21})$$

où  $\varphi_i(j)$  désigne le  $i$ -ième spinorbitale monoélectronique, et  $(j)$  indique la coordonnée spatiale et de spin de l'électron  $j$  regroupées dans la variable  $\mathbf{x}_j = \{\mathbf{r}_j, \sigma_j\}$ ;  $\varphi_i(j) \equiv \varphi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ . Les spinorbitales sont données par le produit d'une fonction orbitale  $\phi_i(\mathbf{r}_j)$  et une fonction de spin  $\alpha(\sigma_j)$  ou  $\beta(\sigma_j)$  ( $\sigma = \pm 1/2$  : spin  $\alpha$  (up  $\uparrow$ );  $\sigma = 1/2$  et spin  $\beta$  (up  $\downarrow$ );  $\sigma = -1/2$ ). Les fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$  obéissent à la condition d'orthonormalité :  $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$  et  $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ .  $1/\sqrt{N!}$  est un facteur de normalisation de déterminant.

La fonction d'onde de Hartree-Fock,  $\Psi^{\text{HF}}$ , a la propriété désirée, puisque les propriétés d'un déterminant sont exactement celles que l'on recherche pour être en adéquation avec le principe d'exclusion de Pauli. Le déterminant<sup>2</sup> de Slater satisfait le principe d'antisymétrie car il change de signe si l'on permute deux lignes ou deux colonnes. Permuter deux lignes revient à changer les coordonnées d'espace et de spin de paire d'électrons. On a donc la propriété d'antisymétrie par rapport à cet échange. De plus, un déterminant avec deux lignes ou deux colonnes identiques est nul. Si une spin-orbitale est occupée deux fois, deux colonnes seront identiques, ce qui annule la fonction d'onde.

Afin de faciliter le calcul de l'énergie électronique totale dans l'approximation de Hartree-Fock, on peut faire les calculs pour un système de deux électrons ensuite on généralise pour le système de  $N$  électrons. L'énergie se calcul de la même manière que dans l'approximation de Hartree, en utilisant la relation (A.6) et en remplaçant dans cette relation  $\Psi^{\text{HP}}$  par  $\Psi^{\text{HF}}$ .

Maintenant, considérons un système de deux électrons sa fonction d'onde est donnée par un déterminant de Slater de deux spinorbitales monoélectroniques comme suit :

$$\psi_{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] \quad (\text{A.22})$$

Comme dans la méthode de Hartree, l'énergie de Hartree-Fock vient de deux contributions, mono- et biélectronique. La contribution monoélectronique à l'énergie est :

$$E^{(1)} = \int \psi_{\text{HF}}^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) [\hat{h}_1(1) + \hat{h}_1(2)] \psi_{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (\text{A.23})$$

La substitution de (A.22) dans (A.23) donne :

<sup>2</sup> Un déterminant possède les caractéristiques suivantes: (1) change de signe lorsqu'on échange 2 lignes ou 2 colonnes et (2) il est nul lorsque 2 lignes ou 2 colonnes sont identiques.

$$E_{ijklm}^{(1)} = \int \varphi_1^*(i) \varphi_2^*(j) \hat{h}_1(k) \varphi_1(l) \varphi_2(m) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (\text{A.24})$$

Les indices  $i, j, k, l$  et  $m$  assument les valeurs 1 et 2, mais  $i \neq j$  et  $l \neq m$ . Nous allons maintenant concentré sur le cas  $k = 1$ , comme  $k = 2$  tout à fait analogue. Dans ce cas, nous avons les quatre termes suivants:  $E_{12112}^{(1)}$ ,  $E_{21121}^{(1)}$ ,  $E_{21112}^{(1)}$ , et  $E_{21121}^{(1)}$  ;

$$\begin{aligned} E_{12112}^{(1)} &= \left( \int \varphi_1^*(1) \hat{h}_1(1) \varphi_1(1) d\mathbf{x}_1 \right) \underbrace{\left( \int \varphi_2^*(2) \varphi_2(2) d\mathbf{x}_2 \right)}_{=1} = \int \varphi_1^*(1) \hat{h}_1(1) \varphi_1(1) d\mathbf{x}_1, \\ &= E_{11} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

et de la même façon on obtient,

$$E_{21121}^{(1)} = \int \varphi_2^*(1) \hat{h}_2(1) \varphi_2(1) d\bar{\mathbf{x}}_2 = E_{22}, \quad (\text{A.26})$$

les deux autres termes sont obtenus en échangeant le rôle des fonctions d'onde monoélectronique. Ces intégrales sont nulles parce qu'ils se factorisent comme suit:

$$E_{12112}^{(1)} = \left( \int \varphi_1^*(1) \hat{h}_1(1) \varphi_2(1) d\mathbf{x}_1 \right) \underbrace{\left( \int \varphi_2^*(2) \varphi_1(2) d\mathbf{x}_2 \right)}_{=0}, \quad (\text{A.27})$$

et le 2<sup>ème</sup> terme dans le produit disparaître parce que les  $\varphi_i(j)$  sont tenues d'être orthonormées entre eux,  $E_{12112}^{(1)} = 0$ . Le même raisonnement est valable pour  $E_{21112}^{(1)}$ . On aura alors :

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \left( E_{12112}^{(1)} + E_{12221}^{(1)} + E_{21121}^{(1)} + E_{21221}^{(1)} \right) = E_{11} + E_{22}, \quad (\text{A.28})$$

où  $1/2$  vient du facteur de normalisation  $1/\sqrt{2!}$  de determinant de Slater, et nous avons utilisé  $E_{12112}^{(1)} = E_{21121}^{(1)}$  et  $E_{12221}^{(1)} = E_{21221}^{(1)}$ .

Cette construction peut être généralisée pour un système de  $N$ -électrons, où les seuls énergies monoélectroniques non nulles sont celles où  $\varphi_i^*$  et  $\varphi_i$  sont associées au même électron, et ceci est vrai pour  $i = 1, 2, \dots, N$ . Par conséquent, la contribution monoélectronique à l'énergie est égale à celle de l'approximation de Hartree :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(1) \hat{h}_i(1) \varphi_i(1) d\mathbf{x}_1 = \sum_{i=1}^N E_{ii}. \quad (\text{A.29})$$

La même analyse réalisée pour le terme *bi*-électrons conduit à des contributions à l'énergie

$$E_{ijklmn}^{(2)} = \iint \varphi_1^*(i) \varphi_2^*(j) \hat{v}_2(k,l) \varphi_1(m) \varphi_2(n) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (\text{A.30})$$

avec  $i \neq j$ ,  $k \neq l$ , et  $m \neq n$ . Encore, deux classes de termes apparaissent. Une où  $i = k = m$  et  $j = l = n$ , et l'autre où  $i = k = n$  et  $j = l = m$ . Les intégrales résultant de la première classe ressemblent aux intégrales de Coulomb de la méthode de Hartree ;

$$J_{ij} = E_{ijij}^{(2)} = \iint \varphi_1^*(i) \varphi_2^*(j) \hat{v}_2(i,j) \varphi_1(i) \varphi_2(j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j, \quad (\text{A.31})$$

et celles résultant de la deuxième classe sont appelées intégrales d'échanges ;

$$K_{ij} = E_{ijji}^{(2)} = \iint \varphi_1^*(i) \varphi_2^*(j) \hat{v}_2(i,j) \varphi_1(j) \varphi_2(i) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad (\text{A.32})$$

L'approximation de Hartree-Fock fait intervenir un nouveau terme,  $K_{ij}$ , n'existe plus dans l'énergie totale de Hartree. L'énergie associée à  $J_{ij}$  est égale à l'énergie électrostatique classique entre deux distributions de charge et l'énergie associée à  $K_{ij}$  ne correspond à aucun terme classique, elle découle de l'antisymétrisation de la fonction d'onde.

Dans l'expression de l'énergie, les termes d'échange entre avec un signe négatif, car ils correspondent à une permutation impaire dans le déterminant de Slater. Il ya deux termes de Coulomb dans la partie bi-électronique de l'énergie, mais ils sont identiques, car le potentiel d'interaction électron-électron est symétrique. La même chose résulte avec les deux termes de l'échange. Par conséquent,

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} (E_{121212}^{(1)} + E_{122112}^{(1)} - E_{121221}^{(1)} - E_{122121}^{(1)}) = J_{12} - K_{12} \quad (\text{A.33})$$

La généralisation pour les systèmes à  $N$  électrons requiert la considération de toutes les paires d'électrons :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (\text{A.34})$$

Alors, l'énergie électronique de Hartree-Fock

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (\text{A.35})$$

où le facteur de 1/2 permet la double somme à courir sur tous les électrons (il est facile de voir à partir de (A.31) et (A.32) que les intégrales de coulomb diagonales  $J_{ij}$ , correspondent à

l'auto-interaction, sont exactement annulés par les correspondantes intégrales de l'échange diagonales  $K_{ij}$ ).

Pour dériver la variation de l'énergie, il est commode d'exprimer l'énergie en termes d'opérateurs de Coulomb et d'échange.

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \left( \langle \varphi_j | J_i | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j | K_i | \varphi_j \rangle \right) \quad (\text{A.36})$$

Les opérateurs de Coulomb ( $\hat{J}_j$ ) et d'échange ( $\hat{K}_j$ ) sont définis en terme de leurs actions sur les spinorbitales :

$$\hat{J}_j \varphi_i(\mathbf{x}_2) = \left( \int \varphi_j^*(1) \hat{v}_2(1,2) \varphi_j(1) d\mathbf{x}_1 \right) \varphi_i(\mathbf{x}_2), \quad (\text{A.37})$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(\mathbf{x}_2) = \left( \int \varphi_j^*(1) \hat{v}_2(1,2) \varphi_i(1) d\mathbf{x}_1 \right) \varphi_j(\mathbf{x}_2), \quad (\text{A.38})$$

La minimisation de l'énergie se fait à l'aide de la méthode de Lagrange, en prenant en compte comme contrainte l'orthogonalité des spinorbitales en elles :

$$L^{\text{HF}} = E^{\text{HF}} - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left( \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right), \quad (\text{A.39})$$

où  $\lambda_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange.

La minimisation de Lagrangien ( $\delta L = 0$ ) implique :

$$\delta L^{\text{HF}} = \delta E^{\text{HF}} - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left( \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta \varphi_j \rangle \right) = 0 \quad (\text{A.40})$$

La variation des orbitales permet d'exprimer la variation de l'énergie après simplification sous la forme

$$\delta E^{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} \left( \langle \delta \varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | F_i | \delta \varphi_i \rangle \right) = 0, \quad (\text{A.41})$$

avec  $F_i$  appelé l'opérateur de Fock défini par l'expression :

$$F_i = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (\text{A.42})$$

L'opérateur de Fock (A.42) est un opérateur monoélectronique, décrivant l'énergie cinétique d'un électron et l'attraction exercée par tous les noyaux ( $\hat{h}_i$ ), ainsi que la répulsion de tous les autres électrons (avec les opérateurs  $J$  et  $K$ ). Il est associé à la variation de l'énergie, non à l'énergie elle-même. Ceci étant, le Hamiltonien n'est pas la somme des opérateurs de Fock. L'insertion de l'expression de la variation de l'énergie (A.41) dans l'équation de minimisation du Lagrangien (A.40) entraîne :

$$\delta L = \sum_i^N (\langle \delta\varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | F_i | \delta\varphi_i \rangle) - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle) \quad (\text{A.43})$$

Le principe variationnel, stipule que les orbitales désirées sont ceux qui font  $\delta L = 0$ . En utilisant le fait que  $\langle \varphi | \delta\varphi \rangle = \langle \delta\varphi | \varphi \rangle^*$  et  $\langle \varphi | F | \delta\varphi \rangle = \langle \delta\varphi | F | \varphi \rangle^*$ , l'équation (A.43) peut être réarrangée comme suit :

$$\delta L = \sum_i^N \langle \delta\varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \sum_i^N \langle \delta\varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle^* - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta\varphi_j | \varphi_i \rangle^* = 0. \quad (\text{A.44})$$

Les deux premiers termes et les deux derniers termes de cette équation doivent être nuls pour avoir la condition de minimisation  $\delta L = 0$ . On déduit les équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{N/2} \lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{x}). \quad (\text{A.45})$$

La solution aux équations monoélectroniques de Hartree-Fock n'est pas unique. En fait, une transformation unitaire des orbitales ne modifie pas le déterminant de Slater. Par conséquent, nous pouvons toujours trouver un nouvel ensemble d'orbitales,  $\varphi'_i = \sum_j U_{ij} \varphi_j$ , avec  $\sum_j U_{ij}^* U_{jk} = \delta_{ik}$ , de sorte que

$$\hat{F}\varphi'_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \varphi'_i(\mathbf{x}). \quad (\text{A.46})$$

ceci s'appelle la représentation canonique orbitale. L'introduction des orbitales canoniques permet l'interprétation des multiplicateurs de Lagrange  $\varepsilon_i$  en terme d'énergies d'excitation.

L'énergie de Hartree-Fock peut donc exprimée en termes des valeurs propres de l'opérateur de Fock

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.47})$$

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | \mathbf{F}_i | \varphi_i \rangle = E_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (\text{A.48})$$

Pour les systèmes à couches-fermées, où toutes les orbitales sont doublements occupées, l'énergie Hartree-Fock se réécrit

$$E_{\text{HF}}^{\text{cs}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.49})$$

Pratiquement, l'approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie, c'est-à-dire elle surestime toujours l'énergie totale. Le problème-majour de cette approximation est qu'elle néglige les interactions de corrélation électronique. En effet, considéré que chaque électron dans le système baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons, revient à négliger la corrélation électronique. L'énergie de Hartree-Fock lui manque le terme d'énergie de corrélation donnée par la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock,  $E_C = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$ . Cette partie de l'énergie même c'est elle est très petite par rapport aux autres, elle n'est pas négligeable. Méthodes Post Hartree-Fock ont permis d'améliorer les résultats par exemple : (i) la méthode d'Interaction de Configuration (CI) est une méthode post Hartree-Fock incluant les corrélations électroniques [18, 19] et (ii) la méthode de perturbation de Moller-Plesset (MP) inclut un terme d'excitation dans l'Hamiltonien [19, 20]. Ces méthodes sont cependant très coûteuses en temps et en puissance de calculs et sont applicables uniquement pour le cas de petits systèmes. Une alternative à ces méthodes, très populaire qui prend en compte la corrélation des électrons, mais qui n'est pas une méthode post-Hartree-Fock est la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT quant à elle est un bon compromis : elle traite la corrélation électronique de manière simple en terme d'approche méthodologique et à un relatif faible coût.

