



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



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- *BENADDI Fatiha*
- *CHAIBERAS Djamil*

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-physique

Intitulé :

*Etude des Propriétés structurale et électronique des Antipérovskites
 $XNBa_3$ ($x=As, Sb$) par la méthode FP-LMTO.*

Devant le jury composé de :

Président	M^r. BENALIA SALAH EDDINE	Pr.	C.Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M^r. BETTAHAR NOUREDDINE	MCA.	Université de Tiaret
Examineur	M^r. MOKHTARI MOHAMED	MCB.	C.Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M^r. ZERROUKI TAYEB	MAA.	C.Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2017/2018

Table Des Matières

<i>Introduction Générale</i>	1
Référence Bibliographie	4
 <i>Chapitre I :</i> <i>Concepts Théoriques sur les antipérovskites</i>	
I.1 : Introduction	5
I.2 : Description de la structure antipérovskite	6
I.2.1 : Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	6
I.2.2 : Structures cubiques et connexes	7
I.2.3 : D'autres structures	7
I.3 : Propriétés physiques des antipérovskites	8
I.3.1 : Propriétés structurales.....	8
I.3.2 : Propriétés électroniques.....	10
I.4 : Diverses applications des antipérovskites	11
I.5 : Conclusion.....	12
Référence Bibliographie du premier chapitre	13/14
 <i>Chapitre II :</i> <i>Méthodes de Calcul</i>	
II.1 : Introduction	15
II.2 : Méthodes Ab-Inito	15
II.2.1 : Généralités	16
II.2.2 : L'approximation de Born Oppenheimer	17
II.2.3 : L'approximation de Hartree	18
II.2.4 : L'approximation de Hartree-Fock	19
II.3 : Théorie Fonctionnelle de la densité DFT	20
II.3.1 : Densité électronique	20
II.3.2 : Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	21
II.3.3 : La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	23
II.3.3.1 : L'approximation de la Densité Local LDA	23
II.3.3.2 : L'approximation du Gradient Généralisé GGA.....	23
II.3.4 : Equations de Kohn et Sham	24
II.3.5 : Résolution des équations de Kohn et scham	24

II.4 : Aperçu général sur la méthode utilisé “FP-LMTO”	26
II.4.1 : L’approximation de muffin-tin	26
II.4.2 : Fonctions Lisses de Hankel « Simodth Hankel functions »	27
II.4.3 : Les avantages des fonctions envelopps lisses de Hankel	27
II.4.4 : Les fonctions d’ondes	29
II.4.5 : Calcul de la densité de charges	29
II.4.6 : Harmoniques sphériques	30
II.4.7 : Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	30
II.5 : Conclusion	32
Référence Bibliographie du deuxième chapitre	33/35

Chapitre III :

Présentation des résultats et discussions

III.1 : Introduction	36
III.2 : Détail de calcul	36
III.3 : Résultats et discussions	37
III.3.1 : Propriétés structurales	37
III.3.2 : Propriétés électroniques	42
III.3.2.1 : Structure de bandes électroniques	42
II.4 : Conclusion	47
Référence Bibliographie du troisième chapitre	48/49
<i>Conclusion Générale</i>	50
<i>Annexe</i>	51
<i>A. Démonstration détaillée de l’équation d’état de Murnaghan</i>	51/54



Introduction Générale

Dans la plupart des domaines de la technologie moderne, les perfectionnements dans le rendement et la rentabilité des systèmes sont souvent limités par les propriétés des matériaux disponibles. Une connaissance de ces propriétés macroscopiques permet dans une certaine mesure une utilisation plus rationnelle de ceux-ci. La détermination de ces propriétés macroscopiques (structurales, électroniques, optiques, magnétiques ...etc.), à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons, sans oublier l'étude de la structure des cristaux et les méthodes qui permettent de la révéler, tel est l'objet de plusieurs chercheurs depuis des années.

Pour mieux comprendre ces propriétés, ont pu être étudiés le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. En d'autres termes ceci revient à connaître comment sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. En effet, pour comprendre le fonctionnement et prévoir les performances des dispositifs, il est nécessaire d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu [1]. Il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglément son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent. L'outil de base qui sert à guider la technologie des matériaux métalliques [2], conducteurs [3], semi-conducteurs [4] et isolants [5] est actuellement la modélisation et la simulation numérique.

Cette dernière technologie par l'intermédiaire des modèles théoriques nous permet de décrire les matériaux et d'expliquer les observations expérimentales. Ces simulations ou des expériences virtuelles peuvent prédire le comportement de ces matériaux, surtout où l'expérience réelle soit très coûteuse et difficilement réalisable.

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. [6]

Par conséquent, différentes méthodes de calculs ont été élaborées et mises à la disposition de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Elles sont classées en trois catégories : [7]

- Les méthodes empiriques : qui exigent des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.

- Les méthodes semi empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également les systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes ab-initio (ou de premier principe) : Utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés structurales et électroniques ... etc.).

Le but essentiel de ce travail est d'exploiter cette méthode pour déterminer les propriétés des matériaux choisis et de soumettre les résultats à la comparaison avec l'expérience et éventuellement avec ceux trouvés par d'autres méthodes issues de la littérature.

Dans cette thèse nous avons contribué à la détermination des propriétés structurales et électroniques des matériaux de type antipérovskite $X\text{NBa}_3$ avec $X = (\text{As}, \text{Sb})$ en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO). [8], au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [9]

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est organisé en trois chapitres de la façon suivante :

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à quelques rappels théoriques sur les antipérovskites : Description de la structure, base de construction et propriétés physiques, applications dominantes.

Le second chapitre porte essentiellement d'une manière plus au moins détaillée sur les méthodes de calculs de la structure électronique et en particulier la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO). [10] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Après un bref rappel de l'équation de Schrödinger et l'hamiltonien exact d'un système nous décrivons les principales approximations en méthodes de calculs qui ont pavé la voie à la DFT. [9]

En suite on passe à la description détaillée des diverses étapes de développement de la DFT [9] et nous concluons cette partie à parler de notre méthode de calcul utilisé dans ce travail (FP-LMTO). [10] qui est l'une des méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et électroniques.

Le troisième et dernier chapitre se rapporte à la présentation de nos résultats et leurs interprétations concernant les propriétés structurales et électroniques des matériaux étudiés XNBa_3 .

Nous finaliserons ce travail par, une conclusion générale indiquant les résultats importants concernant les propriétés obtenues de nos composés.

Bibliographie :

- [1] : Gene H.Heartling, J.Am.Ceram.Soc .827975, (1999).
- [2] : M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Goldstone, J. Solid State Chem. 96426, (1992).
- [3] : M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 96415, (1992).
- [4] : D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett, Phys. Rev. B 45.4008, (1992).
- [5] : E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, D. Jung, Solid State Commun. 121415, (2002).
- [6] : P.Berastegui, S.Hull and S.G .Eriksson, J .Phys.Condens.Matter .135077, (2001).
- [7] : A.B.P. Lever, Comprehensive Coordination Chemistry Volume 2: Fundamentals: Physical Methods, Theoretical Analysis, and Case Studies (Elsevier, Canada), (2003).
- [8] : S.Y.Savrasov, Phys .Rev .B54. 16470, (1996).
- [9] :C.Fiolhais, F.Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory « Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany », (2003).
- [10] : S.Y.Savrasov and D.Y .Savrasov, Phys.Rev .B46 .12181, (1992).

Chapitre I :
Concepts théoriques sur les
antipérovskites

Chapitre I :
Concepts théoriques sur les
antipérovskites

1.1 Introduction :

Le processus de la civilisation à toujours été étroitement lié à l'utilisation des matériaux, même si nous oublions la plus part du temps, la technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie. Cette technologie n'a connu une poussée aussi éminente que depuis l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. Les propriétés des matériaux sont exploitées satisfaisamment, totalement ou partiellement les besoins contenus des industries.

Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite, démontrent la richesse de cette famille. En effet, Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins [1]. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue [2]. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. [3]

Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale ABX_3 . [4]

Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions A_3BX [5], 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 antipérovskites (ou pérovskites-inverses). [6]

Cette chapitre, est décrit le cadre théorique dans lequel à été effectuée cette étude. Qui sera consacrée spécialement pour des notions fondamentales sur les antipérovskites : Description de la structure, base de construction et propriétés physiques, applications dominantes.

1.2 Description de la structure antipérovskite :

La formule générale d'une structure antipérovskite est M_3AX ou la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations X entre +3 et +6. [7]. Dans le cas d'une symétrie cubique, les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations X au milieu du cube et les atomes M au centre des faces. La structure antipérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres XM_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A. [8]

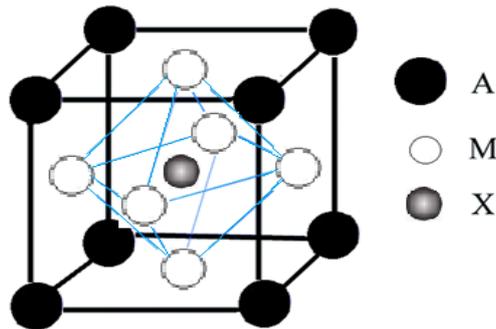


Figure I.1 : structure cristalline de l'antipérovskite M_3AX . [8]

1.2.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt :

Le fait qu'un composé forme une structure antipérovskite dépend non seulement de sa formule chimique, mais aussi de la taille relative des rayons ioniques des atomes qui le constituent [9]. Cette contrainte est exprimée en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt : [10]

$$t = \frac{(R_a + R_x)}{\sqrt{2} (R_b + R_x)} \quad (I.1)$$

Pour la structure antipérovskite pour être structurellement ferme, le facteur de tolérance doit être entre 0.71 et 1. Si entre 0.71 et 0.9, le cristal sera orthorhombique [11] ou tétragonal. [12]. Si entre 0.9 et 1, ce sera cubique [13]. En mélangeant les anions B avec un autre élément de la même valence mais la différente grandeur, le facteur de tolérance¹ peut être changé. De différentes combinaisons d'éléments s'ensuivent dans de différentes enceintes avec de différentes régions de stabilité thermodynamique pour une symétrie en cristal donnée.

¹facteur de tolérance : pour faire la stabilité qu'est égal à 1 et tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure.

1.2.2 Structures cubiques et connexes :

La structure antipérovskite ou pérovskite inverse est adoptée par de nombreux composés ayant une composition globale A_3BX , où A et B sont des métaux et X est typiquement C, N, O et B. [14]. Il existe deux grandes catégories.

Le premier, non décrit ici, est essentiellement les alliages contenant des atomes non métalliques interstitiels dans les interstices octaédriques; les exemples typiques étant Mn_4N , dérivé de la structure cubique à faces centrées de Mn, et Fe_3PtN , dérivé de l'alliage Fe_3Pt , avec la structure Cu_3Au .

Les matériaux décrits ici ont des structures très différentes d'une phase métallique parentale théorique et s'apparentent plus aux pérovskites oxyde et oxynitride déjà décrites. Ils peuvent être décrits par une formule AMX_3 , où A provient d'une large gamme de métaux comprenant Al, Ga, In, Zn, Ge, Sn, Cu et autres; M est soit N ou C et X est un métal, typiquement Mn, Cr, Fe, Ni, Ca, Ln et ainsi de suite. [15]

Le modèle ionique d'utilisation des pérovskites à oxydes n'est cependant pas particulièrement approprié pour ces phases; prendre X pour avoir une charge de 2+ (C'est-à-dire Ca^{2+}) ou 3+ (c'est-à-dire La^{3+} , Mn^{3+}) et N avoir une charge de 3 conduit à des états de charges improbables pour de nombreux atomes A (c.-à-d. $CuMn_3$), en plus de quoi, le grand N^{3-} anion ne devrait pas occuper les sites octaédriques. [16].

1.2.3 D'autres structures : [17]

Les deux phases, $BiNBa_3$ et $SbNBa_3$, se sont avérées adopter la structure 2H- $BaNiO_3$. [18]. Cette structure, l'équivalent hexagonal de la structure pérovskite idéale, peut former un ensemble ahurissant de phases consistant en des inters croissances entre des empilements hexagonaux et cubiques dans les pérovskites d'oxyde. Dans ces matériaux antipérovskites, seuls deux de ces types de structure sont connus, tous deux formés dans les cubes. Les systèmes hexagonaux $BiNSr_3$ (cubique), $BiNBa_3$ (hexagonal) et $SbNSr_3$ (cubique) [13], $SbNBa_3$ (hexagonal) [19].

Ce sont la structure 4H et la structure 9R. Les plages de phase de ces matériaux à 875 ° C sont données dans le **tableau 1.1**

Tableau 1.1 : Phases dans les systèmes $\text{BiNSr}_{3-x}\text{Ba}_x$ et $\text{SbNSr}_{3-x}\text{Ba}_x$ [20]

Phase	Température (° c)	Cubique	4H	9R	2H
$\text{BiNSr}_{3-x}\text{Ba}_x$	875	$0 < x < 0,9$	$1,55 < x < 2,10$	$2,50 < x < 2,55$	$2,75 < x < 3,0$
$\text{SbNSr}_{3-x}\text{Ba}_x$	710	$0 < x < 1,3$	$1,83 < x < 2,45$	$2,56 < x < 2,60$	$2,80 < x < 3,0$

Pour expliquer les différentes propriétés physique des matériaux, en utilise les structures cité précédemment pour donné un aperçu sur ces propriétés.

1.3 Propriétés physiques des antipérovskites :

1.3.1 Propriétés structurales :

En effet certains matériaux se cristallisent sous différentes structures et possèdent la possibilité de se transformer d'une structure à une autre sous l'effet d'une éventuelle ou la température fournie par l'extérieur.

La structure est complètement analogue à celle de SrTiO_3 , avec l'atome non métallique C ou N occupant un octaèdre d'atomes A, avec des atomes X aux coins des cellules (**Figure 1.2**).

On prend comme exemple le CuNMn_3 : [21]

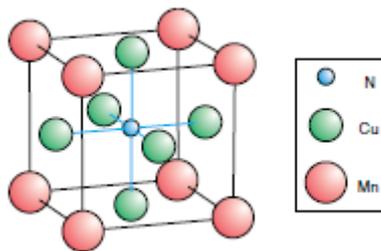


Figure 1.2 : La structure cubique antiperovskite de CuNMn_3 . [22]

Structure cubique ; $a = 0,3907 \text{ nm}$, $Z=1$; Groupe spatial, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n ° 221). [13]

Positions Atome : [23]

Cu : 1(a) $1/2 ; 1/2 ; 1/2$

N : 1(b) $1/2 ; 1/2 ; 1/2$

Mn : 3(c) $1/2 , 1/2 , 0 ; 1/2 , 0 , 1/2 ; 0 , 1/2 , 1/2$

Les atomes Mn se trouvent aux coins de la cellule unitaire. Les atomes N se trouvent au centre de la cellule et sont entourés d'un octaèdre régulier d'atomes de cuivre.

La structure de la majorité des phases connues est cubique, groupe spatial $Pm\bar{3}m$, avec un Paramètre de maille d'environ 0,4 nm (Tableau 1.2).

Tableau I.2 : Phases antipérovskites [24]

Phase	Space group	a(nm)	b(nm)	c(nm)
CuNMn₃	C, $pm\bar{3}m$ (221)	0,3907		
BiNCa₃	C, $pm\bar{3}m$ (221)	0,4888		
SbNCa₃	C, $pm\bar{3}m$ (221)	0,4854		
PbNCa₃	C, $pm\bar{3}m$ (221)	0,4955		
PNCa₃	O, $pnma$ (62)	0,6709	0,94518	0,66581
AsNCa₃	O, $pbnm$ (62)	0,6729	0,67196	0,95336
BiNBa₃	T, p_6/mmc (194)	0,7611		0,66791
SbNBa₃	T, p_6/mmc (194)	0,7533		0,66431
NaNBa₃	T, p_6/mmc (194)	0,8441		0,69817

Les antipérovskites de nitrure montrent d'autres structures, analogues à celles des oxydes pérovskites, mais le nombre d'exemples connus de ces phases est minime à ce jour. Les phases PNCa₃ et AsNCa₃ ont des octaèdres inclinés et appartiennent au GdFeO₃ type de structure, système d'inclinaison $a^+ b^- b^-$. AsNCr₃ est quadratique avec le système d'inclinaison $a^0 a^0 c^-$. [25]

1.3.2 propriétés électroniques :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur. De façon générale ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, les quels sont séparés par des « bande » d'énergie interdites.

Les composés antipérovskites présentent une variétés de propriétés électroniques intéressantes , allant des isolants à grand gap comme dans le cas des antipérovskites à base d'oxygène (A_3BO) aux semi-conducteurs 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 au alcalino-terreux et B élément de la colonne III et IV ,aux supraconducteurs comme dans le $MgCNi_3$.[26]

Différentes propriétés physiques comme les propriétés thermoélectriques, optiques, magnétiques et mécaniques dépendent fortement des propriétés électroniques d'un matériau. Une petite variation dans la structure électronique entraîne de grands changements dans ces propriétés. Par conséquent, il est très important d'avoir une compréhension profonde de structure de bande pour leur utilisation efficace dans le stockage optique, de la mémoire, et des dispositifs thermoélectriques.

Ainsi 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 : $GaNi_3$ 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 [27].

L'étude des antipérovskites est devenue un axe de recherche attirant et croissant, sont très importants du point de vue technologique, Nous ferons référence à certaines applications efficaces.

1.4 Diverses applications des antipérovskites :

La famille de matériaux antipérovskite a tous les types de composés, y compris les métaux, semi-conducteurs, isolants et supraconducteurs qui les rendent applicables dans divers technologies.

❖ Dans les batteries :

Les solides présentant une conductance ionique supérieure sont considérés comme meilleurs que les électrolytes liquides organiques [28] et donc les antipérovskites à base de lithium peuvent être utilisés comme électrolytes solides dans les batteries [29].

❖ les capteurs de champ magnétique :

De plus, ces matériaux ont des propriétés physiques intéressantes comme la magnétorésistance géante (GMR) [30], des coefficients de température de résistivité [31] proches de zéro, et la magnétostriction [32]. Ces propriétés rendent les antipérovskites très utiles dans les applications industrielles comme GMR, utilisées dans les capteurs de champ magnétique, qui sont utilisés pour lire les données sur les disques durs, les biocapteurs, systèmes micro électromécaniques (MEMS) et autres dispositifs.

De même, le coefficient de température de résistivité nul rend les antipérovskites appropriées à tous les temps.

❖ Parallèlement à ces applications, les antipérovskites montrent également d'excellentes propriétés mécaniques [33], qui font leur utilité possible dans l'automobile et la technologie spatiale, comme nous avons besoin de matériaux avec léger d'une part et grande résistance mécanique d'autre part dans cette industrie.

❖ Les antipérovskites ont un immense potentiel pour résoudre la crise énergétique, car ces matériaux ont des bonnes propriétés thermoélectriques (TE) [34].

La chaleur perdue est directement convertie en énergie électrique. Les chercheurs cherchent des matériaux appropriés pour les générateurs thermoélectriques afin d'atteindre un rendement élevé. Les bons matériaux thermoélectriques ont généralement des bandes passantes assez grandes pour avoir un coefficient de Seebeck élevé, mais suffisamment petites pour avoir une conductivité électrique [35].

1.5 Conclusion :

On conclue que la famille des antipérovskites fait l'objet d'études nombreuses et diversifiées ; ainsi la classe de structure est leur propriétés fondamentales ont des possibilités d'utilisation quasi universelles .car il est possible de faire varier dans des limites très larges à ces propriétés.

- Les antipérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne, elles sont utilisées dans les batteries, les capteurs des champs magnétiques, MEMS ...et autres dispositifs.