**Bibliographies**

- [1] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [2] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006).
- [3] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).
- [4] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids (Cambridge University Press, New York, USA 2003).
- [5] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry (John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England 1999).
- [6] David B. Cook, Handbook of Computational Chemistry (Oxford University Press Inc. New York 1998).
- [7] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [8] A.B.P. Lever, Comprehensive Coordination Chemistry Volume 2: Fundamentals: Physical Methods, Theoretical Analysis, and Case Studies (Elsevier, Canada 2003).
- [9] Richard M. Martin, Electronic structure Basic Theory and Practical Methods (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, UK 2004).
- [10] H. Eschrig, Fundaments of density functional theory (teubner 1996).
- [11] Attila Szabo and Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Mcgraw-Hill, New York, USA 1989).
- [12] W. Hergert, A. Ernst, and M. Dane (Eds.), Computational Materials Science from Basic Principles to Material Properties (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2004).
- [13] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem (Springer-Verlag, Berlin, Germany 1990).
- [14] M. C. Payne M. P. Teter and D. C. Allan T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Modern Physics. 64 (1992) 4.
- [15] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24: 89, 1928.
- [16] J. C. Slater, Physical Review, 32, 339 (1928).
- [17] V. Fock. Z. Phys., 61:126, 1930.
- [18] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A 201 (1950) 125.
- [19] J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp. 10 (1976) 1.
- [20] C. Moller and M. S. Plesset, Phy. Rev. 46 (1934) 618.

---

# **ANNAXE B**

## ***Approximations au-delà de GGA et LDA pour $E_{xc}$***

---

---

## ANNAXE B

# Approximations au-delà de GGA et LDA pour $E_{XC}$

---

### SOMMAIRE

---

B.1	Fonctionnelles meta-GGA	331
B.2	Fonctionnelles hybrides	332
B.3	Fonctionnelles non locales (ADA et WDA)	334
	Bibliographies	335

---



## B.1 Fonctionnelles méta-GGA

La suivante étape pour aller au-delà de la GGA consiste à considérer un développement du gradient de densité de quatrième ordre. C.-à-d., en construisant une troisième génération des fonctionnelles de l'énergie d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité  $\rho$  et son gradient (dérivée)  $\nabla\rho$ , mais dépend aussi explicitement de son Laplacien,  $\nabla^2\rho$ , et de la densité d'énergie cinétique de chaque spin  $\tau_\sigma$ . Ces deux dernières quantités peuvent être considérées comme paramètres d'inhomogénéité utilisés pour obtenir des informations non locales sur la fonction du trou d'échange-corrélation. Ce genre de fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation introduisent des informations semi-locales supplémentaires via le Laplacien de la densité et la densité d'énergie cinétique et sont communément appelés approximation du gradient méta-généralisée (meta-GGA). Elles pourraient être écrites sous la forme générale suivante :

$$E_{XC}^{MGGGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{MGGGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow, \nabla^2\rho_\uparrow, \nabla^2\rho_\downarrow, \tau_\uparrow, \tau_\downarrow] d\mathbf{r}, \quad (\text{B.1})$$

Les laplacians semblent comme la prochaine étape plus naturelle, puisqu'ils apparaissent dans l'expansion du gradient de quatrième-ordre, mais les densités d'énergie cinétique d'orbitales de Kohn-Sham,

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{occ}} |\nabla \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{B.2})$$

ce qui apparaissent dans le développement de Taylor de la densité des trous d'échange autour de  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = 0$ , sont ainsi fonctionnelles (implicites) de la densité et permettent la satisfaction de plus de contraintes que les laplacians font. Ils portent la même information dans la limite d'une densité variant lentement, vu que [1] :

$$\tau_\sigma^{\text{GEA}} = \tau_\sigma^{\text{unif}} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla\rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} + \frac{1}{6} \nabla^2\rho_\sigma, \text{ où } \tau_\sigma^{\text{unif}} = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} \quad (\text{B.3}), (\text{B.4})$$

Plusieurs fonctionnelles méta-GGA ont été proposées parmi lesquelles on cite la fonctionnelle de l'énergie d'échange de Becke et Roussel [2], les fonctionnelles de l'énergie d'échange-corrélation de Perdew et al. [3], Van Hoorhis et Scuseria (VSXC) [4] (qui contient 21 paramètres ...), et les fonctionnelles d'énergie de corrélation de Proynov et al. (LAP, Bm $\tau$ 1)

[5-10] et de Lee-Yang-Parr (LYP) [11]. La seule fonctionnelle d'échange-corrélation méta-GGA non-empirique est celle de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) [12], qui utilise uniquement  $\tau_{\uparrow}$  et  $\tau_{\downarrow}$  sans  $\nabla^2\rho_{\uparrow}$  et  $\nabla^2\rho_{\downarrow}$ . En effet, les fonctionnelles méta-GGA résolvent la majorité des problèmes rencontrés avec la GGA. Une partie de la réussite réside dans la dépendance d'orbitales de l'énergie d'échange-corrélation. Les fonctionnelles de l'énergie d'échange-corrélation méta-GGA semblent être une bonne alternative à la GGA et fonctionnelles hybrides qui font l'objet de la prochaine section.

## B.2 Fonctionnelles hybrides

Les approximations présentées jusqu'à ici, la LDA, la GGA et la méta-GGA sont des approximations locales et pure DFT (DFA : Density Functional Approximation). Un autre genre d'approximation pour aller au-delà de la GGA a été proposé par Becke [13] consiste à combiner l'énergie d'échange exacte du modèle de Hartree-Fock ( $E_{XC}^{HF}$ ) avec les énergies d'échange-corrélation de la DFT ( $E_{XC}^{DFA}$ ). Les fonctionnelles en résultant de cette combinaison s'appellent les fonctionnelles hybrides. Becke (1993) [13,14], a montré que si une fraction de l'énergie d'échange, exacte, de Hartree-Fock (HF) était réintroduite, il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. Pour argumenter et appuyer son approche, Becke [14] a employé la théorie de la connexion adiabatique abordé précédemment (équations (2.83)-(2.91), 2<sup>e</sup> chapitre de cette thèse). Les deux équations (2.89) et (2.91) sont la base de la construction d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de type "hybride". L'énergie  $E_{XC}$  exacte est donnée par l'intégrale de l'équation (2.89) et (2.91) ; nous connaissons exactement sa valeur pour  $\lambda = 0$  (système fictif de Kohn-Sham ;  $E_{XC}^{\lambda=0}$  correspond exactement à l'énergie d'échange de Hartree-Fock (Annexe A) qui peut être calculée exactement si l'on dispose des orbitales de Kohn-Sham) et nous avons des approximations assez bonnes pour  $\lambda = 1$  (système réel interagissant ;  $E_{XC}^{\lambda=1}$  contient l'échange et la corrélation), la LDA ou la GGA. Pour évaluer exactement cette intégrale, cependant, nous aurions besoin de  $h_{XC}^{\lambda}$  (ou  $E_{ncl}^{\lambda}$ ) pour les valeurs intermédiaires de  $\lambda$  ( $0 < \lambda < 1$ ). Dans ce cadre, Becke [14] a montré que la fonctionnelle d'échange-corrélation (l'intégrale (B.1)) peut être approximée par une combinaison linéaire moitié-moitié « *half and half* » d'un système fictif de Kohn-Sham non interagissant,  $\lambda = 0$  avec un système réel totalement interagissant  $\lambda = 1$  :

$$E_{XC}^{Hyb} = \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=1} = \frac{1}{2}E_X^{HF} + \frac{1}{2}E_{XC}^{DFA}, \quad (B.5)$$

où DFA désigne une fonctionnelle DFT (LDA ou GGA). Plus tard, Becke a présenté des formes paramétrées qui sont exactes pour de nombreuses molécules, telles que la fonctionnelle ‘‘B3PW91’’, dans laquelle il a introduit trois paramètres ajustables déterminant la fraction des composantes d’échange-corrélation employé ; l’échange de Hartree-Fock, son fonctionnelle d’échange ‘‘B88’’ et la fonctionnelle de corrélation ‘‘PW91’’ [14] :

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + bE_X^{B88} + cE_C^{PW91}, \quad (B.6)$$

avec  $a = 0.20$ ,  $b = 0.72$ , et  $c = 0.81$ , obtenus par un ajustage sur des données énergétiques d’un ensemble d’atomes et de molécules G1, G2 puis récemment G3 [15]. Alternativement, une fonctionnelle plus populaire, proposée par Stephens et *al.* [16], ‘‘B3LYP’’ utilise la fonctionnelle de corrélation ‘‘LYP’’ à la place de ‘‘PW91’’ (dans ‘‘B3PW91’’):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_X^{LYP} + (1-c)E_C^{LSDA}. \quad (B.7)$$

Les valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ , sont cependant les mêmes que ceux de la ‘‘B3PW91’’. La ‘‘B3LYP’’ donne de meilleurs résultats que ‘‘B3PW91’’ et d’autres fonctionnelles GGA pour les molécules organiques. Les résultats pour les composés de métaux de transition et pour les liaisons hydrogène, par exemple, ne représente pas d’amélioration par rapport à des fonctionnelles GGA. Un développement récent de Becke [17] réduit le nombre de paramètres à un seul

$$E_{XC}^{B1} = E_{XC}^{DFA} + a(E_X^{HF} - E_{XC}^{DFA}) \quad (B.8)$$

avec  $a = 0.28$  pour  $E_{XC}^{DFA}$  est une combinaison de l’échange de Becke et son fonctionnelle de corrélation ‘‘B95’’, ‘‘B1B95’’. Il est à noter qu’une fraction d’environ 20-25 % de l’échange exact semble être raisonnable pour des raisons purement théoriques comme le montré Perdew-Ernzerhof-Burke (1996) [18], et Burke-Ernzerhof-Perdew (1997) [19]. Ces auteurs ont proposé une fonctionnelle hybride indépendante de paramètres ajustables, inclus 25 % de l’échange exact, de forme générale

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + 0.25(E_X^{HF} + E_X^{PBE}) \quad (B.9)$$

En pratique, les fonctionnelles hybrides plus souvent utilisés sont B3LYP et PBE0.

### B.3 Fonctionnelles non locales (ADA et WDA)

D'autres fonctionnelles à caractère nonlocal ont été développées. Parmi elles, on trouve l'approximation de la densité moyenne (ADA, Average Density Approximation) et l'approximation de la densité pondérée (WDA, Weighted Density Approximation), développées par Gunnarsson et *al.* [20,21], dans lesquelles la fonctionnelle dépend de la densité en un point donné et de la densité dans une certaine région autour de ce point. Les propositions initiales ont été conçues pour fournir une extension naturelle de la fonctionnelle locale d'une manière qui satisfait les règles de sommation des trous d'échange-corrélation. Dans l'ADA, le trou (2.89) et l'énergie d'échange-corrélation (2.91) sont approchées par la quantité correspondante d'un gaz homogène de densité moyenne  $\bar{\rho}^\sigma$  au lieu de la densité locale  $\rho(\mathbf{r}, \sigma)$ . Cela conduit à

$$E_{XC}^{ADA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\bar{\rho}_\uparrow(\mathbf{r}), \bar{\rho}_\downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{B.10})$$

$$\text{où } \bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') w(\bar{\rho}(\mathbf{r}); |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (\text{B.11})$$

est une fonction non locale de la densité pour chaque spin séparément. Le point important est la nature non-locale du trou d'échange-corrélation de la ADA, son extension dépend non seulement de la densité au point d'observation, mais d'une moyenne pondérée autour de  $\mathbf{r}$ . La fonction de pondération  $w$  peut être choisie de plusieurs manières. Gunnarsson et *al.* [20,21] avait initialement proposé une forme basée sur la réponse linéaire du gaz homogène d'électrons, et étant donné sous forme tabulaire. La WDA et ADA sont liées, mais en diffèrent par la façon dont la pondération est définie.

L'avantage de l'approche non-locale est que le nombre et la sévérité d'approximations sont gardés à un minimum, et ainsi les fonctionnelles maintiennent plusieurs des caractéristiques correctes de la fonctionnelle précises telles que les effets d'auto-interaction et corrigent les caractéristiques asymptotiques. Cependant, l'inconvénient principal est l'augmentation des dépenses informatiques dues à la forme de double intégrale de (B.10). Une conséquence fâcheuse de ce côté incliné est que les fonctionnelles entièrement non-locales tels que l'ADA et le WDA sont relativement inconnus et peu explorés par rapport aux fonctionnelles décrites précédemment, en dépit de possession de plusieurs caractéristiques souhaitables. Le WDA, plus ainsi que l'ADA, a beaucoup de caractéristiques prometteuses qui semblent être supérieures à l'effort informatique de la méthode, d'autant plus que les fonctionnelles semi-locales conventionnelles contiennent des problèmes situés en profondeur.