- [1]: T. wolfram.ç. ellialthogm ‘‘ electronic and optical properties of d.band perovskites www.cambridge.org/978521850537
- [2]: L.S .Cavalcants, V.S .Marques, J.C .SC Zancoski et al. ‘‘ synthesis, structural refinement and Optical behavior of CaTiO₃ Powders: a comparative study of processing in different furnances ‘‘, chemical engineering journal, vol .143, no.1-3, pp.299-307, (2008).
- [3]: Eduardo Caetano Camilo de Souza , Reginal do Muccillo , Materials Research .13(3)385(2010) .
- [4] F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Compounds*, Pergamon, London (1969).
- [5] Chern, M. Y.; DiSalvo, F. J.; Parise, J. B.; Goldstone, J. A.: The structural distorsion of the anti-perovskite nitride Ca₃AsN. J. Solid State Chem. 96 426–435. (1992)
- [6] : S.V.Krivovichev, ‘‘Minerals with antiperovskite structure : a review ‘‘, Zeitschri fur kristallographie, vol .223 ,10 ,1-2, pp.109-113, (2008).
- [7] R. Niewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **639**, 1699-1715 (2013).
- [8] Ba¨rnighausen, H. Commun. Math. Chem. 9, 139-175 (1980).
- [9] V. S. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **21**, 447-485 (1926).
- [10] Goldschmidt, V. M., Barth, T., Lunde, G. & Zachariasen, W. (1926).
- [11] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot, ‘‘Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO₃: crystal structure of the orthorhombic β phase,’’ *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 2, Article ID 027602, (2009).
- [12] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin et al., ‘‘Synthesis, structure, and properties of new perovskite PbVO₃,’’ *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 17, pp. 3267-3273, (2004).
- [13] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz, ‘‘Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF₃,’’ *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, no. 1, pp. 185-191, (2005).
- [14] M. Sieberer, P.Mohn, and J. Redinger, ‘‘Role of carbon inAlCNi₃ and GaCNi₃: a density functional theory study,’’ *Physical Review B*, vol. 75, no. 2, Article ID024431, (2007).
- [15] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.* **B28**, 3384-3392; *Acta Crystallog.* **A31**, 756-762 (1972).
- [16] Richard J.D.tilley, perovskites structure property relationships.ISBN :9781118935668, pp.1 ; (2016)
- [17] K. Haddadi, A. Bouhemadou, and L. Louail, Structural, elastic and electronic properties of the hexagonal antiperovskites SbNBa₃ and BiNBa₃, *Comput. Mater. Sci.* 48, 711 (2010).
- [18] M. Hichour, R. Khenata, D. Rached, M. Hachemaoui, A. Bouhemadou, A. H. Reshak, and F. Semari, FP-APW+lo study of the elastic, electronic and optical properties for the cubic antiperovskite ANSr₃ (A=As, Sb and Bi) under pressure_ect, *Physica B: Condens. Matt.* 405, 1894 (2010).
- [19] T. Tohei,H.Moriwake, H. Murata et al., ‘‘Geometric ferroelectricity in rare-earth compounds RGaO₃ and RInO₃,’’ *Physical Review B-CondensedMatter andMaterials Physics*, vol. 79, no. 14, Article ID 144125, (2009).
- [20] Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. *Acta Cryst.* B25, 925-946. (1969)

- [21] C. Li *et al.* *Acta Crystallogr.*, **B64**, 702-707 (2008).
- [22] Sun, Y., Chen, X.-Q., Yunoki, S., Li, D. & Li, Y. *Phys. Rev. Lett.* 105, 216406. (2010)
- [23] Y. Sun, C. Wang, Q. Huang *et al.* “Neutron diffraction study of unusual phase separation in the antiperovskite nitride Mn_3ZnN ,” *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 13, pp. 7232-7236, (2012).
- [24] Hahn, Th. & Klapper, H. *International Tables for Crystallography*, edited by A. Authier, Vol. D, ch. 3.3, pp. 393-448. (2003).
- [25] Chi, E. O., Kim, W. S. & Hur, N. H. *Solid State Commun.* 120,307-310. (2001)
- [26] 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* 41154 (2001).
- [27] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto, *J. Phys.* 498 (1998).
- [28] V. Thangadurai and W. Weppner, “Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research,” *Ionics*, vol. 12, no. 1, pp. 81-92, (2006).
- [29] Y. Zhang, Y. Zhao, and C. Chen, “*Ab initio* study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 13, Article ID 134303, (2013).
- [30] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa *et al.* “Giant magnetoresistance in the intermetallic compound Mn_3GaC ,” *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, no. 2, Article ID 024426, (2001).
- [31] Y. Sun, C. Wang, L. Chu, Y. Wen, M. Nie, and F. Liu, “Low temperature coefficient of resistivity induced by magnetic transition and lattice contraction in Mn_3NiN compound,” *Scripta Materialia*, vol. 62, no. 9, pp. 686-689, (2010).
- [32] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, “Magnetostriction in Mn_3CuN ,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 16, Article ID 161909, (2008).
- [33] P. Tong, B.S. Wang, and Y.P. Sun, “Mn-based antiperovskite functional materials: review of research,” *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 6, Article ID 067501, (2013).
- [34] S.V.Ovsyannikov and V.V. Shchennikov, “High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 635-647, (2010).
- [35] M. B. Ricoult, L. A. Moore, C. M. Smith, and T. P. S. Clair, “Patent Application Publication,” US 2014/0225022 A1, (2014).

A blue oval shape centered on the page, containing the chapter title.

Chapitre II :
Méthodes de Calcul

II.1 Introduction:

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], développée par Hohenberg et Kohn. [2]

Ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la DFT. Il permet tout d'abord de faire un rappel sur la fameuse équation de Schrödinger et les différentes approches imposées pour la résolution de cette équation. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des FP-LMTO seront décrits.

II.2 Méthodes Ab-initio :

II.2.1 Généralités :

On peut voir un solide formé de noyaux et d'électrons provenant des atomes qui le constituent. Désignons les coordonnées des électrons par r_1, r_2, \dots et par R_1, R_2, \dots celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger : [3]

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où : H est l'hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal (sa valeur propre).

La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II.2})$$

r_i représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment : [4]

1) l'énergie cinétique des électrons T_e :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.3})$$

Où m est la masse de l'électron ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck ; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est l'opérateur de Laplace pour i -ième électron : [5]

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II.4})$$

2) l'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (\text{II.5})$$

Où : M_{α} étant la masse du noyau et $\Delta_{\alpha} = \nabla_{\alpha}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\alpha}^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \quad (\text{II.6})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_n :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_{\alpha} - r_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II.7})$$

Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons U_{en} :

$$U_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} = - \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II.8})$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.9})$$

L'hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ V pourra donc être présenté sous la forme : [6]

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{II.10})$$

$$H\psi = E\psi$$

Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé.

C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

II.2.2 L'Approximation de Born Oppenheimer :

Selon *Born et Oppenheimer* [7], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger. L'hamiltonien du cristal [8] peut alors être scindé en une partie électronique H_e ($H_e = T_e + U_e + U_{en} + U_n$) et une partie nucléaire H_n ($H_n = T_n + E(R)$), La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\chi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r, R)$: [9]

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \chi(R) \quad (\text{II.11})$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + U_e + U_{en} + U_n] \Psi_e(r, R) = E(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{II.12})$$

$$[T_n + E(R)] \chi(R) = E \chi(R) \quad (\text{II.13})$$

Où $E(R)$ est la fonctionnelle¹ d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer [10]. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. [11]

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

Néanmoins, une grande partie des études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation et ce cadre constituera le point de départ du travail présenté au sein de ce manuscrit.

¹Une fonctionnelle est une fonction de fonction. l'une des fonctionnelle les plus couramment utilisées est la transformée de Fourier dans le traitement du signal.

II.2.3 L'Approximation de Hartree :

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer réduisent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à celui du comportement des électrons. [12]

En 1928 , Hartree [13] fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants .Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ self-consistent[14]. Dans ce dernier , le mouvement d'un électron donné dépend du mouvement de tous les autres électrons , tout en influant à son tour sur leur mouvement ; donc ces mouvements sont self-consistent .Dés lors , on peut faire usage d'une grandeur Ω_i représentant l'énergie de l'électron i dans le champ produit par tous les autres électrons.[15] Compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons, le champ Ω_i est appelé champ self-consistent. Nous pourrions mettre l'hamiltonien H_e sous la forme : [16]

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i \left(\sum_{i,a} U_{ia} \right) = \sum_i H_i \quad (\text{II. 14})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron i vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II. 15})$$

$\Omega_i(r_i)$ Représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et $U_i(r_i)$ son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal[17], puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons , la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons , et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons : [18]

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \psi_i(r_i) \text{ et } E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II. 16})$$

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.17})$$

Donc, la mise en œuvre de la notion du champ self-consistent permet de réduire le système d'équation décrivant les électrons à un système d'équations se rapportant à un seul électron et de considérer les électrons comme des particules indépendantes. [19]

La forme sous laquelle se trouve $\Omega_i(r_i)$ est donnée par l'équation de Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(r) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (II. 18)$$

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} d\tau_j \quad (II. 19)$$

Le sens physique de cette dernière équation est le suivant ($e^2 |\psi_j(r_j)|^2$) représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnée r_j ; le produit ($e^2 |\psi_j(r_j)|^2$) $d\tau_j$ est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point r_i . en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron i avec l'électron j « diffus dans l'espace ».

II.2.4 L'Approximation de Hartree-Fock :

Dans cette approximation, Fock [20] en 1930 a montré que les solutions de l'hamiltonien de Hartree [21] violent le principe d'exclusion de Pauli [22] car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. [23] La fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater² [24] des fonctions d'onde mon-électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il donné par :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (II. 20)$$

Où N est le nombre d'électrons et $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde.

²Un déterminant possède les caractéristiques suivantes : (1) change de signe lorsqu'on échange 2 lignes ou 2 colonnes et (2) il est nul lors que 2 lignes ou 2 colonnes sont identiques.

L'expression définissant l'énergie E_i est donnée par l'équation de Hartree-Fock [25] :

$$E_i = \int \psi_e(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \right] \psi_e dr_i$$

(II.21)

$$+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \psi_e^*(r_1, r_2, \dots) dr_i$$

Ces équations de Hartree-Fock [25] sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

- *Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT que nous allons présenter maintenant.*

II.3 Théorie fonctionnelle de la densité DFT :

La DFT [1] 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 [25]. 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 $\rho_0(\mathbf{r})$.

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie de la densité électronique (ρ).

II.3.1 Densité électronique :

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). [26]

Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la Figure II.1.b que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. [27]

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.22})$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{II.23})$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. de plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(\mathbf{r})$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions.

Finalement, il peut être remarqué que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système (II.1.b), tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [28].

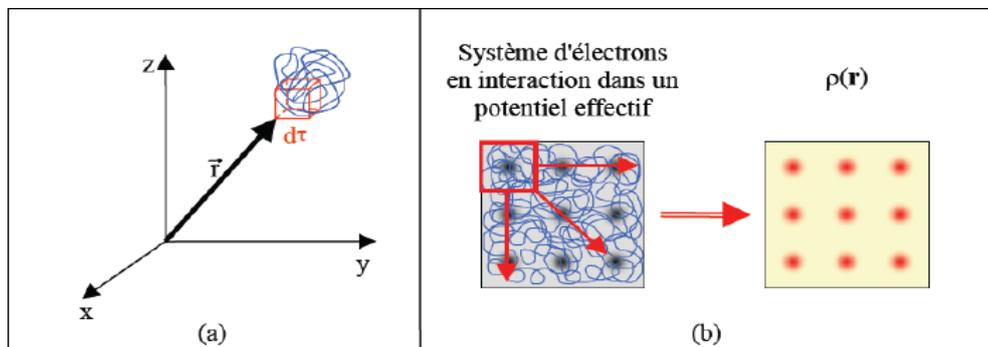


Figure II.1 : Définition de la densité électronique [29].

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique.

II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn [30] ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

a) Premier Théorème :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné.

C'est-à-dire que si le Potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

Le terme $\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(r)]$ Est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. [30]

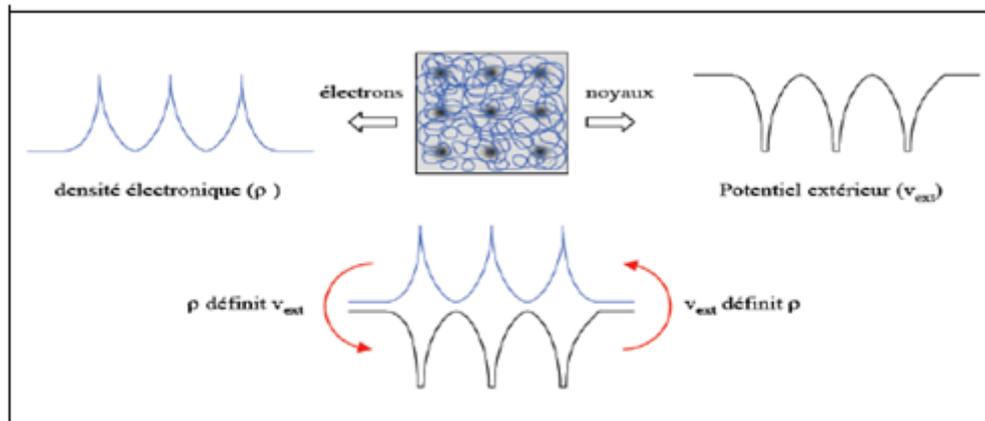


Figure II.2 : premier théorème de Hohenberg et Kohn [29].

b) Second Théorème :

Principe variationnel³ : la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum, selon les variations de $\rho(r)$. Quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité. Et que pour tout potentiel extérieur.

³ le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.

La densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Figure II.3

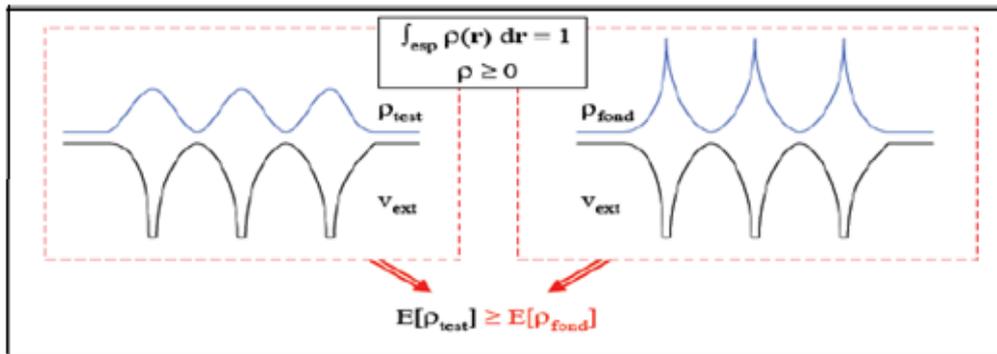


Figure II.3 : second théorème de Hohenberg et Kohn [29].

II.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Dans l'approche de Kohn et Sham [31] toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans E_{xc} , qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite d' E_{xc} .

Comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue ; on doit donc recourir aux approximations.

II.3.3.1 L'approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale [32] est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation.

C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer $E_{xc}[\rho]$, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(r)) \rho(r) d^3r \quad (II.26)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. [33]

II.3.3.2 L'approximation du Gradient généralisé GGA:

Dans l'approximation de la densité locale [32], le potentiel d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique $\rho(r)$. Une généralisation naturelle de cette approximation est obtenue en écrivant que la densité d'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (II.27)$$

Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Notons que l'approximation de la GGA [34] est moins universelle que la LDA dans le sens où il existe une définition unique de ε_{XC}^{LDA} .

II.3.4 Equations de kohn et Sham :

Kohn et Sham [31] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. [35] Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit : [36]

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.28})$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

Où φ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et V_{XC} est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels V_H et V_{XC} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.30})$$

et

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.31})$$

Dans les calculs basés sur la DFT [1], les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

II.3.5 Résolution des équations de kohn et Sham : [37]

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.28) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Où les C_{ij} les coefficients de développement et les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base.

La résolution des équations de Kohn et Sham [31] revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première ZB permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant par l'organigramme de la **Figure. II.4** On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire.

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \tag{II.33}$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.29) Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \tag{II.34}$$

Où l'indice i représente le nombre de l'itération (i) et le paramètre de mélange (mixage). La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

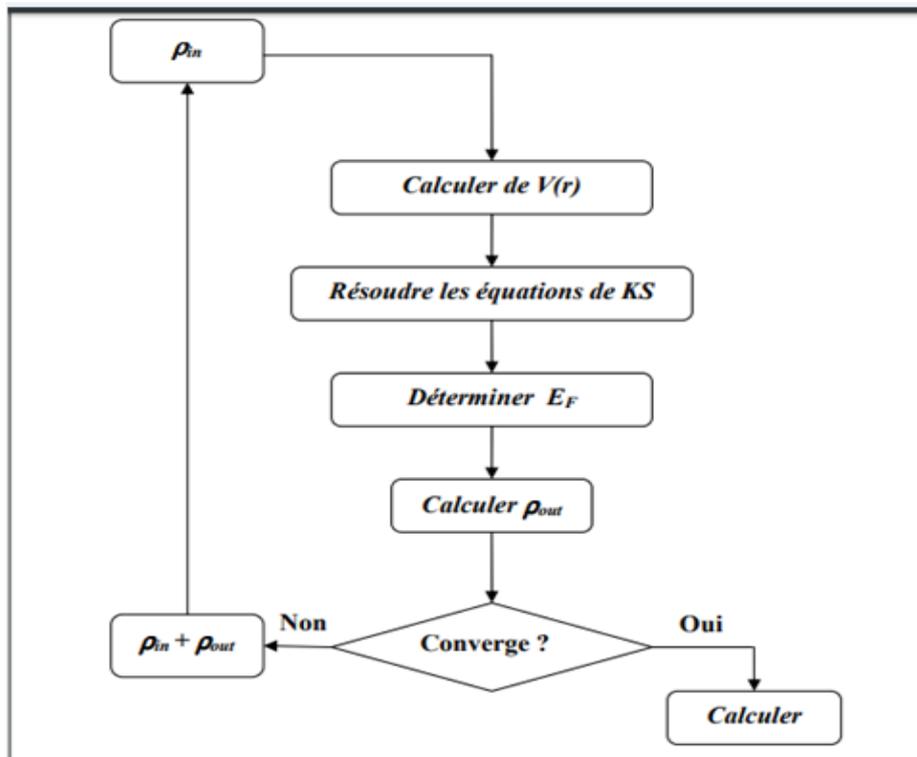


Figure II.4: le schéma des calculs auto cohérent (self-consistent) de la fonctionnelle de la densité. [37]

II.4 Aperçu général sur La méthode utilisé ‘ FP-LMTO ’ :

Parmi les méthodes ab initio, la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [38] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

II.4.1 L'Approximation de muffin-tin :

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. [39]

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle. **Figure II.5 :**

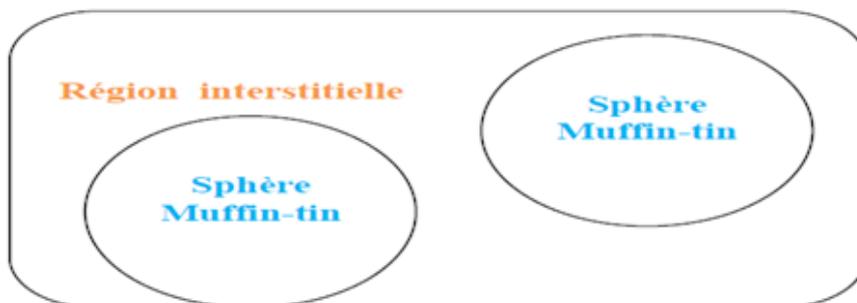


Figure II.5 : représentation de potentiel Muffin-Tin « MT ». [39]

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-Tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle.

Dans ce qui suit, nous allons exposer les développements de la méthode FP-LMTO puis on va montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode FP-LAPW.

II.4.2 fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. [40]

Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». [41] La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement ou il est centré .l'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité.

La fonction de Hankel est lisse [42] et analytique dans toutes les parties de l'espace .quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1) La base peut être plus petite.
- 2) L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II.4.3 : Les avantages des Fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité. [43]

Pour montrer ceci , notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire .le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées .[44]

Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant .en approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif .la courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. [45]

En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. [46]

On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante : [47]

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r)V(r)H_j(r)dr \quad (\text{II. 35})$$

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes.

Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. [48]

En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable.

L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.4.4 Les fonctions d'onde : [49]

La fonction d'onde est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{k\lambda}(\Gamma_{\tau}) \sum_{LK} A_{LK\tau}^{k\lambda} \phi_{LK\tau}^H(\Gamma_{\tau}) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} \phi_{LK\tau}^J(\Gamma_{\tau}) \quad (II.36)$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{k\lambda}(\Gamma_{\tau}) \sum_{LK} A_{LK\tau}^{k\lambda} H_{LK\tau}(\Gamma_{\tau}) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{LK\tau}(\Gamma_{\tau}) \quad (II.37)$$

Ou $A_{LK\tau}^{k\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{LK\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire

$$S_{LK\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L\tau L'\tau'}^{K\lambda}(k) A_{L'k\tau'}^{k\lambda} \quad (II.38)$$

II.4.5 Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques. [50]

$$\rho_{\tau}(\Gamma_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\Gamma_{\tau}) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (II.39)$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'LK}^{\tau(i)}$. [51]

En utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'LK}^{\tau(i)} = \sum_{k\lambda} 2f_{k\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{LK\tau}^{K\lambda} \quad (II.40)$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'_m 1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\tilde{g}^{-1(i)}} U_{m m 2}^l(\gamma) \quad (II.41)$$

II.4.6 Harmoniques Sphériques : [52]

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (II.42)$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S :

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (II.43)$$

P_l^m Sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation.

II.4.7 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO. [53]

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie

cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ ou $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont : [54]

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée.

En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes.

Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II.5 Conclusion :

Dans ce qui dépasse, nous avons abordé les diverses techniques de calcul utilisées dans notre manuscrit de mémoire, en particulier, les méthodes ab initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes plus complexes.