**Bibliographies**

- [1] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, Viktor N. Staroverov, and G.E. Scuseria and G.I. Csonka, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 2092.
- [2] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [3] A.D. Becke and M.R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39 (1989) 3761.
- [4] T. Van Voorhis and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 400.
- [5] E.I. Proynov, A. Vela and D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994) 419.
- [6] E.I. Proynov, A. Vela and D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* 234 (1995) 462.
- [7] E.I. Proynov and D.R. Salahub, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7874.
- [8] E.I. Proynov and D.R. Salahub, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 12616.
- [9] E.I. Proynov, S. Sirois and D.R. Salahub, *Int. J. Quant. Chem.* 64 (1997) 427.
- [10] E.I. Proynov, H. Chermette and D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 10013.
- [11] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [12] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 146401.
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1372.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [15] C. Cramer, in "Essentials of Computational Chemistry"; seconde ed.; Chichester, (2004).
- [16] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, vol. 98 (1994) 11623.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104, (1996) 1040.
- [18] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982.
- [19] K. Burke, M. Ernzerhof, and J. P. Perdew, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997) 115.
- [20] O. Gunnarson, M. Jonson, and B. I. Lundquist, *Phys. Rev. B.* 59A (1976) 177.
- [21] O. Gunnarson, M. Jonson, and B. I. Lundquist, *Solid State Commun.* 54 (1977) 765.

---

# **ANNEXE C**

## ***Notion de masse effective***

---

---

# ANNEXE C

## Notion de masse effective

---

### SOMMAIRE

---

C.1	La masse effective des electrons	341
C.2	La masse effective des trous	342

---



### C.1 La masse effective des électrons

Un électron dans la bande de conduction est une particule quasi-libre dans un potentiel cristallin, caractérisée par une charge  $-e$  et une masse  $m^*$  différente de la masse de l'électron libre  $m_0$ . Si l'on considère un cristal soumis à un champ électrique. Un électron de conduction est soumis à une force interne  $F_i$  résultant du champ cristallin et une force externe  $F_e$  dû au champ électrique. L'équation dynamique de cet électron s'écrit :

$$m_0 \frac{d\nu}{dt} = F_i + F_e \quad (\text{C.1})$$

On peut aussi dire que l'électron répond à la sollicitation externe comme une quasi-particule de masse  $m^*$  et dans ce cas on peut réécrire la relation précédente comme :

$$m^* \frac{d\nu}{dt} = F_e \quad (\text{C.2})$$

$m^*$  contient l'effet globale du potentiel cristallin. Dans le cristal les fonctions propres sont des fonctions de Bloch de la forme :

$$\psi(r, t) = u(r) e^{ikr} e^{-i\omega_k t}, \quad (\text{C.3})$$

dont l'énergie propre associée est de la forme  $E_k = \hbar\omega_k$ .

L'électron dans un état  $k$  est représenté par un paquet d'onde centré sur la pulsation  $\omega_k$ . La vitesse de cet électron est égale à la vitesse de groupe du paquet d'onde (vitesse de propagation de l'énergie dans le milieu) :

$$\nu = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (\text{C.4})$$

L'accélération équivalente est donnée par :

$$\gamma = \frac{d\nu}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE}{dt}. \quad (\text{C.5})$$

En mécanique classique, la variation de l'énergie cinétique d'une particule soumise à une force  $F$  pendant un temps  $dt$  est donnée par :

$$dE = F \cdot \nu dt. \quad (\text{C.6})$$

En partant des trois dernières équations on obtient :

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} (F \cdot v) = F \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (\text{C.7})$$

Ce qui s'écrit  $F = m^* \gamma$  avec :  $m^* = \hbar^2 / (d^2 E / dk^2)$ . La masse effective des électrons est donc inversement proportionnelle à la dérivée seconde (donc au rayon de courbure) de la courbe de dispersion  $E(k)$ . Au voisinage d'un minimum de la bande de conduction, c'est-à-dire dans la région où sont localisés les électrons de conduction, on peut développer la fonction  $E(k)$  en série de Taylor. Considérons le cas d'un matériau à gap direct. Le minimum de la bande est centré en  $k = 0$ . Comme on est à un minimum, la dérivée première est nulle et on peut écrire :

$$E(k) = E_c + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} k^2 = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{C.8})$$

Ici,  $E_c$  est l'énergie du minimum de la bande. Au voisinage de ce minimum, l'électron se comporte comme un électron libre de masse  $m^*$ . Dans la mesure où la courbure varie peu autour du minimum, la masse effective est constante. Cette loi de variation correspond à l'approximation des bandes paraboliques. On peut montrer que cette approximation est d'autant meilleure que la largeur de bande interdite est grande.

Dans le cas d'un gap indirect, la bande de conduction présente plusieurs minimums situés en différents points de la zone de Brillouin. Dans ce cas la masse effective devient un tenseur de forme générique :

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{C.9})$$

Pour des raisons fondamentales liées aux couplages interatomiques, la largeur de bande interdite et la courbure de la bande de conduction en centre de zone sont directement liés, en ce sens que lorsque le gap augmente la courbure diminue et la masse effective augmente.

## C.2 La masse effective des trous

Dans le même temps qu'apparaît un électron libre dans la bande de conduction (devenu libre en brisant une liaison), apparaît une case (place) vide dans la bande de valence (correspondant à une liaison non assurée) qui peut être occupée par un autre électron de la BV

(participant auparavant à une autre liaison covalente). A cette place vide (qu'on appelle trou) est affectée une charge positive  $+q$  (son déplacement sera opposé à celui des électrons lors de l'application d'un champ électrique). La bande de valence étant toujours quasi-pleine (de  $N-1$  électrons de valence), l'étude du mouvement des particules dans cette bande sera simplifiée en ne considérant que le mouvement du trou auquel on affectera une masse effective  $m_h^*$ . De la même façon que pour les électrons, la masse effective des trous est définie par l'inverse de la dérivée seconde de la courbe de dispersion. Comme les électrons dans la bande de conduction, les trous dans la bande de valence se comportent comme des particules libres dont la masse est égale à leur masse effective. Ainsi, pour déterminer la masse effective des trous on suit le même raisonnement établi pour le cas des électrons.

---

## **ANNEXE D**

### ***Rappelle sur l'élasticité linéaire***

---

---

# ANNEXE D

## Rappelle sur l'élasticité linéaire

---

### SOMMAIRE

---

D.1	Elasticité linéaire et loi de Hooke généralisée	349
D.1.1	Comportement élastique des monocristaux - l'élasticité anisotrope	349
D.1.1.1	Tenseurs de contraintes et tenseur de déformations	350
D.1.1.2	Tenseur de constantes d'élasticité (constantes de souplesse)	351
D.1.1.2.1	Symétries des tenseurs de contraintes et de déformations	351
D.1.1.2.2	Des considérations énergétiques	351
D.1.1.3	Effet de la symétrie matérielle	352
D.1.1.3.1	Cas des matériaux isotropes	353
D.1.1.3.2	Crystal à symétrie cubique	353
D.1.1.3.3	Cas d'un système orthorhombique	353
D.2	Vitesses d'ondes élastiques anisotropes	354
D.2.1	Cas d'un système cubique	357
D.2.2	Cas de la structure orthorhombique	358
D.3	L'élasticité linéaire isotrope - L'élasticité des polycristaux	358
D.3.1	Modules élastiques isotropes	359
D.3.1.1	Module de Young et coefficient de Poisson	359
D.3.1.2	Module de compressibilité B et module de cisaillement G	361
D.3.1.2.1	Module de compressibilité	361
D.3.1.2.2	Module de cisaillement	362
D.3.2	Méthodes de calcul ab-initio des modules d'élasticité isotropes	363
D.3.2.1	Méthode de Voigt (Voigt, 1928)	364
D.3.2.2	Méthode de Reuss (Reuss, 1929)	364
D.3.2.3	Méthode de Hill (1952)	365
D.3.2.3.1	Cas des systèmes avec symétrie cubique et symétrie orthorhombique	365
D.3.2.4	Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	366
	Bibliographies	367

---



## D.1 Elasticité linéaire et loi de Hooke généralisée

Le comportement élastiques d'un matériau est décrit par une relation constitutive liant déformations et contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse linéaire, introduite par Hooke, valable dans la limite des faibles déformations. Cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation, ces deux dernières sont décrites respectivement par des deux tenseurs symétriques de 2<sup>ème</sup> ordre  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$ . La proportionnalité entre les deux tenseurs introduit deux constantes caractéristiques du matériau. Pour un matériau isotrope (un polycristal), plusieurs équivalents de ces constantes sont possibles : on utilise souvent le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\eta$  ou le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  ou les deux constantes de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$ . De l'autre part, pour les monocristaux nous utiliserons les constantes d'élasticité  $C_{ij}$  ou de déformabilité  $S_{ij}$ . La détermination de ces différentes paramètres nous permet de déduire et d'estimer d'autres propriétés fondamentales reliées au comportement élastique tel que, les vitesses d'ondes élastiques (vitesses acoustiques), la température de Debye, l'anisotropie élastique, la stabilité mécanique, etc. [1-3].

### D.1.1 Comportement élastique des monocristaux - l'élasticité anisotrope

Un corps solide ou un cristal, soumis à une contrainte, se déforme. Si la contrainte est inférieure à une certaine valeur limite  $\sigma_l$ , la déformation sera temporaire et le cristal reprendra sa forme initiale une fois qu'on supprime la contrainte. En 1678, le scientifique Anglais Robert Hooke a couru des expériences montrées que dans la région élastique, la déformation subite par un solide est linéairement proportionnelle à la grandeur de la contrainte appliquée. La loi de Hooke a été généralisée par Cauchy (1789-1857), qui a proposé d'exprimer chaque composante du tenseur des contraintes comme une fonction linéaire des composantes du tenseur de déformation. Aujourd'hui, la loi de Hooke est souvent écrite sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{C}} \cdot \bar{\varepsilon}, \quad (D.1)$$

où  $\bar{\bar{C}}$  étant le tenseur d'élasticité (s'appelé aussi tenseur des rigidités). Ce dernier fait intervenir l'ensemble des caractéristiques du matériau et contient toutes les informations sous forme de composantes qui permettent de décrire quantitativement le comportement élastique linéaire du matériau.  $\bar{\bar{C}}$  est de rang 4, leurs composantes covariantes sont  $C_{ijkl}$ .  $\bar{\sigma}$  et  $\bar{\varepsilon}$  sont des tenseurs de rang 2 respectivement de contraintes ( $\sigma_{ij}$ ) et de déformations ( $\varepsilon_{ij}$ ). Dans ce

cas, chaque composante du tenseur de contraintes est fonction linéaire de toutes les composantes du tenseur des déformations :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} . \quad (D.2)$$

On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des souplesses)  $S_{ijkl}$  par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} . \quad (D.3)$$

### D.1.1.1 Tenseurs de contraintes et tenseur de déformations

Les contraintes appliquées à un cristal (corps à trois dimensions) et les déformations résultant sont représentées par les tenseurs de 2<sup>ème</sup> ordre suivants :

$$\bar{\sigma} = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \bar{\varepsilon} = \varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} . \quad (D.4),(D.5)$$

Dans la notation  $\sigma_{ij}$ , l'indice  $i$  indique la direction de la force, et l'indice  $j$  réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force. En raison de la symétrie du tenseur de contrainte<sup>1</sup>,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ , le nombre de leur composantes indépendantes se réduit à 6, trois composantes normales  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{33}$ , et trois composantes de cisaillement ( $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$  et  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ ). Pour le cas d'une contrainte isotrope (compression hydrostatique) les composantes de la contrainte de cisaillements sont tous nulles ( $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{13} = \sigma_{31} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = 0$ ), et les composantes normales sont égales ( $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -P$ ). De même le tenseur des déformations est symétrique,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ , et par conséquent le nombre de composantes indépendantes se réduit à 6 :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & (e_{12} + e_{21})/2 & (e_{13} + e_{31})/2 \\ (e_{12} + e_{21})/2 & e_{22} & (e_{23} + e_{32})/2 \\ (e_{13} + e_{31})/2 & (e_{23} + e_{32})/2 & e_{33} \end{bmatrix} , \quad (D.6)$$

avec  $\varepsilon_{ij} = (e_{ij} + e_{ji})/2$  et  $e_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$  ( $u_i$  étant le déplacement d'un point  $x_i$  dans un corps déformé). Les composantes diagonales du tenseur  $\varepsilon_{ii}$  représentent les allongements (ou les compressions) et les autres composantes sont les déformations de cisaillement.

<sup>1</sup> Les contraintes de cisaillements exercent des couples opposés sur le cube pour empêcher la rotation du cube, ces couples doivent être équilibrée et par conséquent la symétrie du tenseur de contrainte,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ .

**D.1.1.2 Tenseur de constantes d'élasticité (constantes de souplesse)**

Les indices  $i, j, k$  et  $l$  prennent les valeurs 1, 2 et 3 ( $\equiv x, y,$  et  $z$ ), et de ce fait les deux tenseurs  $\bar{C}$  et  $\bar{S}$  (avec  $\bar{S}=1/\bar{C}$ ) ont a priori  $3^4=81$  composantes. Le nombre de composantes indépendantes décroît de 81 jusqu'à 21 seulement pour deux considérations :

**D.1.1.2.1 Symétries des tenseurs de contraintes et de déformations**

Les symétries de  $\bar{\sigma}$  et  $\bar{\varepsilon}$  ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  et  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ), font en sorte que  $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$  (ainsi,  $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$ ), ce qui permet de réduire le nombre de composantes indépendantes de  $\bar{C}$  à 36 (matrice de  $6 \times 6$  composantes). Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt a proposé de remplacer les paires  $ij$  par  $I$  et  $kl$  par  $J$ , dont les deux indices  $I$  et  $J$  varient entre 1 et 6.

Tenseur ( $ij, kl$ )	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice ( $I, J$ )	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Les équations (D.2) et (D.3) deviennent maintenant :

$$\sigma_I = C_{IJ} \varepsilon_J \quad \text{et} \quad \varepsilon_I = S_{IJ} \sigma_J. \quad (\text{D.7}), (\text{D.8})$$

Ainsi, la notation de Voigt permet de transformer les tenseurs de contraintes et de déformations en vecteurs à 6 composantes et par conséquent la loi de Hooke (D.7) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{D.9})$$

**D.1.1.2.2 Des considérations énergétiques**

Supposons que la densité d'énergie libre (ou de cohésion) du cristal soit notée  $E$ . Alors, la contrainte qu'il faut appliquer pour déformer le cristal se calcule comme suit :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (\text{D.10})$$

Si maintenant on cherche à déterminer le comportement élastique du matériau autour de sa position d'équilibre, on peut effectuer un développement en série de Taylor au premier ordre, soit :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{\varepsilon}^2} \bar{\varepsilon} \rightarrow \sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{kl} \quad (\text{D.11})$$

Sachant que :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (\text{D.12})$$

Le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées (du fait de la commutativité de l'opérateur dérivée):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \Rightarrow C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{D.13})$$

L'égalité  $C_{IJ} = C_{JI}$  (et ainsi  $S_{IJ} = S_{JI}$ ) rend la matrice  $\bar{C}$  (et par conséquent  $\bar{S}$ ) symétriques par rapport à sa diagonale principale, réduisant ainsi le nombre de constantes indépendantes à 21 (qu'est le nombre possédé par les cristaux tricliniques) [4]:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ \text{sym.} & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} ; \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ & & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ & & & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ \text{sym.} & & & & S_{55} & S_{56} \\ & & & & & S_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{D.14})$$

La réduction est donc importante, mais en réalité d'autres réductions sont possibles.

### D.1.1.3 Effet de la symétrie matérielle

En fait, les deux réductions vues ci-dessus sont totalement générales et concernent tous les matériaux. Un matériau avec 21 constantes élastiques indépendantes est dit totalement anisotrope et ne présente aucune opération de symétrie. Les propriétés de symétrie des cristaux ont pour effet de réduire le nombre de constantes élastiques indépendantes ; le nombre de constantes indépendantes décroît avec l'augmentation de la symétrie cristalline. Le nombre de constantes élastiques indépendantes et leur anisotropie sont étroitement liés à la structure cristalline ; il en résulte que 13 constantes pour les cristaux monocliniques, 9 pour

les matériaux possédant une structure orthorhombique, 6 ou 7 (selon le groupe de symétrie) pour le trigonal et le tétragonal, 5 pour l'hexagonale, et 3 pour les cristaux cubiques.

#### D.1.1.3.1 Cas des matériaux isotropes

Un matériau isotrope n'a que deux constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , vu que  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$  ;  $C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{23} = C_{31} = C_{32}$  ; et  $C_{44} = C_{55} = C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$  :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{bmatrix}. \quad (D.15)$$

#### D.1.1.3.2 Crystal à symétrie cubique

Les matériaux possédant une symétrie cubique, sont caractérisés par trois constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ , vu que  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ ,  $C_{12} = C_{23} = C_{31}$ , et  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ , et toutes les autres constantes sont nulles. Les  $C_{ij}$  et  $S_{ij}$  sont reliés entre eux par les relations suivantes [1]:

$$C_{11} = \frac{(S_{11} + S_{12})}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \quad C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}}, \quad (D.16)$$

$$S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; \quad S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}}. \quad (D.17)$$

#### D.1.1.3.3 Cas d'un système orthorhombique

Les systèmes avec symétrie orthorhombique possèdent neuf constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$  (avec  $C_{12} = C_{21}$ ,  $C_{13} = C_{31}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23} = C_{32}$ ). Les constantes de souplesse  $S_{ij}$  sont données en fonction des  $C_{ij}$  comme suit [2]:

$$\left[ \begin{array}{lll} S_{11} = (C_{22}C_{33} - C_{23}^2)/D; & S_{12} = -(C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23})/D; & S_{44} = 1/C_{44}; \\ S_{22} = (C_{11}C_{33} - C_{13}^2)/D; & S_{13} = (C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22})/D; & S_{55} = 1/C_{55}; \\ S_{33} = (C_{11}C_{22} - C_{12}^2)/D; & S_{23} = -(C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12})/D; & S_{66} = 1/C_{66}. \end{array} \right], \quad (D.18)$$

où  $D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22}$ .

## D.2 Vitesses d'ondes élastiques anisotropes

Les ondes élastiques, appelées aussi ondes acoustiques, sont des vibrations mécaniques propageant dans les gaz, liquides et solides. Nous nous concentrons ici sur leur propagation dans les solides. Par hypothèse, le solide possède une perturbation se propageant à travers lui, donc il est localement en mouvement. Le déplacement  $u_i$  d'un point arbitraire dans le solide, avec des coordonnées  $x_k$ , varie avec le temps, de sorte que  $u_i = u_i(x_k, t)$ . L'équation de mouvement suit la loi de Newton. Négligeant la pesanteur, compte tenu du fait que la densité par unité de volume est  $f_i = \partial \sigma_{ij} / \partial x_j$  s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (\text{D.19})$$

où  $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$  et avec

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right). \quad (\text{D.20})$$

Alors :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \quad (\text{D.21})$$

La sommation sur les indices muets  $k$  et  $l$  permet d'écrire :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} = C_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \quad (\text{D.22})$$

La combinaison de cette dernière avec l'équation (D.19) conduit à l'équation des ondes :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \quad (\text{D.23})$$

Pour un solide, on cherche une solution sous la forme d'une onde plane progressive, se propageant dans la direction du vecteur unité  $\mathbf{n}(n_1, n_2, n_3)$ , ce dernier étant perpendiculaire au fronts d'onde donnée par  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} = \text{Cste}$ . Nous considérons donc la solution [5] :

$$u_i = {}^\circ u_i F \left( t - \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}}{\mathcal{V}} \right) = {}^\circ u_i F \left( t - \frac{\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{x}_j}{\mathcal{V}} \right), \quad (\text{D.24})$$

où la constante  ${}^{\circ}u_i$ , indépendante de  $x_i$  et  $t$ , est la polarisation de l'onde, donnant la direction de déplacement des particules. Pour déterminer la vitesse de phase  $\mathcal{V}$  et la polarisation  ${}^{\circ}u_i$ , nous substituons (D.25) dans l'équation d'onde (D.24). En notant la dérivée seconde de la fonction  $F$  par  $F''$ , ce qui donne

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = {}^{\circ}u_i F'' \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} = {}^{\circ}u_l \frac{n_j n_k}{\mathcal{V}^2} F'' \quad (\text{D.25}), (\text{D.26})$$

En rapportant cette solution dans l'équation de mouvement (D.19), il vient :

$$\rho {}^{\circ}u_i F'' = C_{ijkl} n_j n_k {}^{\circ}u_l \frac{F''}{\mathcal{V}^2}, \quad (\text{D.27})$$

qui conduit à l'équation connue sous nom 'équation de Christoffel':

$$\rho \mathcal{V}^2 {}^{\circ}u_i = C_{ijkl} n_j n_k {}^{\circ}u_l. \quad (\text{D.28})$$

En introduisant le tenseur de Christoffel de rang 2,  $\Gamma_{il} = C_{ijkl} n_j n_k$ , l'équation (D.28) devient :

$$\Gamma_{il} {}^{\circ}u_l = \rho \mathcal{V}^2 {}^{\circ}u_i. \quad (\text{D.29})$$

Le tenseur de Christoffel est symétrique ;  $\Gamma_{il} = C_{ijkl} n_j n_k = C_{ijki} n_j n_k = \Gamma_{li}$ , en raison de la symétrie des tenseurs  $C_{ijkl}$ ,  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{kl}$ . L'équation (D.29) s'écrit explicitement comme suit :

$$[\Gamma_{il}][{}^{\circ}u_l] = \rho \mathcal{V}^2 [{}^{\circ}u_l] \quad \rightarrow \quad \bar{\Gamma} \cdot \mathbf{u} = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ & \Gamma_{22} & \Gamma_{23} \\ \text{sym.} & & \Gamma_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} {}^{\circ}u_1 \\ {}^{\circ}u_2 \\ {}^{\circ}u_3 \end{bmatrix} = \rho \mathcal{V}^2 \begin{bmatrix} {}^{\circ}u_1 \\ {}^{\circ}u_2 \\ {}^{\circ}u_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{D.30})$$

La résolution de cette équation est la résolution du problème aux valeurs propres et aux vecteurs propres du tenseur  $\Gamma_{il}$ . L'équation de Christoffel, qui est l'équation de propagation des ondes de déformation dans le milieu considéré, a pour vecteurs propres les vecteurs de polarisations des ondes  ${}^{\circ}u_i$  et pour valeurs propres  $\gamma = \rho \mathcal{V}^2$  (le carré des vitesses de propagation correspondantes multipliées par la masse volumique du milieu).

Dans un cristal, le tenseur  $\bar{\Gamma}$  a 3 vecteurs propres  ${}^{\circ\alpha} \mathbf{u}_i$  (avec  ${}^{\circ\alpha} \mathbf{u}_i = ({}^{\circ\alpha} u_1, {}^{\circ\alpha} u_2, {}^{\circ\alpha} u_3)$ ) et 3 valeurs propres ;  ${}^{\circ\alpha} \gamma = \rho {}^{\circ\alpha} \mathcal{V}^2$  avec  $\alpha = 1, 2, 3$ . Ainsi, les vitesses et les polarisations des ondes qui se propagent suivant une direction  $\mathbf{n}$  dans un milieu caractérisé par les constantes de rigidités  $C_{ijkl}$  s'obtiennent en cherchant les valeurs et vecteurs propres du tenseur dont les

éléments sont les  $\Gamma_{il} = C_{ijkl}n_jn_k$ . Pour une direction donnée, il y a en général trois vitesses de propagation qui sont les racines de l'équation séculaire suivante [5]:

$$|\Gamma_{il} - \rho v^2 \delta_{il}| = 0, \quad (D.31)$$

où  $\delta_{il}$  est le symbole de Kronecker ( $\delta_{il} = 1$  si  $i = l$ ;  $\delta_{il} = 0$  si  $i \neq l$ ). À chacune des trois vitesses correspond un vecteur propre définissant la direction de déplacement de la matière (la polarisation de l'onde). L'expansion de "  $\Gamma_{il}$  " sur les indices  $j$  et  $k$  donne :

$$\Gamma_{il} = C_{i11l}n_1^2 + C_{i22l}n_2^2 + C_{i33l}n_3^2 + (C_{i12l} + C_{i21l})n_1n_2 + (C_{i13l} + C_{i31l})n_1n_3 + (C_{i23l} + C_{i32l})n_2n_3, \quad (D.32)$$

à partir de laquelle nous pouvons écrire les éléments de la matrice de Christoffel, en fonction des constantes élastiques et des coordonnées du vecteur unitaire  $\mathbf{n}$  caractérisant la direction et le sens de déplacement des ondes élastiques, comme suit:

$$\begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \\ \Gamma_5 \\ \Gamma_6 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \Gamma_{11} \\ \Gamma_{22} \\ \Gamma_{33} \\ \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{66} & C_{55} & 2C_{56} & 2C_{15} & 2C_{16} \\ C_{66} & C_{22} & C_{44} & 2C_{24} & 2C_{46} & 2C_{26} \\ C_{55} & C_{44} & C_{33} & 2C_{34} & 2C_{35} & 2C_{45} \\ C_{56} & C_{24} & C_{34} & C_{23} + C_{44} & C_{36} + C_{45} & C_{25} + C_{46} \\ C_{15} & C_{46} & C_{35} & C_{36} + C_{45} & C_{13} + C_{55} & C_{14} + C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{45} & C_{25} + C_{46} & C_{14} + C_{56} & C_{12} + C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1^2 \\ n_2^2 \\ n_3^2 \\ n_2n_3 \\ n_1n_3 \\ n_1n_2 \end{bmatrix}. \quad (D.33)$$

Le tableau 6×6 ci-dessus donne les valeurs de  $\Gamma_{ij}$  en fonction des  $C_{IJ}$  en notation condensée (notation de Voigt) et des coordonnées  $n_i$  du vecteur  $\mathbf{n} = \mathbf{k}/\|\mathbf{k}\|$  où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde.

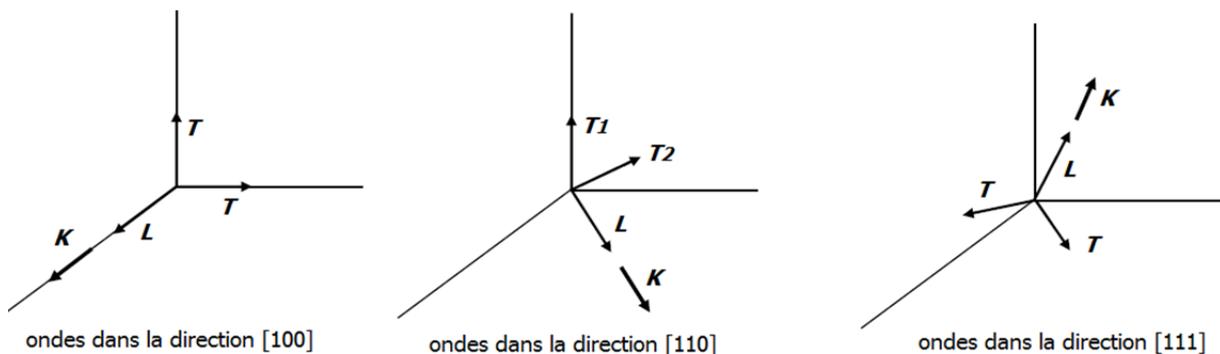
Les valeurs propres du tenseur  $\Gamma$  sont donc réelles, et ses vecteurs propres orthogonaux entre eux. De plus les valeurs propres  $\gamma = \rho v^2$  sont positives. Dans le cas général il existe 3 ondes planes se propageant dans une même direction avec des vitesses différentes et des polarisations orthogonales entre elles. Le vecteur de déplacement de la matière  $\mathbf{u}$  (la polarisation de l'onde) n'est pas, dans le cas le plus général, colinéaire ni perpendiculaire à la direction de propagation  $\mathbf{n}$ . L'onde dont la polarisation est la plus proche de  $\mathbf{n}$  est dite « quasi longitudinale » (ou « pseudo longitudinale »), les autres sont dites « quasi transversales » (ou « pseudo transversales »). Ces dernières progressent habituellement toujours plus lentement que l'onde quasi longitudinale. Ce n'est que suivant des directions de propagation particulières que les ondes sont purement longitudinales ou transversales [5].