En limitant notre étude sur la méthode FP LMTO basée sur la DFT. Notant que les résultats obtenus seront fournis dans le chapitre qui joint.

- [1]: C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory « Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany », (2003).
- [2] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 867 (1964).
- [3]: E. Schrödinger phys. Rev.28,1049 (1926).
- [4] : P.A.M.Dirac , Proc. Roy .Soc .(Londres) ,123,714 (1929).
- [5]: E. Schrödinger , Ann .phys.,79,489,E. Schrödinger ,Ann.phys ,79361,(1926,1986).
- [6] : P.A.M.Dirac,Proc.Camb.Phil.Soc.23,542,(1927).
- [7] :M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [8]: W. Bührer, H. Bill; J. Phys. C: Solid State Phys. 135495, (1980).
- [9] : P.M. Mjwara, J.D. Comins, P.E. Ngoepe, W. Bührer, H. Bill; J. Phys.: Condens. Matter 3 4289, (1991).
- [10]: M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87457, (1927).
- [11]: H. Kikuchi, H. Iyetomi, A. Hasegawa; J. Phys.: Condens. Matter 1011439, (1989)
- [12]: P. Azavant, A. Lichanot, M. Rérat; Acta Crystallogr. B 50279, (1994).
- [13]: D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328, (1928).
- [14]: D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B**34**, 8391 (1986).
- [15]: R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan; Phys. Satus Solidi B 244 1337, (2007).
- [16]: W. Bührer, F. Altorfer, J. Mesot, H. Bill, P. Carron, H.J. Smith; J. Phys. Condens. Matter 31055, (1991).
- [17]: W. Bührer, H. Bill; Helv. Phys. Acta 50431, (1977).
- [18]: A. Lichanot, E. Aprà, R. Dovesi; Phys. Status Solidi 177157, (1993).
- [19]: F. Kalarasse, B. Bennecer; Comput. Mater. Sci. 501806, (2011).
- [20]:V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [21]: S. Hull, T.W.D. Farley, W. Hayes, M.T. Hutchings; J. Nucl. Mater. 160 125, (1988).
- [22]: Pauli , Z.Physik,16155 (1923).
- [23]: M. Lévy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [24]: J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [25]: S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [26]: C. Moller and M. S. Plesset, Phy. Rev. 46618, (1934).
- [27]: J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp. 101, (1976).

- [28] : W.Koch,M.C.Holthausen, ‘ ‘ Achemist’s Guide to Density Fonctionnel theory ‘ ‘, Wileyvch , Weinheim,ISBN 3-527-29918-1,(2000).
- [29] : X.Rocquefelete, à l’institut des matériaux Jean Rouxel NANTES +« Modélisation du comportement électrochimique de matériau pour batteries lithium à partir de calculs de premiers principes ». (2001)
- [30]: P.Hohenberg , W.Kohn , Inhomogeneous Eelctron Gas , Phys .Rev., Vol.136 ; No.3, (1964).
- [31]: W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [32]: R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [33]: D.M.Ceperley and B.J.Alder .phys .Rev. Lett.,45, 566 (1980).
- [34]: J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1993).
- [35]: J.P. Perdew, In electronic structure of solids, P. Zieche, H. Echerig, Academic verlag, Berlin, 11 (1991).
- [36]: J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [37]: Klaus Capelle, « A bird's-eye view of density-functional theory.», Braz. J. Phys., vol. 36,N⁰4A, 1318134, (2006).
- [38] : D. Brust and L. Liu, Phys Rev.154, (1967).
- [39] : G. Weis, Phys.Rev.15450, (1966).
- [40] : M.A.Gell, D.Ninno, M.Jaros, D.J.Wolford, T.F.Keuch, and J.A.Bradley, Phys.Rev, (1987).
- [41] :W.R.L Lambrecht and O.K.Andersen , phys.Rev.B34 , 2439,(1986).
- [42] : G.Bastard, Phy.Rev.B30, 5693, (1981).
- [43] : R.A.Morrow and K.R.Brownstein, Phy.Rev.B30, 678, (1984).
- [44] : S.R.White, G.E.Margues and L.J.Sham, Sci.Technol.21, 544, (1982).
- [45] : Q.C.Zhu and H.Kroemer, Phys.Rev. B 27, 3519, (1983).
- [46] : L. F. Mattheiss,Phys. Rev. Lett. 58, 10281030, (1987).

- [47] : O. K. Andersen, PRB 12, 3060, (1975).
- [48] : J.S. Slater, Phys. Rev. B 12, 3060, (1937).
- [49] : S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [50] :G.W.Fernando, B.R.Cooper, M.V.Ramana, H.Krakauer, and C.Q.Ma, Phys.Rev.Lett.56, 2299, (1986).
- [51] : S.Savrasov and D.Savrasov , phys.Rev .B46,12181(1992).
- [52] : B.P.Burton, J.E.Osburn and A.Pasturel Phys .Rev.B457677, (1992).
- [53] : P.Uebele, K .Hummler and M.Fahnle Phys .Rev .B533296, (1996).
- [54] : WIEN2K, développé par l'Institut de Chimie physique et Théorique de l'Université de Technologie de vienne (Autriche). P.Blaho, K.Schwarz, G.K.H.Madsen, D.Kvasnicka et J.Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for Calculating Crystal Properties, Edité par Karlheinz Schwarz, Techn .Universitat (Autriche), ISBN395010312, (2001).

A large, solid blue oval shape is centered on the page, serving as a background for the chapter title.

Chapitre III :
Présentation des résultats et
discussions

III.1 Introduction :

Au cours des dernières années, les chercheurs en science des matériaux se sont intéressés au développement et à l'amélioration des matériaux afin d'obtenir des nouvelles propriétés d'utilité dans notre vie quotidienne, bien entendu, l'étape suivante consiste à mesurer ces propriétés. Malheureusement, la plupart des propriétés n'ont pas d'équations ou de règles théoriques pour les attribuer, sauf pour les méthodes expérimentales, mais ces méthodes sont matériellement coûteuses, parfois relativement longues.

Depuis la première synthèse de nitrures ternaires antipérovskites [1] par Disalvo et ses collaborateurs [2] et Gäbler et al [3,4], Ces composés ont fait l'objet d'une attention considérable au cours des dernières années [5,7]. Les nitrures de baryum antipérovskite ternaires de formule générale $XN\text{Ba}_3$ ($X = \text{As}, \text{Sb}$), Ce pendant l'objectif finale de ce travail était de faire le point sur les propriétés structurales voir électroniques du notre composant. Nous avons utilisé la méthode du potentiel total des orbitales Muffin-Tin linéaire (FP-LMTO) [8] augmentées par les bases des ondes planes.

Ce chapitre est organisé comme suit : En sec **III.2** nous donnons une courte description de la méthode employée ainsi que ses détails des calculs. En sec **III.3**, les paramètres structuraux, les structures de bandes .des conclusions sont tirées dans la dernière section.

III.2 Détail de calcul :

Afin d'étudier les propriétés physiques que nous venons d'annoncer de nos matériaux $XN\text{Ba}_3$ avec ($X = \text{As}, \text{Sb}$), nous avons effectué nos calculs des premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [9][10][11][12], en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin (FP-LMTO) basés sur la méthode des ondes planes linéarisées implémentée dans le code informatique Lmtrt [9][10]. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- l'approximation de la densité locale LDA paramétrisée par *Wang et al.* [13]
- l'approximation du gradient généralisé GGA développée par *Perdew et al.* [14]

Cette approche nous amène à l'obtention des résultats satisfaisants, comparés à d'autres résultats.

III.3. Résultats et discussions :

III.3.1. Propriétés structurales :

Dans cette partie, on s'intéressera à la détermination structurale, qui est le premier pas important pour la compréhension des propriétés des matériaux du point de vue microscopique.

Dans notre étude, les composés AsNbA_3 , SbNbA_3 appartiennent à la famille des antipérovskites de formule générale XNBa_3 . Nos deux composés adoptent la structure antipérovskite cubique qui cristallisent dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ classé n° 221 dans le tableau cristallographie, illustrée dans la **Figure III.1**. Décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ces composés possèdent un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de l'antipérovskite XNBa_3 contient 5 atomes.

Dans cette structure, les atomes $X = (\text{As}, \text{Sb})$ occupent les sommets à une coordination de 12 dans ce réseau cristallin. Les atomes N se trouvent au centre du cube tandis qu'ils sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique et les atomes de Ba positionnés au milieu de chaque face qui sont entourés par 2 cations N et 4 cations de X (As, Sb).

Les positions de *wyckoff* pour ce groupe d'espace sont les suivantes : X : 1a (0, 0, 0), N : 1b (0.5, 0.5, 0.5), Ba : 3c (0, 0.5, 0.5). [15,16].

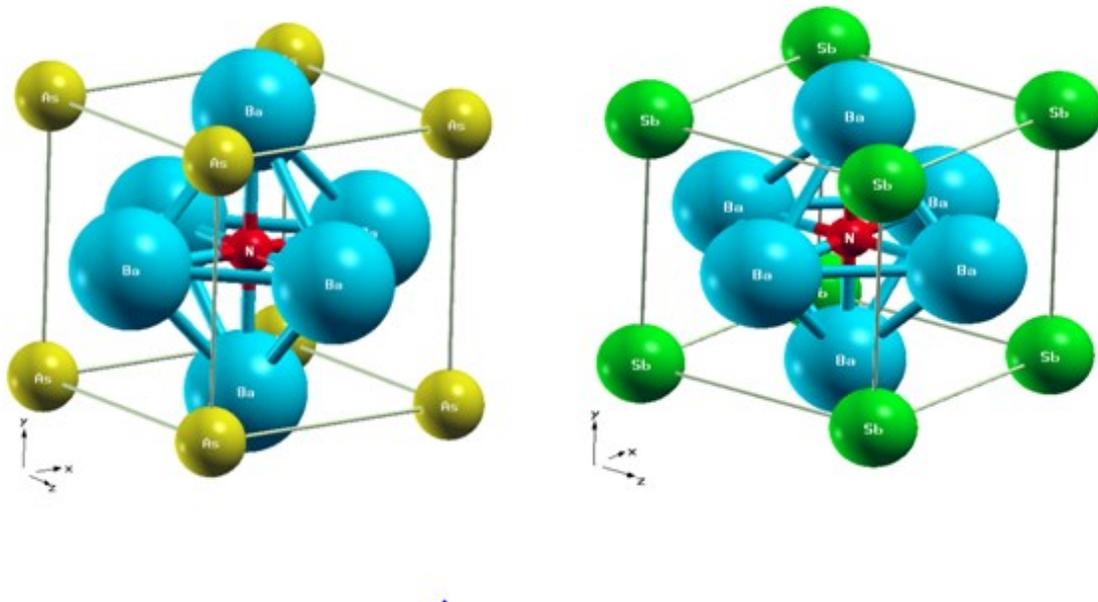


Figure III.1 : Représentation de la structure cristalline de AsNbA_3 et SbNbA_3

L'optimisation structurale des antipérovskites $X\text{NBa}_3$ ($X = \text{As}, \text{Sb}$) s'effectue en calculant l'énergie totale dans un intervalle qui varie entre -20% et +20% au voisinage du paramètre du réseau théoriques. Les **Figures III.2, III.3, III.4, III.5** représentent la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour les deux composées AsNBa_3 et SbNBa_3 , respectivement. Obtenues dans le cadre des deux approximations LDA et GGA.