## D.2.1 Cas d'un système cubique

Pour un système cubique, la résolution de l'équation séculaire (D.33) conduit aux vitesses d'ondes élastiques selon les trois directions [100], [110] et [111], regroupées dans le tableau (D.1).

**Tableau D.1:** Expressions des vitesses d'ondes élastiques pour les cristaux cubiques suivant les directions [100], [110] et [111].

Direction de propagation	Polarisation	Constante élastique	Vitesse d'onde
[100]	[100] (L)	$C_{11}$	$v_L^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$
	$\perp$ au (100) (T)	$C_{44}$	$v_T^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
[110]	[110] (L)	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$	$v_L^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}$
	[1 $\bar{1}$ 0] (T1)	$(C_{11} - C_{12})/2$	$v_{T_1}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$
	[001] (T2)	$C_{44}$	$v_{T_2}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
[111]	[111] (L)	$(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$	$v_L^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)}$
	$\perp$ au (111) (T)	$(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$	$v_T^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$



**Figure D.1:** Vitesses d'ondes élastiques suivant les directions [100], [110] et [111] pour les systèmes à symétrie cubique.

### D.2.2 Cas de la structure orthorhombique

Les coefficients du tenseur de Christoffel pour un système possédant la symétrie orthorhombique, sont donnés comme suit :

$$\begin{aligned}\Gamma_{11} &= C_{11}n_1^2 + C_{66}n_2^2 + C_{55}n_3^2 ; & \Gamma_{23} &= (C_{44} + C_{23})n_2n_3 \\ \Gamma_{22} &= C_{66}n_1^2 + C_{22}n_2^2 + C_{44}n_3^2 ; & \Gamma_{13} &= (C_{13} + C_{55})n_3n_1 \\ \Gamma_{33} &= C_{55}n_1^2 + C_{44}n_2^2 + C_{33}n_3^2 ; & \Gamma_{23} &= (C_{12} + C_{66})n_1n_2\end{aligned}\quad (D.34)$$

Les vitesses d'ondes élastiques pour un système orthorhombique le long des directions [100], [010] and [001] sont données par les relations rassemblées sur le tableau D.2.

**Tableau D.2:** Expressions des vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions [100], [010] et [001] pour les systèmes orthorhombiques.

Direction de propagation	Polarisation	Constante élastique	Vitesse d'onde
[100]	[100] (L)	$C_{11}$	$v_L^{[100]} = \sqrt{C_{11}/\rho}$
	[010] (T1)	$C_{66}$	$v_T^{[010]} = \sqrt{C_{66}/\rho}$
	[001] (T2)	$C_{55}$	$v_T^{[001]} = \sqrt{C_{55}/\rho}$
[010]	[100] (T1)	$C_{66}$	$v_T^{[100]} = \sqrt{C_{66}/\rho}$
	[010] (L)	$C_{22}$	$v_L^{[010]} = \sqrt{C_{22}/\rho}$
	[001] (T2)	$C_{44}$	$v_T^{[001]} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
[001]	[100] (T1)	$C_{55}$	$v_T^{[100]} = \sqrt{C_{55}/\rho}$
	[010] (T2)	$C_{44}$	$v_T^{[010]} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
	[001] (L)	$C_{33}$	$v_L^{[001]} = \sqrt{C_{33}/\rho}$

### D.3 L'élasticité linéaire isotrope - L'élasticité des polycristaux

La plupart des matériaux sont élaborés sous forme polycristalline. Comme en mécanique des milieux continus on ne s'intéresse qu'à des particules de matière dont les dimensions sont grandes devant celles des microcristaux, l'isotropie macroscopique du

matériau résulte généralement d'une moyenne des propriétés anisotropes de nombreux microcristaux constituant la particule, et les propriétés élastiques ne dépendent pas de l'orientation au sein de la matière contrairement au cas des monocristaux ou des composites.

Seulement deux constantes élastiques sont nécessaires pour décrire complètement le comportement élastique d'un système polycristallin : module de Young et rapport de Poisson ( $E$  et  $\eta$ ) ou module de compressibilité et de cisaillement ( $B$  et  $G$ ) ou les deux constantes de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ). Ces six modules sont reliés entre eux ; ainsi, si on connaît par exemple le pair ( $E$  et  $\eta$ ) on peut déterminer ( $B$  et  $G$ ) et ( $\lambda$  et  $\mu$ ). Les deux modules ( $E$ ,  $\eta$ ) sont souvent les plus utilisés par les expérimentateurs.

### D.3.1 Modules élastiques isotropes

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre les déformations subies par un tel système et les contraintes appliquées. Pour des petites déformations, l'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à l'étude d'un certain type de déformations simples et à la détermination des constantes élastiques correspondantes.

Type de déformation subie	Module d'élasticité mesuré
Extension uniaxiale	Module de Young $E$ Rapport de Poisson $\eta$
Cisaillement simple	Module de cisaillement $G$
Compression hydrostatique	Module de compressibilité $B$

#### D.3.1.1 Module de Young et coefficient de Poisson

Vers 1800 Young, médecin de formation, s'intéresse à l'élasticité de la cornée, en procédant à des essais de traction uniaxiale, il constate que la déformation  $\varepsilon_{//}$  mesurée selon l'axe de traction est proportionnelle à la contrainte  $\sigma$  appliquée. Il définit le coefficient de proportionnalité  $E = \sigma / \varepsilon_{//}$ . Poisson a complété l'analyse, en constatant que l'allongement dans la direction de l'axe de traction s'accompagne d'un raccourcissement plus faible dans les directions perpendiculaires. Il définit positif le coefficient de proportionnalité  $\eta = -\varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{//}$ .

Le module de Young  $E$ , appelé aussi module de rigidité caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale et possède la dimension de la contrainte et se mesure

souvent en GPa. Lorsqu'un solide (éprouvette) de longueur  $L_0$  est soumis à une sollicitation de traction pure  $F$  suivant l'axe Y, on observe une élongation de l'éprouvette de  $\Delta L$  dans la direction de traction (Figure D.2). La nouvelle longueur serait  $L = L_0 + \Delta L$ . La contrainte de traction appliquée est  $\sigma_Y = F/S$  et la déformation résultante  $\varepsilon_Y = \Delta L/L_0$ . Le module de Young s'exprime ainsi comme suit :

$$E = \sigma_Y / \varepsilon_Y = \sigma / (\Delta L / L_0) = \sigma_{22} / \varepsilon_{22} \quad (\text{D.35})$$

L'élongation de l'éprouvette suivant la direction de la contrainte s'accompagne par un rétrécissement suivant l'axe perpendiculaire, la déformation transversale est  $\varepsilon_X = \varepsilon_{11} = \Delta h / h_0$  (avec  $h_0$  la largeur initiale et  $\Delta h$  le changement sur la largeur). Le rapport de Poisson  $\eta$ , qui caractérise ce comportement est défini comme suit :

$$\eta = -\varepsilon_X / \varepsilon_Y = -\varepsilon_{11} / \varepsilon_{22} \quad (\text{D.36})$$

$\eta$  est le rapport entre la contraction latérale et l'élongation longitudinale. Le signe (-) a pour but d'éliminer le signe négatif de la déformation latérale ( $\varepsilon_{11} < 0$  car  $\Delta h < 0$ , contraction).

Dans le cas général, la rigidité uniaxiale d'un solide dans une tel direction est caractérisée par le module de Young défini par :

$$E_{ii} = \sigma_{ii} / \varepsilon_{ii}, \quad (\text{D.37})$$

ainsi, le coefficient de Poisson est donné par l'expression suivante :

$$\eta_{ij} = -\varepsilon_{ii} / \varepsilon_{jj}. \quad (\text{D.38})$$

Le coefficient de Poisson est un nombre sans dimension compris dans l'intervalle  $[0 ; 0.5]$ . À l'exception des élastomères comme le caoutchouc dont le coefficient de Poisson  $\eta = 0.5$ , la plupart des matériaux isotropes continus ont un coefficient de Poisson compris à l'intervalle  $[0.25; 0.35]$ . Les matériaux structurellement complexes peuvent avoir des coefficients de Poisson supérieurs à 0.5. C'est le cas des granulaires, des poreux, des textiles.

Expérimentalement,  $E$  et  $\eta$  peuvent être obtenus à partir des vitesses d'ondes longitudinales et transversales, en utilisant les deux relations suivantes :

$$E = \rho v_t^2 (4v_l^2 - 3v_t^2) / (v_l^2 - v_t^2) \quad \text{et} \quad \eta = [1 - 2(v_t/v_l)^2] / [2 - 2(v_t/v_l)^2], \quad (\text{D.39}), (\text{D.40})$$

où  $v_t$  et  $v_l$  sont respectivement les vitesses d'ondes transversales et longitudinales.

L'anisotropie élastique peut être précisément estimée en calculant le rapport entre les principaux modules de Young,  $E_{ii}$ , et les rapports entre les coefficients de Poisson,  $\eta_{ij}$ , qui sont définies en termes des  $S_{ij}$  comme suit :

$$E_{ii} = 1/S_{ii} \quad \text{et} \quad \eta_{ij} = -S_{ij}/S_{ii} \quad (\text{D.41}), (\text{D.42})$$

### D.3.1.2 Module de compressibilité $B$ et module de cisaillement $G$

En général, la déformation se décomposant en un changement de volume à forme constante et un changement de forme à volume constante, ces deux opérations se caractérisent par les deux modules d'élasticités appelés module de compressibilité  $B$  et module de cisaillement  $G$ , respectivement. Ces deux différentes propriétés fondamentales surgissent en raison de soumettre le solide à deux états différents de contraintes. Le module de compressibilité caractérise la déformation volumique lors de l'application d'une contrainte isotrope (compression hydrostatique), tandis que le module de cisaillement caractérise le comportement élastique du matériau lorsqu'on le soumit à une contrainte de cisaillement.

#### D.3.1.2.1 Module de compressibilité

Le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une contrainte isotrope. On peut le définir aussi comme l'énergie requise pour produire une déformation donnée. Plus ce module est élevé plus le solide est rigide. Le changement de volume à forme constante est une déformation isotrope (Figure D.2). Le module de compressibilité établit la relation,  $\sigma = B.\varepsilon$ , entre la contrainte isotrope  $\sigma$  ( $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ ) et la variation relative de volume résultante  $\varepsilon = dV/V = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ . Dans le cas d'une compression hydrostatique,  $\sigma = -dP$ , la relation  $\sigma = B.\varepsilon$  s'écrit

$$B = -V dP/dV . \quad (\text{D.43})$$

$B$  n'est autre que l'inverse du coefficient de compressibilité thermodynamique :

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = \frac{1}{B} . \quad (\text{D.44})$$

À  $T = 0$  K, l'entropie est constante ( $S = U+PV$ ), donc  $dU = -PdV$  est la variation de l'énergie accompagnant un changement de volume  $dV$ . Ainsi

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2}, \text{ d'où : } B = V \frac{d^2U}{dV^2}, \quad (\text{D.45}), (\text{D.46})$$

avec  $U$  est l'énergie/maille unitaire au volume  $V$  et  $P$  est la pression nécessaire pour maintenir la maille au volume  $V$ .

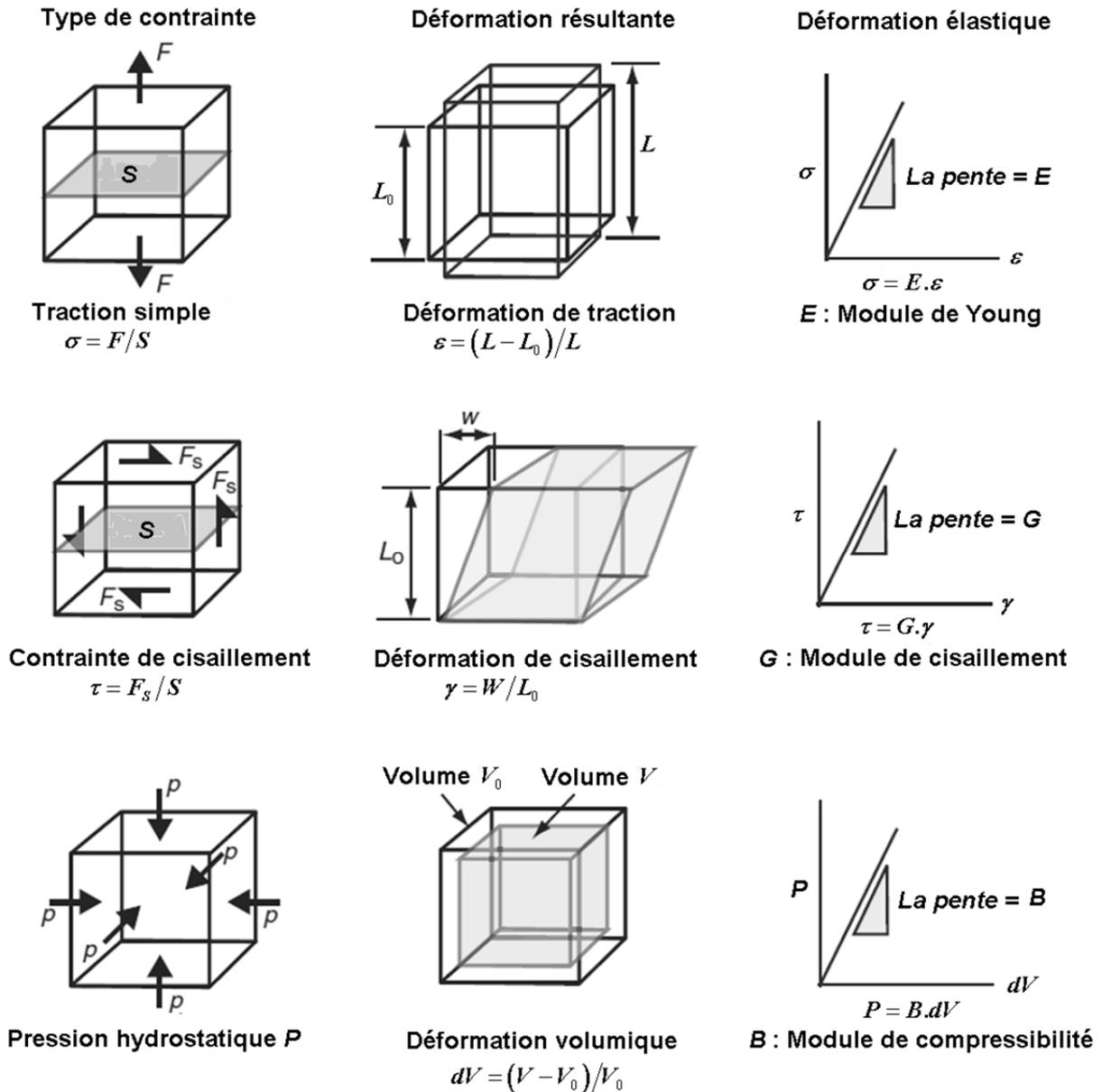
### D.3.1.2.2 Module de cisaillement

Le module de cisaillement quantifie la résistance au changement de forme à volume constant. Il lie les déviateurs des tenseurs de contrainte et de déformation ( $\sigma_d$  et  $\varepsilon_d$ ) déviatoriques moyennes et établit la relation  $\tau = G\gamma$  (avec  $\tau = \sigma_d$ , contrainte de cisaillement, et  $\gamma = 2\varepsilon_d$ , déformation en cisaillement). La déformation en cisaillement  $\gamma$  correspond à l'angle de déformation en radian  $\gamma = W/L_0 = \tan \theta = \theta$  (Figure D.1).

Les quatre modules d'élasticité  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\eta$  sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{D.47})$$

$$B = \frac{E}{3(1-2\eta)} \quad \text{et} \quad G = \frac{E}{2(1+\eta)} \quad (\text{D.48})$$



**Figure D.2:** Représentation schématique des différents modules d'élasticité isotropes : module de Young  $E$ , module de cisaillement  $G$  et module de compressibilité  $B$ .

### D.3.2 Méthodes de calcul *ab-initio* des modules d'élasticité isotropes

Les matériaux polycristallins sont généralement constitués des grains monocristallins ayant chacun une orientation cristalline distincte. La différence d'orientation de grain à grain implique alors que chaque grain répond de façon différente à la sollicitation appliquée. En effet, dans un solide polycristallin les différentes réponses sont moyennées. Différentes méthodes d'homogénéisation ont été proposées afin de calculer les propriétés élastiques des

phases polycristallines. Les méthodes les plus rudimentaires sont celles de Voigt-Reuss-Hill [6-10], celles utilisées dans la présente thèse.

### D.3.2.1 Méthode de Voigt (Voigt, 1928)

Dans le cas de l'hypothèse de Voigt [6], la déformation est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon. Ceci revient à prendre une moyenne sur les modules élastiques  $C_{ij}$ .

$$C^{\text{Voigt}} = \bar{C} \quad \text{et} \quad S^{\text{Voigt}} = [C^{\text{Voigt}}]^{-1}, \quad (\text{D.49})$$

où la barre indique une moyenne sur tout l'espace des orientations. Dans cette approche, le module de compressibilité et le module de cisaillement sont exprimés en fonction des  $C_{ij}$  par les expressions générales suivantes [1]:

$$B^{\text{Voigt}} = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23})/9 \quad (\text{D.50})$$

$$G^{\text{Voigt}} = [C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23})]/15 + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})/15 \quad (\text{D.51})$$

### D.3.2.2 Méthode de Reuss (Reuss, 1929)

Dans l'hypothèse de Reuss [7], la contrainte est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la contrainte macroscopique. La moyenne est prise sur les coefficients de déformabilité  $S_{ij}$ :

$$S^{\text{Reuss}} = \bar{S} \quad \text{et} \quad C^{\text{Reuss}} = [S^{\text{Reuss}}]^{-1}. \quad (\text{D.52})$$

Dans l'approche de Reuss, les deux modules d'élasticité  $B$  et  $G$  sont données en fonction des constantes de déformabilités comme suit :

$$(B^{\text{Reuss}})^{-1} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{D.53})$$

$$(G^{\text{Reuss}})^{-1} = [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{23} + S_{13} + S_{12}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]/15. \quad (\text{D.54})$$

En générale,  $C^{\text{Voigt}} \neq C^{\text{Reuss}}$  et  $S^{\text{Voigt}} \neq S^{\text{Reuss}}$ .

### D.3.2.3 Méthode de Hill (1952)

Hill [8-10] a montré que la méthode de Voigt et celle de Reuss donnent les limites entre lesquelles se situent les modules élastiques réels du polycristal ; le module d'un solide polycristallin est forcément compris entre les deux modules (celui de Voigt et celui de Reuss). Le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure. Il a aussi observé que la valeur moyenne de ces quantités donne des résultats proches des valeurs mesurées expérimentalement. Les valeurs réelles des constantes d'élasticité isotropes

$$C^{iso} = C^{Hill} = (C^{Voigt} + C^{Reuss})/2 \quad \text{et} \quad S^{iso} = S^{Hill} = (S^{Voigt} + S^{Reuss})/2. \quad (D.55)$$

Les modules d'élasticité réels,  $B$  et  $G$ , approximés par la moyenne de Hill sont donné par :

$$B^{iso} = B^{Hill} = (B^{Voigt} + B^{Reuss})/2 \quad \text{et} \quad G^{iso} = G^{Hill} = (G^{Voigt} + G^{Reuss})/2. \quad (D.56)$$

Les modules d'élasticité isotropes  $E$  et  $\eta$  peuvent être calculés à partir de  $B^{iso}$  et  $G^{iso}$  en utilisant (D.47).

#### D.3.2.3.1 Cas des systèmes avec symétrie cubique et symétrie orthorhombique

Pour les systèmes possédant la symétrie cubique  $B$  et  $G$ , dans l'approche de Voigt sont donnés par les expressions suivantes :

$$B^{Voigt} = (C_{11} + 2C_{22})/3 \quad \text{et} \quad G^{Voigt} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5. \quad (D.57),(D.58)$$

Dans l'approche de Reuss, ces deux modules sont exprimés en fonction des  $S_{ij}$  comme suit :

$$B^{Reuss} = [3(S_{11} + 2S_{12})]^{-1} \quad \text{et} \quad G^{Reuss} = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44})^{-1}. \quad (D.59),(D.60)$$

$B^{Reuss}$  et  $G^{Reuss}$ , pour les systèmes cubiques, peuvent être exprimés en termes des  $C_{ij}$  comme suit :

$$B^{Reuss} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{et} \quad G^{Reuss} = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]. \quad (D.61),(D.62)$$

Pour les systèmes avec structure orthorhombique, les expressions de Voigt et celles de Reuss pour  $B$  et  $G$  (équation (D.50), (D.51), (D.53) et (D.54)) se réduisent aux expressions suivantes :

$$B^{Voigt} = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23})/9, \quad (D.63)$$

$$G^{\text{Voigt}} = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] + \frac{3}{15} (C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (\text{D.64})$$

$$(B^{\text{Reuss}})^{-1} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}), \quad (\text{D.65})$$

$$(G^{\text{Reuss}^{-1}}) = \frac{1}{15} [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{23} + S_{13} + S_{12}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]. \quad (\text{D.66})$$

#### D.3.2.4 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Pour un système isotrope, la résolution de l'équation de Christoffel fournit deux solutions qui sont les vitesses des ondes longitudinale  $\nu_L$  (noté aussi  $P$ ) et transversale  $\nu_T$  (noté parfois  $S$ ) dans le milieu, respectivement polarisées dans la direction de propagation et perpendiculairement à celle-ci, soit :

$$\nu_L = \sqrt{C_{11}/\rho} \quad \text{et} \quad \nu_T = \sqrt{C_{44}/\rho} \quad (\text{D.67}), (\text{D.68})$$

$$C_{11} = \frac{3B + 4G}{3}, \quad C_{12} = \frac{3B - 2G}{3} \quad \text{et} \quad C_{44} = G. \quad (\text{D.69}), (\text{D.70}), (\text{D.71})$$

Ces deux vitesses peuvent être exprimées en fonction de  $B$  et  $G$  comme suit :

$$\nu_L = [(3B + 4G)/(3\rho)]^{1/2} \quad \text{et} \quad \nu_T = [G/\rho]^{1/2}. \quad (\text{D.72}), (\text{D.73})$$

Ces vitesses sont les mêmes quel que soit la direction de propagation.

**Bibliographies**

- [1] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [2] Oganov AR, Brodholt JP, Price GD. EMU Notes in Mineralogy, vol. 4; 2002. p. 83-170 [Chapter 5].
- [3] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, matériaux propriétés et applications (Dunod, Paris 1998).
- [4] J. F. Nye, propriétés physiques des cristaux ; leur représentation par des tenseurs et des matrices (DUNOD, Paris 1961).
- [5] D. Royer et E. Dieulesaint, Elastic Waves In Solids I ; Free and Guided propagation (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000).
- [6] Voigt W. Lehrburch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [7] Reuss A, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [8] Hill R. Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [9] Hill R. J. Mech. Phys. Solids 11 (1963) 357.
- [10] Hill R. Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 396.

---

# **ANNEXE E**

## ***Rappelle sur les propriétés thermodynamiques***

---

---

# ANNEXE E

## Rappelle sur les propriétés thermodynamiques

---

### SOMMAIRE

---

E.1 Les propriétés thermodynamiques des cristaux	373
E.1.1 Le phonon	373
E.1.2 Capacité de Chaleur et Chaleur Spécifique	373
E.1.3 Loi de Dulong-Petit	373
E.2 Énergie interne de vibration de noyau	374
E.3 Modèles de Debye et d'Einstein pour la densité d'états de phonon	375
E.3.1 Modèle d'Einstein de la densité d'états	375
E.3.2 Modèle de Debye de la densité d'états	376
E.3.2.1 Énergie vibrationnelle et température de Debye	378
E.3.2.2 La capacité calorifique	379
E.3.2.3 La contribution électronique à la capacité calorifique	381
Bibliographies	384

---



## E.1 Les propriétés thermodynamiques des cristaux

### E.1.1 Le phonon

La vibration atomique peut être exprimée comme énergie ou la nature onduleuse de l'énergie. À 0 K, les atomes ont l'énergie minimale. Quand la chaleur est fournie au matériau, les atomes gagnent de l'énergie thermique et vibrent à une amplitude et une fréquence particulière. Cette vibration produit une onde élastique appelée un " phonon ". L'énergie du phonon peut être exprimée en fonction de longueur d'onde ou la fréquence, à peu près de la même façon que celle d'un photon, utilisant la relation de Planck ( $E = h\omega = hc/\lambda$ ). Ainsi, le matériau gagner ou perdre de la chaleur par gagner ou perdre des phonons.

### E.1.2 Capacité de Chaleur et Chaleur Spécifique

La capacité de chaleur (Heat Capacity) est définie comme l'énergie, ou le nombre de phonons, nécessaires pour changer la température de 1 K pour une mole d'un matériau. La chaleur spécifique (Specific Heat) est l'énergie nécessaire pour élever la température de 1 K par unité de masse d'un matériau. La relation entre la chaleur spécifique et la capacité calorifique est : *Chaleur spécifique = (capacité calorifique/la masse atomique) × 1000*.

La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante  $C_P$ , ou à volume constant  $C_V$ . Pour un solide,  $C_P$  et  $C_V$  se définissent comme les dérivées de son énergie interne  $U$  par rapport à la température, respectivement à volume constante et à pression constante :

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \text{ et } C_P = (\partial U / \partial T)_P. \quad (\text{E.1}), (\text{E.2})$$

### E.1.3 Loi de Dulong-Petit

La loi de Dulong-Petit, observée dans le courant du XIX<sup>e</sup> siècle, stipule que la chaleur spécifique des cristaux monoatomiques à la température ambiante était, pour une mole de matière, généralement très proche de  $3R$ . L'explication fut fournie par Boltzmann, en 1871, à partir du principe d'équipartition de l'énergie. Boltzmann avait imaginé que les atomes sont liés aux nœuds d'un réseau et soumis à des forces de rappel dérivant d'une énergie potentielle dont le minimum définit la position d'équilibre. Au mouvement de chacun d'eux dans une direction particulière est associée une énergie :  $\varepsilon_i = p_i^2/2m + Cx_i^2/2$ . Le principe d'équipartition de l'énergie énonce que chaque degré de liberté quadratique indépendant

possède une énergie moyenne égale à  $k_B T/2$ . Prenant en compte les 3 directions de l'espace, l'énergie moyenne d'une mole vaut donc :

$$U = 3N_{at}k_B T = 3RT, \quad (\text{E.3})$$

Ce qui conduit à la relation de Dulong-Petit :

$$C_V = 3R. \quad (\text{E.4})$$

D'après ce résultat,  $C_V$  est complètement indépendante de la masse atomique  $M$  ou de la constante de rappelle. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température.

Les mesures systématiques réalisées à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle ont montré que certains corps très durs comme le diamant avaient une chaleur spécifique inférieure à  $3R$  à température ambiante. De plus, en étendant le domaine des mesures aux basses températures, il a été observé que  $C_V$  évoluait significativement avec  $T$ . À haute température, la chaleur spécifique par mole est bien proche de la valeur constante  $C_V \approx 3R$ . À basse température, néanmoins, elle tend vers zéro. Dans les isolants l'évolution à basse température est proportionnelle à  $T^3$  tandis que, dans les métaux, on note une contribution additionnelle proportionnelle à  $T$  (la contribution électronique). Historiquement, l'interprétation correcte de ce comportement s'est faite en deux étapes. L'une est due à Einstein (1907) et l'autre à Debye (1912).