Les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 . Le module de compressibilité (B_0) et Sa dérivée (B'_0) , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de **Murnaghan [17]** : et vérifier analytiquement [18] (voir annexe).

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] \quad (\text{III. 1})$$

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

La constante du réseau de l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$, concernant le module de compressibilité B_0 , ce dernier 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 pression hydrodynamique externe. La valeur $B_0 (V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

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

Où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du Volume V , et $P (V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V . La dérivée du module de compressibilité B'_0 par rapport à la pression et à température constante est déterminée par l'équation suivante :

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.3})$$

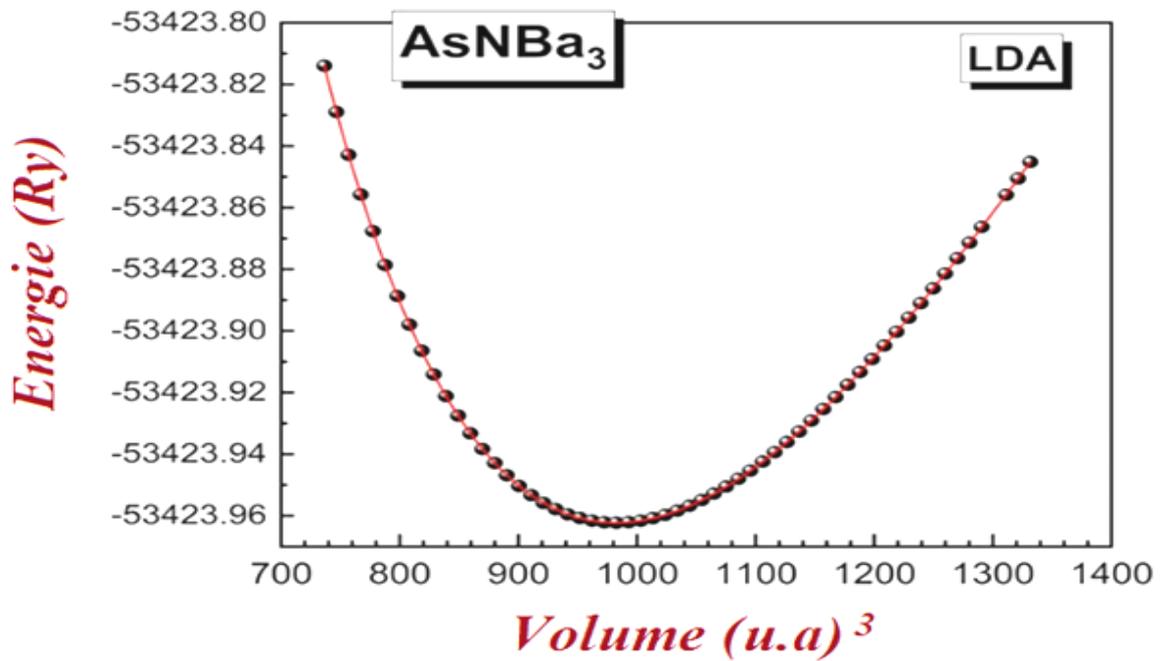


Figure III.2 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $AsNBa_3$, obtenue dans le cadre d'approximation **LDA**, ajustées à l'équation d'état de **Murnaghan**

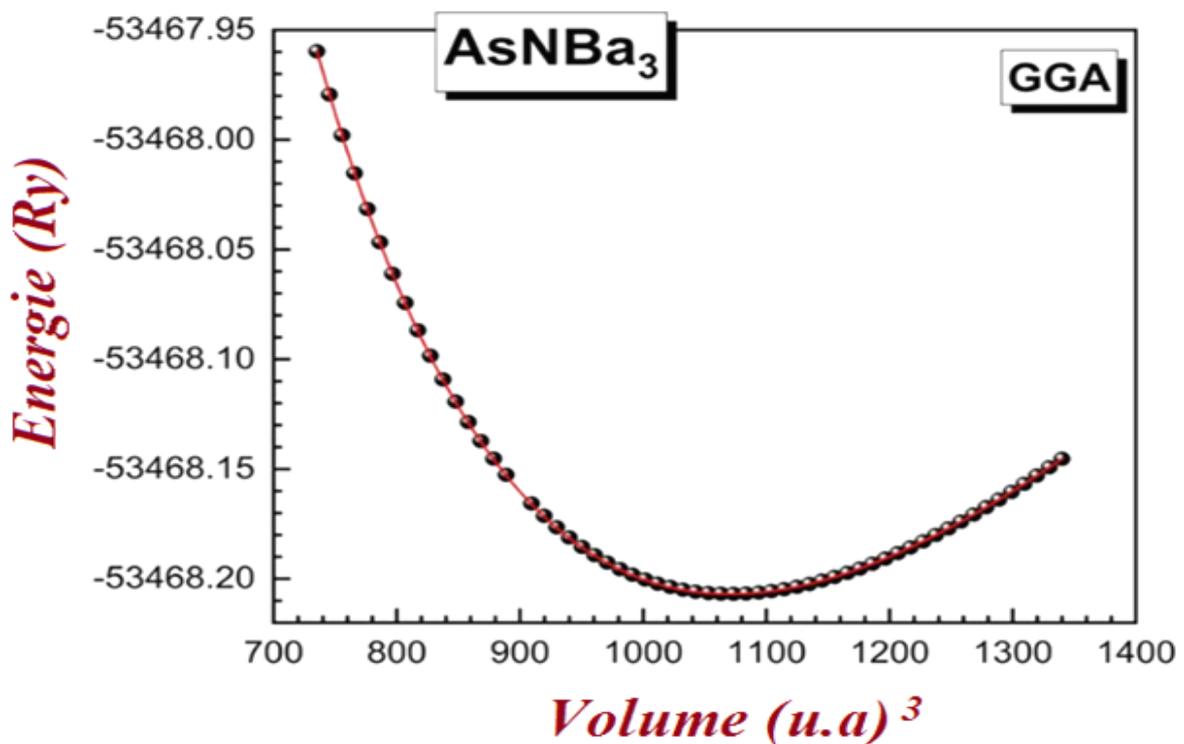


Figure III.3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $AsNBa_3$, obtenue dans le cadre d'approximation **GGA**, ajustées à l'équation d'état de **Murnaghan**

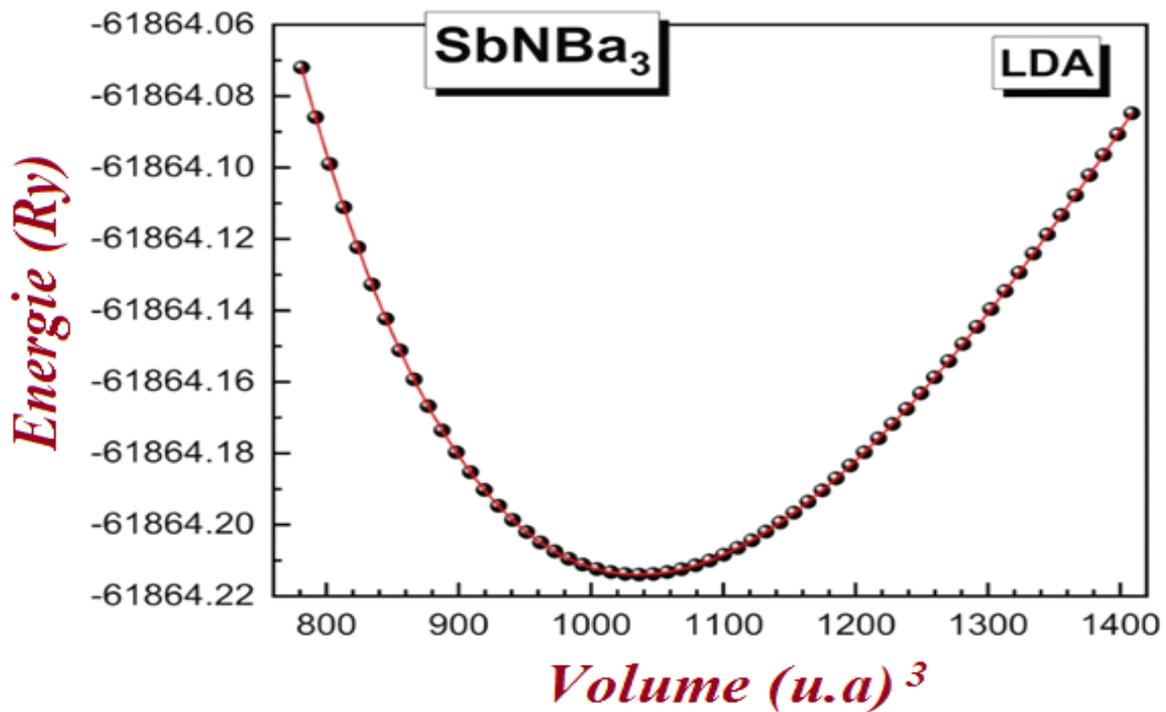


Figure III.4 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $SbNBa_3$, obtenue dans le cadre d'approximation LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan

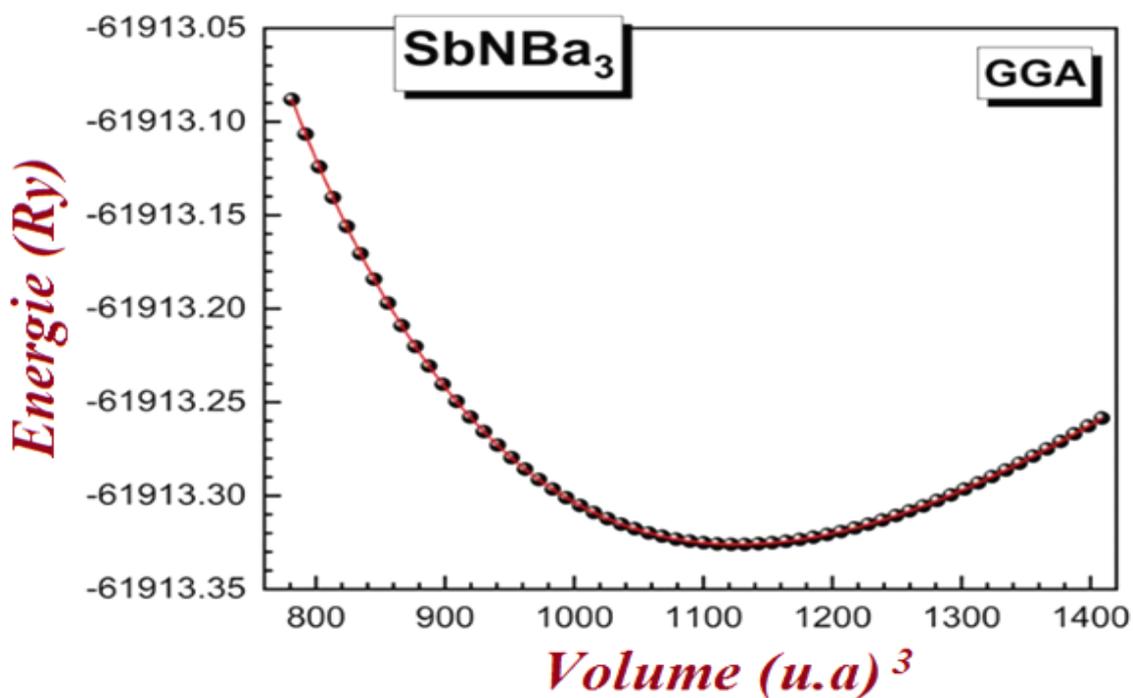


Figure III.5 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $SbNBa_3$, obtenue dans le cadre d'approximation GGA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux de AsNBa_3 et SbNBa_3 , Les résultats de l'optimisation des géométries des deux matériaux. Obtenus moyennant le code Mustdio Mindlab 5.0 [19] et utilisant les deux méthodes LDA et GGA .sont rapportés dans le **Tableau III.1**. Nous avons aussi inclus dans le tableau d'autres résultats relatifs à nos composés pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

Tableau III.1 : Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés AsNBa_3 et SbNBa_3 comparés à d'autres résultats.

	Paramètre du réseau a_0 (Å^0)	B_0 (Gpa)	B'_0	Références
AsNBa₃	5.262	45.098	3.746	Nos calculs ^a
	5.415	38.34	3.755	Nos calculs ^b
	5.306, 5.33	45.688	3.815	[20] ^c , [21] ^c
	5.3572, 5.529	43.1276 ,33.29	4.1137	[22] ^c , [23] ^c
SbNBa₃	5.355	44.803	3.355	Nos calculs ^a
	5.506	38.321	3.418	Nos calculs ^b
	5.404, 5,43	45.261	3.870	[20] ^c , [21] ^c
	5.46478, 5,622	42.8121, 36.31	4.1254	[22] ^c , [23] ^c

^a LDA, ^b GGA, ^c Autres résultats.

Comme le montre le tableau, nos valeurs de paramètres de maille obtenues soit par LDA ou par GGA sont en parfait accord avec les valeurs théoriques. Le passage de la LDA à la GGA améliore les résultats trouvés par rapport aux données théoriques, de meilleurs résultats sont obtenus avec la méthode GGA. Il peut être remarqué sur le **Tableau III.1** que la GGA surestime le paramètre du réseau théorique, tandis que la LDA sous-estime. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT [9].

- Les écarts des valeurs obtenues pour le paramètre du réseau a_0 calculé par LDA (GGA) Par rapport aux résultats théoriques sont de l'ordre de 2,05% (0.83%) et 1.88% (0.9%) pour AsNBa_3 et SbNBa_3 , respectivement.
- Les valeurs du module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0 obtenues dans les deux approximations GGA et LDA, Il se trouve que le module de compressibilité B_0 décroît dans l'ordre suivant : $B_0(\text{AsNBa}_3) > B_0(\text{SbNBa}_3)$ Sachant que le volume d'équilibre de la cellule unitaire de ces matériaux augmente de AsNBa_3 à SbNBa_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.
- B'_0 Sont en accord avec celles obtenues sur la base des autres résultats.

III.3.2 Propriétés électroniques :

En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et on simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus haute symétrie de cet espace et en se limitant à la première zone de Brillouin.

Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques de AsNBa_3 , SbNBa_3 , nous avons calculé, leurs structures de bandes électroniques, en utilisant les deux méthodes LDA et GGA.

III.3.2.1 Structure de bandes électroniques :

Les **Figures III.6, III.7 et III.8, III.9**, représentent les structures de bandes électroniques des composés AsNBa_3 et SbNBa_3 . Respectivement, suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure cubique, Les structures de bandes des composés étudiés ont été calculées avec les paramètres de maille obtenus par les deux approximations LDA et GGA.

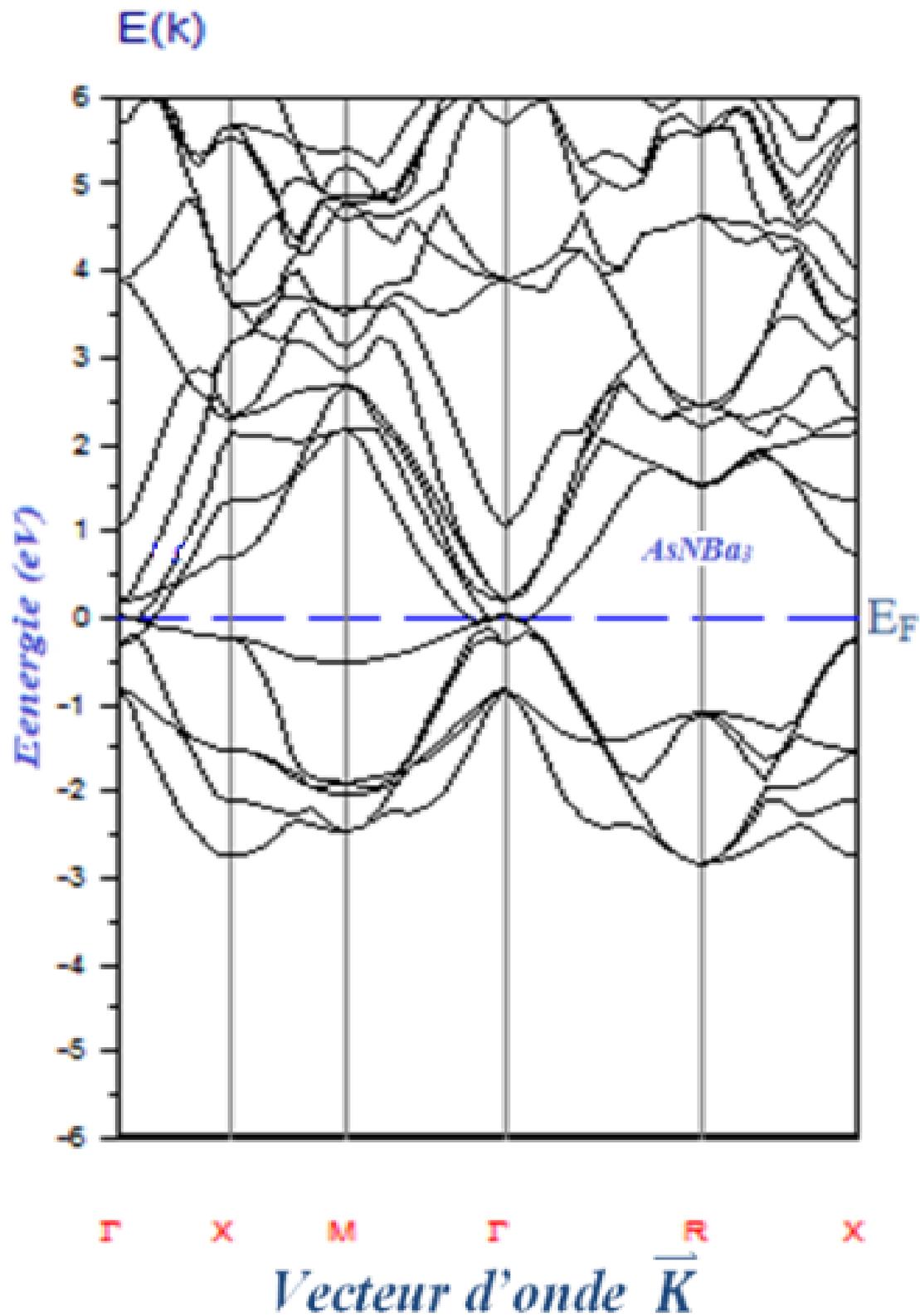


Figure III.6 : Structure de bandes électroniques de AsNBa_3 le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin. Avec l'approximation *LDA*.