## E.2 Energie interne de vibration de noyau

Un cristal peut être assimilé à un ensemble de  $3N_{at}$  oscillateurs harmoniques indépendants, à chacun desquels est associé un type de phonon particulier. L'énergie de chaque oscillateur est quantifiée et donnée par  $(n_m^k + \frac{1}{2})\hbar\omega_m^k$  où le nombre moyen de phonons à une température donnée,  $\langle n_m^k \rangle_T$ , est spécifiée par la distribution de Bose-Einstein  $f(\omega, T) = \langle n(\omega, T) \rangle$ . Dans ce contexte l'énergie interne de vibration du réseau correspond à l'énergie des phonons et peut s'écrire, dans l'approximation harmonique, sous la forme d'une somme sur tous les modes propres de vibration permises (en pratique, on peut faire l'approximation  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega \approx n\hbar\omega$ ) :

$$U = \sum_{m,k} (f(\omega, T) + \frac{1}{2})\hbar\omega_m^k \approx \sum_{m,k} f(\omega, T)\hbar\omega_m^k \quad (\text{E.5})$$

Dans le cas d'un solide macroscopique ( $V \rightarrow \infty$ ), cette somme peut être remplacé par une intégrale sur la 1BZ, faisant intervenir la densité d'états  $g(\mathbf{k})$  où  $D(\mathbf{k})$

$$U = V \int_{1BZ} f(\omega, T) g(\mathbf{k}) \hbar \omega_m^{\mathbf{k}} d\mathbf{k} = \int_{1BZ} f(\omega, T) D(\mathbf{k}) \hbar \omega_m^{\mathbf{k}} d\mathbf{k} . \quad (\text{E.6})$$

De plus, les relations de dispersion établissent une relation entre  $\omega$  et  $\mathbf{k}$ , de sorte qu'à travers un changement de variable, on peut écrire de manière alternative :

$$U = V \int_{\omega=0}^{\infty} f(\omega, T) g(\omega) \hbar \omega_m^{\mathbf{k}} d\omega = \int_{\omega=0}^{\infty} f(\omega, T) D(\omega) \hbar \omega_m^{\mathbf{k}} d\omega , \quad (\text{E.7})$$

avec  $f(\omega, T) = (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^{-1}$ .

Le calcul de la contribution de réseau à la chaleur spécifique se base sur cette expression de l'énergie interne. La chaleur spécifique à volume constant s'obtient en différenciant l'équation (E.7). Le problème se ramène alors à la question : quelle est l'expression mathématique qui décrit de manière appropriée la densité  $g(\omega)$ . Les différents modèles se singularisent par la forme approximative choisie pour les relations de dispersion.

### **E.3 Modèles de Debye et d'Einstein pour la densité d'états de phonon**

#### **E.3.1 Modèle d'Einstein de la densité d'états**

Dans le modèle d'Einstein on considère que les vibrations de réseau cristallin sont équivalentes à un système d'oscillateurs harmoniques quantiques indépendants qui ont tous la même fréquence de vibration. Cette hypothèse de fréquence unique pour tous les oscillateurs simplifier le calcul, mais justement c'est elle qui constitue le défaut du model [1]. Einstein considère alors le cristal comme une collection de  $3N_{\text{at}}$  oscillateurs indépendants de fréquence identique  $\omega = \omega_E$ . En d'autres mots, il assimile correctement le solide à une collection d'oscillateurs mais néglige la dispersion. Dans ce contexte, l'énergie interne de vibration prend la forme particulière :

$$U = 3N \langle n \rangle \hbar \omega = 3N \hbar \omega_E \left[ \exp(\hbar \omega_E / k_B T) - 1 \right]^{-1} , \quad (\text{E.8})$$

et par dérivation on trouve :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_{at}k_B (\hbar\omega_E/k_B T)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2}. \quad (\text{E.9})$$

Effectuant le changement de variable  $x = \hbar\omega_E/k_B T$  on obtient :

$$C_V = 3N_{at}k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (\text{E.10})$$

où la fraction du second membre est parfois appelée la fonction d'Einstein  $F_E(x)$ . On définit la température d'Einstein  $\theta_E$  comme la température caractéristique telle que  $k_B\theta_E = \hbar\omega_E$  de sorte que  $x = \theta_E/T$ . La température d'Einstein est donc la température caractéristique à laquelle l'énergie thermique est comparable à celle des phonons. En pratique,  $\theta_E$  est un paramètre ajustable qui peut être déterminé pour chaque matériau de manière à fournir le meilleur accord possible entre la courbe théorique et les mesures expérimentales. A haute température ( $T \gg \theta_E$ ),  $x$  est petit et, effectuant un développement en série de l'exponentielle, on trouve au premier ordre  $F_E \approx 1$  de sorte que, par mole :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3N_{at}k_B = 3R. \quad (\text{E.11})$$

On retrouve donc le résultat de Dulong-Petit.

À basse température,  $x \rightarrow \infty$  et l'exponentielle l'emporte sur le facteur en  $x^2$  de sorte que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 3N_{at}k_B e^{-\hbar\omega_E/k_B T}, \quad (\text{E.12})$$

On trouve donc le bon comportement qualitatif.  $C_V$  décroît avec la température. Néanmoins, la décroissance est trop rapide : elle est exponentielle et non en  $T^3$  comme observé expérimentalement

### E.3.2 Modèle de Debye de la densité d'états

Le modèle de Debye se base sur les hypothèses suivantes [1]:

- Les atomes vibrants du réseau sont des oscillateurs harmoniques quantiques mais chacun vibre avec toutes les pulsations possibles contrairement au modèle d'Einstein.
- La pulsation de vibration est supposée proportionnelle à la norme du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , c'est-à-dire  $\omega = \bar{v}k$  ( $\bar{v}$  : vitesse moyenne des ondes acoustiques et  $k$  : la norme du vecteur d'onde).

- La densité de modes approchée dite « densité de mode de Debye »  $g_D(\omega)$  est calculé en utilisant l'hypothèse précédente.
- On remplace  $\omega_{max}$  par la pulsation de Debye  $\omega_D$  pour assurer la normalisation de la densité de modes :

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N, \quad (E.13)$$

où  $3N$  est le nombre total de modes de Debye (en trois dimensions).

Contrairement au modèle d'Einstein qui néglige la dispersion des phonons, le modèle de Debye en tient compte d'une manière simplifiée. Il considère le solide comme un ensemble de  $3N_{at}$  oscillateurs pour lesquels la dispersion, pour chaque polarisation, est de la forme  $\omega = \bar{v}k$ . En d'autres termes, tous les modes sont considérés comme acoustiques, avec la même valeur moyenne de la vitesse. Ce modèle adopte donc la dispersion linéaire des branches acoustiques, valable au voisinage du centre de la 1BZ, et l'extrapole à tout l'espace  $k$ . Pour limiter le nombre total de modes permis pour chaque polarisation aux  $N_{at}$  degrés de liberté du système, une pulsation de coupure, la pulsation de Debye  $\omega_D$ , est introduite. Les  $k$  autorisés sont supposés être répartis uniformément. Si nous prenons pour le volume  $V$  du cristal le volume molaire, le cristal contient  $nN_A$  atomes, où  $n$  est le nombre d'atomes dans la molécule (formule unit) et  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

La densité d'états est par conséquent donnée par

$$g(\omega) = \frac{3nZV}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2}{\bar{v}^3}. \quad (E.14)$$

D'où, on peut écrire  $g(\omega) = A\omega^2$  avec  $A = 3nZV / 2\pi^2 \bar{v}^3$  ; alors  $g(\omega)$  est une fonction quadratique de la fréquence  $\omega$ . Le calcul de Debye de la vitesse acoustique moyenne donne :

$$\bar{v} = \left[ (\nu_L^{-3} + 2\nu_T^{-3}) / 3 \right]^{-1/3}. \quad (E.15)$$

Anderson [2] a montré que  $\bar{v}$  est estimée avec précision en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill [3-7] pour calculer les vitesses du son longitudinale et transversale  $\nu_L$  et  $\nu_T$  à partir des constantes élastiques (équations (D.72) et (D.73), Annexe D).

Dans le modèle de Debye, la zone de Brillouin est supposée avoir la forme simple d'une sphère de rayon  $k_D$  donnée par :

$$4\pi k_D^3/3 = (2\pi)^3/V_L \quad (\text{E.16})$$

Le rayon maximum correspond à une fréquence de coupure maximale  $\omega_D$ , s'appeler la fréquence de Debye :  $\omega_D = \bar{v}k_D$ .

$$\omega_D = \bar{v} \left(6\pi^2/V_L\right)^{1/3} = \bar{v} \left(6\pi^2 N_A/Z\right)^{1/3} V^{-1/3}. \quad (\text{E.17})$$

Cependant, si nous supposons que tous les différents atomes jouent des rôles mécaniques équivalents dans les vibrations, il est alors possible de considérer l'atome individuel (de toute nature chimique) comme unité vibratoire (vibrational unit). Dans ce cas, nous pouvons prendre pour  $V$  le volume moyen d'un atome :

$$V_L = nN_A/V = nN_A\rho/M, \quad (\text{E.18})$$

où  $M$  est la masse molaire de la molécule (formula unit). Ainsi :

$$\omega_D = \bar{v}(6\pi^2 nN_A)^{1/3} V^{-1/3} \quad (\text{E.19})$$

Introduisant la masse atomique moyenne  $\bar{M} = M/n$ , on trouve l'expression de la fréquence de Debye souvent utilisée :

$$\omega_D = (6\pi^2 N_A)^{1/3} \left(\rho/\bar{M}\right)^{1/3} \bar{v}. \quad (\text{E.20})$$

### E.3.2.1 Energie vibrationnelle et température de Debye

Dans l'approximation de Debye, nous avons différentes fréquences autorisées:  $\omega(k) \leq \omega_D$ . L'énergie par oscillateur (par mode) est égale à  $\hbar\omega$ ; comme nous l'avons  $g(\omega)d\omega$  modes dans la tranche de fréquences  $\omega$  à  $\omega+d\omega$ , l'énergie (en négligeant l'énergie du point zéro) est la suivante :

$$U = \int_0^{\omega_D} f(\omega, T) \hbar\omega g(\omega) d\omega = \frac{3\hbar n Z V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (\text{E.21})$$

Il est convenable de changer les variables et d'exprimer l'énergie  $U$  (E.21) en termes des variables adimensionnelles  $x = \hbar\omega/k_B T$  et  $x_D = \hbar\omega_D/k_B T = \theta_D/T$ , où  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  est la température de Debye élastique définit par :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left( 6\pi^2 N_A / Z \right)^{1/3} V^{-1/3} \bar{v} = \frac{\hbar}{k_B} \left( 3N_A / 4\pi Z \right)^{1/3} V^{-1/3} \bar{v}, \quad (\text{E.22})$$

qui pour  $Z = 1$ , donne :

$$\theta_D = 251.2 V^{-1/3} \bar{v}, \quad (\text{E.23})$$

avec  $V$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$  et  $\bar{v}$  en  $\text{Km/s}$  donnée par (E.15)

Avec (E.19) et (E.20), i.e. si tous les atomes jouent le même rôle mécanique [8]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left( \frac{3nN_A}{4\pi} \right)^{1/3} V^{-1/3} \bar{v} = \frac{\hbar}{k_B} \left( \frac{3N_A}{4\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{\rho}{\bar{M}} \right)^{1/3} \bar{v}, \quad (\text{E.24})$$

ainsi :

$$\theta_D = 251.2 \left( \rho / \bar{M} \right)^{1/3} \bar{v}. \quad (\text{E.25})$$

La température de Debye peut être déduite indépendamment d'une mesure de la vitesse du son via l'expression (E.24) ou d'un "fit" de la chaleur spécifique à basse température (voir ci-dessous). Dans les cas simple, on observe un bon accord entre les deux approches, démontrant la cohérence du modèle. La valeur de  $\theta_D$  peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide, plus la vitesse acoustique est grande et plus  $\theta_D$  sera élevée. Ainsi la température de Debye du diamant (liaison covalente) est de  $2230 \text{ K}$  alors que celle de l'or (liaison métallique) est de  $165 \text{ K}$ .

Utilisant (E.24), on obtient l'expression de l'énergie  $U$  :

$$U = \frac{3nZV k_B T^4}{2\pi^2 \hbar^3 \bar{v}^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9nN_A k_B T x_D^{-3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{E.26})$$

### E.3.2.2 La capacité calorifique

La capacité calorifique  $C_V$  peut être trouvée facilement en dérivant l'expression (E.26) de l'énergie par rapport à la température. Donc :

$$C_V = 9nN_A k_B x_D^{-3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad \text{d'où : } C_V = 9nN_A k_B \mathcal{D}(\theta_D / T). \quad (\text{E.27}), (\text{E.28})$$

À la limite de hautes températures ( $T \gg \theta_D$ ), la capacité calorifique tends vers la valeur classique de Dulong-Petit<sup>1</sup> de sorte que, par mole :

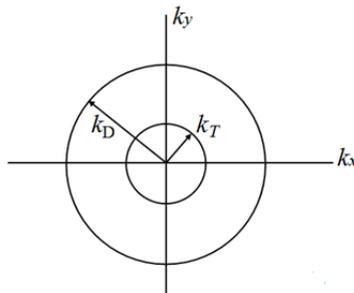
$$C_V = 3nN_A k_B = 3nR. \tag{E.29}$$

À basses températures ( $T \ll \theta_D$ ),  $x \rightarrow \infty$  et l'intégrale du second membre prend la valeur particulière  $4\pi^4/15$  de sorte que  $C_V$  est approximativement égale à

$$C_V \cong 234nNk_B (T/\theta_D)^3. \tag{E.30}$$

Ce résultat est remarquable : il montre la dépendance en  $T^3$  de  $C_V$  à basse température en accord avec l'expérience (voir les livres de références [8-11] pour plus de détails).

Cependant, bien que le modèle de Debye soit très approximatif, il fournit la dépendance en  $T^3$  observée expérimentalement. Pour des températures suffisamment basses, l'approximation de Debye doit être bonne car seuls des modes acoustiques de grande longueur d'onde (i.e., basse fréquence) sont excités. Seuls interviennent les modes qui peuvent être traités comme un continuum élastique, avec les constantes élastique macroscopique. L'énergie des modes de haute fréquence (pour lesquels cette approximation n'est plus valable) est trop élevée pour leur permettre d'être peuplés aux basses températures [9].



**Figure E.1:** Explication de la dépendance en  $T^3$ . À une température  $T$ , seuls les modes dans la sphère de rayon  $k_T$  seront excités.

La dépendance en  $T^3$  provient effectivement du caractère linéaire des relations de dispersion et peut s'expliquer qualitativement de la manière suivante. À une température  $T$  donnée, il y a une énergie thermique de l'ordre de  $k_B T$  de sorte que seuls les phonons possédante une pulsation inférieure à  $\omega_T = k_B T / \hbar$  et donc un vecteur d'onde inférieur à

<sup>1</sup>  $T \rightarrow \infty$ ,  $x$  est petit et, effectuant un développement en série de l'exponentielle, on trouve au premier ordre que l'intégrale du second membre se réduit à  $x_D^3/3 = (\theta_D/T)^3/3$ .

$k_T = \omega_T / \bar{v} = (k_B / \hbar \bar{v}) T$ , seront excités. Comme cela est schématisé à la figure E.1, ces modes se trouvent dans une sphère de rayon  $k_T$  de l'espace réciproque. Des  $N_{\text{at}}$  modes de vibrations possibles (se trouvant à l'intérieur de la sphère de rayons  $k_D$ ), la fraction d'entre eux à être excitée à la température  $T$  est donnée par le rapport des volumes entre la sphère de rayon  $k_T$  et celle de rayon  $k_D$ :  $(k_T / k_D)^3 = (T / \theta_D)^3$ . Il y a donc  $3N_{\text{at}} (T / \theta_D)^3$  modes excités ayant chacun une énergie de l'ordre de  $k_B T$  de sorte que l'énergie interne est  $U \approx k_B T \cdot 3nN (T / \theta_D)^3$  et la chaleur spécifique  $C_V \approx 12nNk_B (T / \theta_D)^3$ . La dépendance en  $T^3$  apparait ici comme une conséquence de la nature tridimensionnelle du cristal. Dans les réseaux réels, les températures pour lesquelles l'approximation en  $T^3$  est valable sont assez basses. Il faut parfois se placer au-dessous de  $T = \theta_D / 50$  pour obtenir un pur comportement en  $T^3$ .

D'après le modèle de Debye, la chaleur spécifique de tous les solides cristallins suivra la même évolution en fonction de  $T / \theta_D$ ,  $\theta_D$  étant un paramètre typique de chaque matériau qui correspond qualitativement à la température caractéristique à laquelle les phonons de plus haute énergie commenceront à être excités.  $\theta_D$  joue le même rôle dans la théorie des vibrations du réseau que la température de Fermi,  $T_F$ , dans la théorie des électrons : les deux sont une mesure de la température séparant le régime basse température où la statistique quantique est d'application du régime haute température où la statistique classique est valable. Cependant, alors que dans le cas électronique la température est toujours bien inférieure à  $T_F$ ,  $\theta_D \approx 10^2$  K de sorte que les régimes classique et quantique peuvent être observés.

En pratique, on est en droit de se demander lequel des modèles d'Einstein ou de Debye est le plus approprié pour décrire l'évolution de la chaleur spécifique d'un matériau cristallin. À basse température, où la contribution majeure provient des phonons acoustiques possédant une dispersion linéaire, le modèle de Debye fournit la meilleure description. À haute température néanmoins, où les modes optiques qui ont une dispersion beaucoup plus plate dominant, le modèle d'Einstein se révèle parfois le plus opportun. En pratique, il n'est pas inhabituel de combiner les deux modèles et de décrire les différentes branches par des modèles et températures caractéristiques différentes.

### E.3.2.3 La contribution électronique à la capacité calorifique

La discussion précédente a considéré la contribution des vibrations du réseau ou les phonons à la capacité calorifique. Ceci est valable pour les diélectriques, i.e., matériaux isolants. Mais, à la différence des matériaux diélectriques, les métaux ont un grand nombre

d'électrons libres,  $N_f$ , qui peut également absorber l'énergie thermique, augmentant ainsi la capacité thermique globale du métal. La contribution des électrons à la capacité thermique totale, notée  $C_V^{el}$ , peut être trouvée comme [11]:

$$C_V^{el} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N_f k_B^2}{E_F} T, \quad (E.31)$$

où  $N_f$  est le nombre total d'électrons libres dans le cristal,  $E_F$  est l'énergie de Fermi. Les étapes mathématiques intervenant dans le calcul de  $C_V^{el}$  sont assez difficiles et sont au-delà de la portée de ce manuscrit. Seules quelques équations définissant seront énumérées ici. La capacité thermique  $C_V^{el}$  est définie par :

$$C_V^{el} = (dE/dT)_{N_f}, \quad (E.32)$$

où  $E$  est l'énergie de tous les électrons dans le cristal est donnée par :

$$E = \int_0^\infty \varepsilon g_{3D}(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (E.33)$$

où  $f_e(\varepsilon)$  est la distribution de Fermi-Dirac ;  $f_e(\varepsilon) = [\exp((\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T) + 1]^{-1}$ , et  $g_{3D}(\varepsilon)$  est la densité d'états électronique tridimensionnelle ;  $g_{3D}(\varepsilon) = (2\pi^2)^{-1} (2m^*/\hbar^2)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$ , avec  $m^*$  est la masse effective de l'électron. La dépendance en température de  $E$  est introduite dans la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

On peut voir à partir de (E.31) que la contribution électronique  $C_V^{el}$  à la capacité thermique dépend linéairement en température et ainsi peut discriminer de la dépendance  $T^3$  du réseau ou la contribution des phonons, notée  $C_V^{ph}$  (E.34), à des basses températures. Si l'on calcule le rapport de  $C_V^{el}$  sur  $C_V^{ph}$ , on trouve

$$\frac{C_V^{el}}{C_V^{ph}} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{N_f k_B}{N E_F} \frac{\theta_D^3}{T^2}. \quad (E.34)$$

On introduisant la température de Fermi  $T_F$  ;  $E_F = k_B T_F$ , et ainsi l'équation (E.37) devient

$$\frac{C_V^{el}}{C_V^{ph}} = \frac{5}{24\pi^2} \mathcal{Z} \frac{\theta_D^3}{T^2 T_F}, \quad (E.35)$$

avec  $Z = N_f/N$  exprime le nombre moyen des électrons libres que chaque atome contribue au cristal (la valence nominale) [10]. Par conséquent, la contribution des phonons commence à dépasser la contribution électronique à une température  $T_0$  donnée par :

$$T_0 = 0.145(Z\theta_D/T_F)^{1/2} \theta_D. \quad (\text{E.36})$$

Numériquement, on peut trouver que la température  $T_0$  est typiquement égale à quelques pour cent de la température de Debye, c.-à-d., quelques Kelvin (puisque la température de Debye est de l'ordre de la température ambiante, alors que les températures de Fermi valent des dizaines de milliers de degrés Kelvin). Ceci explique pourquoi le terme linéaire (de la contribution électronique) dans la capacité calorifique des métaux est observé uniquement aux basses températures [11].

**Bibliographies**

- [1] Hung T. Diep, Physique de la matière condensée : cours, exercices et problèmes corrigés (Dunod, Paris 2003).
- [2] OL. Anderson, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909.
- [3] W. Voigt, Lehrburch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [4] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [5] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [6] R. Hill, J. Mech. Phys. Solids 11 (1963) 357.
- [7] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 396.
- [8] Jean-Paul Oirier, Introduction to the physics of the earth's interior 2<sup>e</sup> Edition (Cambridge University Press, UK 2003).
- [9] Charles Kittel, Physique de l'état solide ; Cours et problèmes 7<sup>e</sup> édition (Dunod, Paris, 1998).
- [10] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Physique des solides (EDP Sciences, France 2002).
- [11] Manijeh Razegh, Fundamentals of solid state engineering, 2<sup>e</sup> edition (Springer USA, 2006).

## ملخص

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرنة و الحرارية، في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة (PP) و الأمواج المستوية (PW)، للمركبات المعرفة باسم "les antiperovskites" :  $X^V\text{NCa}_3$  مع  $X^V$  يوافق كل من العناصر الكيميائية (Pb و Sn ،Ge) ، أيضا المركبات  $X^V\text{NCa}_3$  مع  $X^V$  يوافق كل من العناصر الكيميائية (P، As، Sb و Bi). الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرنة للمركبات المدروسة تم حسابها باستعمال تقريبيين لطاقة التبادل-الارتباط (EXC): تقريب الكثافة المحلية (LDA-PZ) و تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE)، باستعمال البرنامج "CASTEP". لدراسة الخصائص الحرارية استعملنا البرنامج GIBBS الذي يعتمد على النموذج الشبه توافقي لـ Debye. قمنا بدراسة تأثير الضغط على الخصائص البنيوية للمركبات المدروسة من أجل  $T=0\text{K}$  و ضغوط بين 0 و 40 GPa. كما قمنا أيضا بدراسة تأثير الضغط على الخصائص الإلكترونية من خلال حساب مستويات الطاقة، كثافة الحالات (DOS) و مخططات التوزيع الإلكترونية لكل مركب. الخصائص المرنة لكل مركب تمت دراستها بإسهاب في الحالتين monocristal و polycristal. لدراسة الخصائص الحرارية للمركبات المدروسة قمنا بحساب تطور أبعاد البنيوية، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية في الضغط الثابت و السعة الحرارية في درجة الحرارة الثابتة، ودرجة حرارة Debye، تحت تأثير كل من الضغط و درجة الحرارة.

## Résumé

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, au sein du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs), des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés antipérovskites :  $X^V\text{NCa}_3$  avec  $X^V \equiv \text{Ge, Sn et Pb}$  et  $X^V\text{NCa}_3$  avec  $X^V \equiv \text{P, As, Sb et Bi}$ . Les propriétés structurales, élastiques et électroniques ont été calculées avec les deux approximations pour l'énergie d'échange-corrélation : l'approximation de la densité locale de Ceperley et Alder paramétrisée par Perdew et Zunger (LDA-PZ) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), en utilisant le code CASTEP. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Les géométries d'équilibres des systèmes étudiés ont été optimisées à  $T = 0 \text{ K}$  pour des pressions entre 0 et 40 GPa via CASTEP. L'étude, sous l'effet de la pression, de la structure électronique et les propriétés de liaison chimique des composés sujet de ce manuscrit a été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques, les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS) et les cartes de distribution de charges électroniques de valence. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés sous l'effet de la pression, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin, i.e., les constantes élastiques anisotropes  $C_{ij}$ . Les valeurs numériques obtenues pour les  $C_{ij}$  ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, vérifier leurs stabilité mécanique dans la structure antipérovskite et ainsi pour déterminer les vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions principales. En utilisant toujours les valeurs des  $C_{ij}$  et en se basant sur l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, nous avons exploré les propriétés élastiques des composés étudiés en état polycristallin : les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité  $B$ , module de cisaillement  $G$ , module de Young  $E$  et rapport de poisson  $\eta$ ). L'étude des propriétés élastiques a été complétée par le calcul des vitesses d'ondes acoustiques isotropes et la température de Debye. Afin d'explorer le comportement thermodynamique des antipérovskites  $X^V\text{NCa}_3$  et  $X^V\text{NCa}_3$  sous pression et température, nous avons calculé la variation avec la température pour différentes pressions des paramètres de réseau, le module de compressibilité, le coefficient d'expansion thermique, la capacité calorifique à pression constant  $C_p$  et à volume constante  $C_V$ , et ainsi la température de Debye.

## Abstract

This manuscript presents a theoretical study, within the density functional theory framework (DFT) and the pseudopotentials with planes waves approach, of the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties for the antipérovskites compounds  $X^V\text{NCa}_3$  with  $X^V \equiv \text{Ge, Sn et Pb}$  et  $X^V\text{NCa}_3$  with  $X^V \equiv \text{P, As, Sb et Bi}$ . The structural, elastic and electronic properties have been calculated within the two approximations for exchange-correlation energy: local density approximation of Ceperley and Alder parameterized by Perdew and Zunger (LDA-PZ) and the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), by using the CASTEP package. The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program which is based on the quasi-harmonic model of Debye. The equilibrium geometries of the studied materials have been optimized at 0 K for different pressure values between 0 and 40 GPa by using the CASTEP package. The study of the electronic structure and the chemical bonding properties of the considered compounds, under pressure effect, have been performed through the calculation of the band structure, total and partial electronic density of states diagrams (TDOS and PDOS) and the valence electronic charge distribution maps. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants  $C_{ij}$ . The obtained numerical values of  $C_{ij}$  have been then used to estimate the elastic anisotropy, verify the mechanical stability of the antipérovskite structure, and also to calculate the sound waves velocities in the principles directions. Based on the Voigt-Reuss-Hill method values, we have investigated the elastic properties of the considered material in polycristallin state by using the calculated anisotropic elastic constants  $C_{ij}$ : the isotropic elastic moduli including bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\eta$  have been calculated. The elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic waves velocities and Debye temperature. In order to investigate the thermodynamic properties of  $X^V\text{NCa}_3$  and  $X^V\text{NCa}_3$  antiperovskites under pressure and temperature effect, we have calculated the variation of the lattice parameters, bulk modulus and thermal expansion coefficient, heat capacity at constant volume  $C_V$ , heat capacity at constant pressure  $C_p$  and Debye temperature as function of temperature for different pressure values.