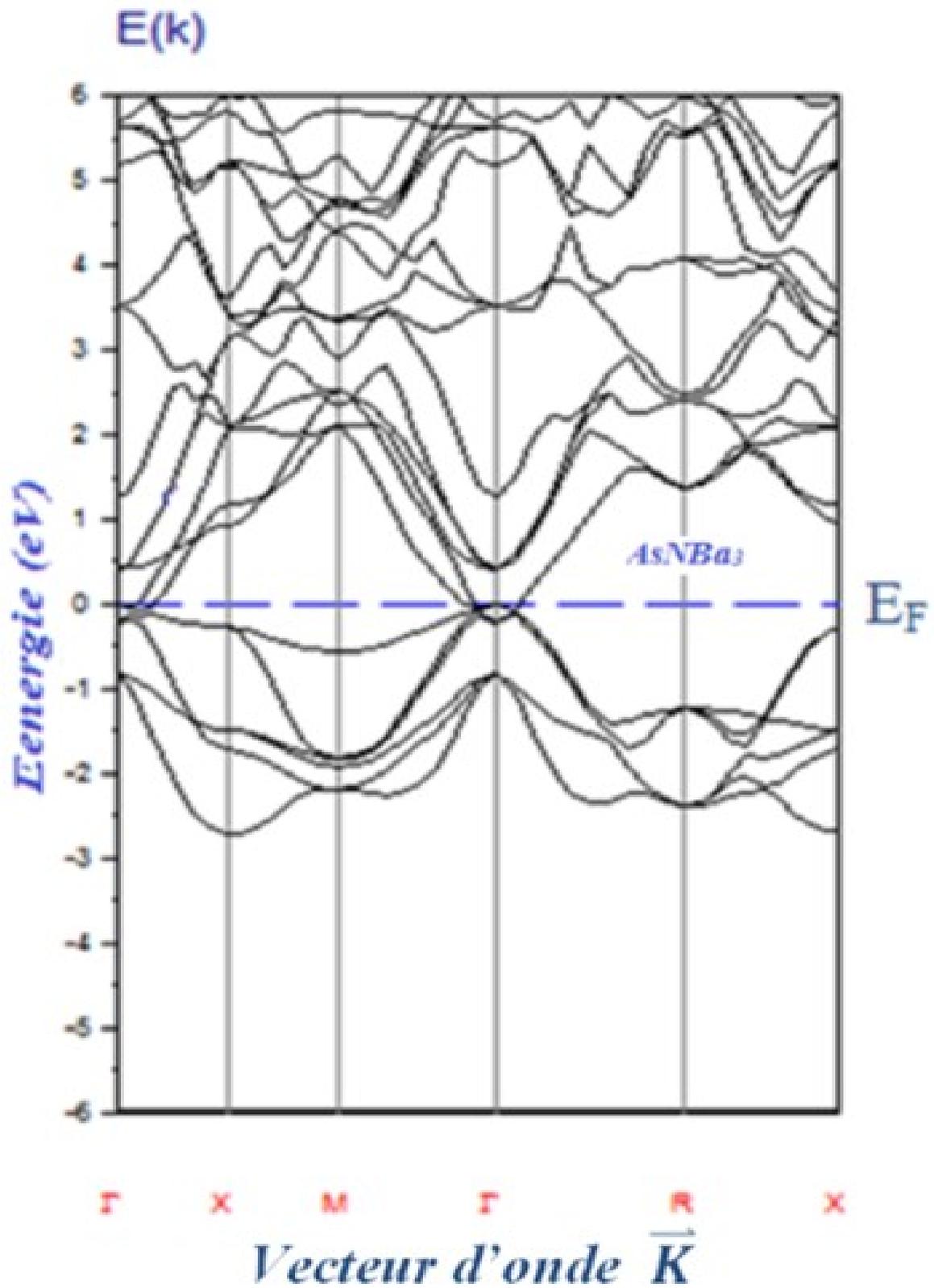


Figure III.7 : Structure de bandes électroniques de AsNBa_3 le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin, Avec l'approximation **GGA**.

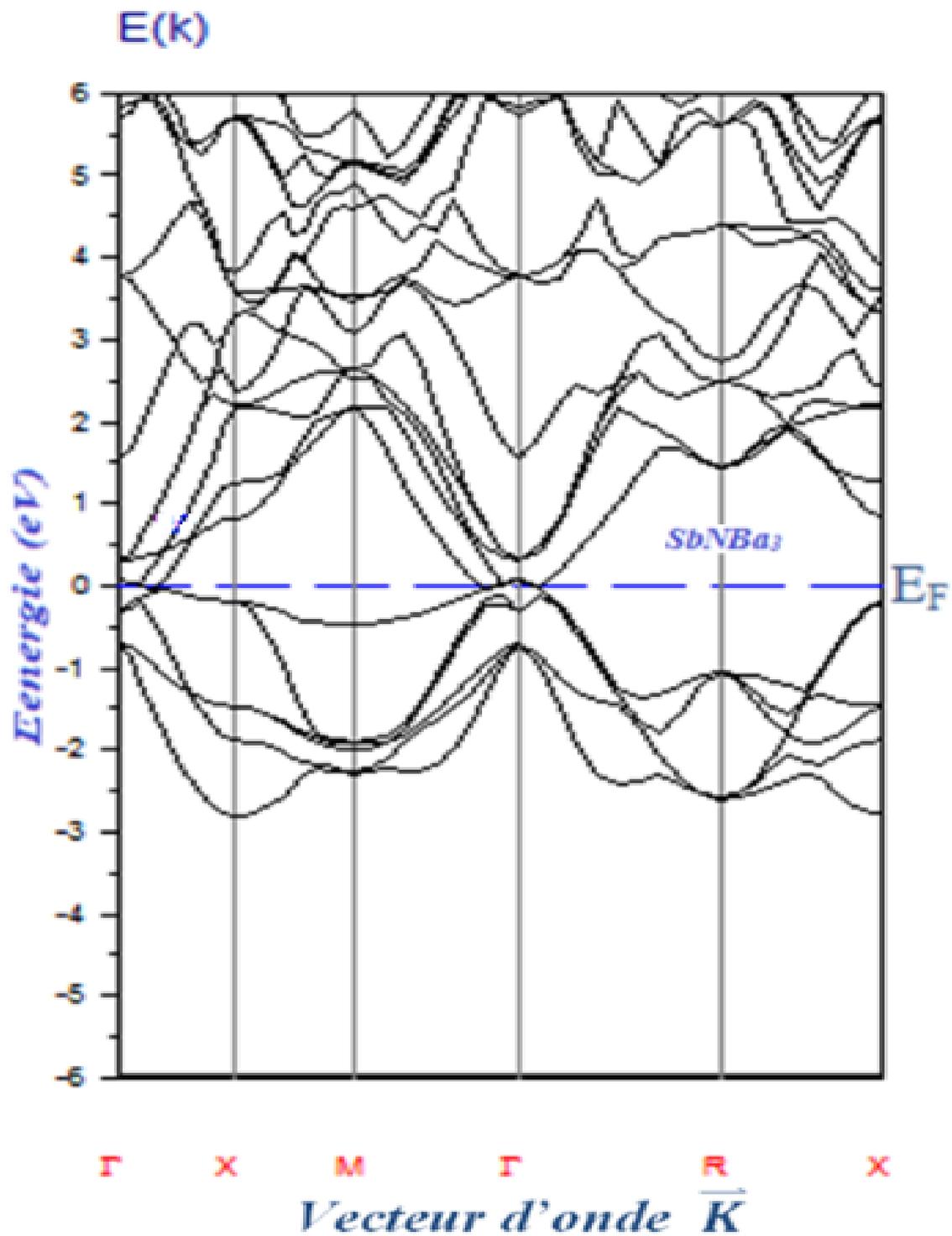


Figure III.8 : Structure de bandes électroniques de SbNBa₃ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin, Avec l'approximation *LDA*.

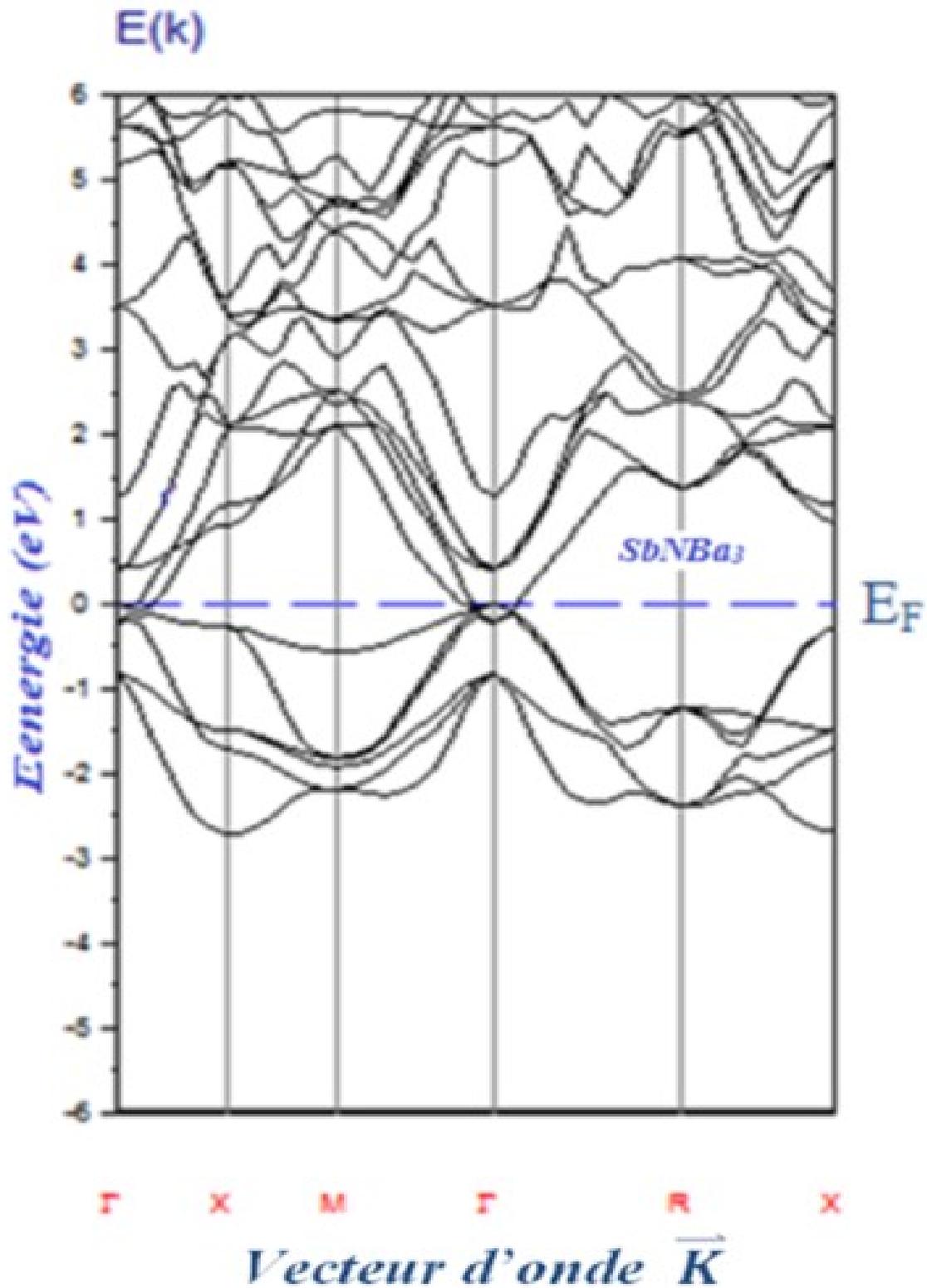


Figure III.9 : Structure de bandes électroniques de SbNBa₃ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin, Avec l'approximation **GGA**

Regardons tout d'abord les résultats sur les structures de bandes. Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur les **Figures III.6, III.7 et III.8, III.9**, révèle une topologie similaire pour l'ensemble des deux antipérovskites dans la fenêtre considérée pour l'énergie [-6 ; 6] eV, les composés AsNBa_3 et SbNBa_3 possèdent des spectres de structure de bandes électroniques entièrement identiques. Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale de couleur bleu pour $E_g = 0$ eV, qui montre clairement une absence du gap énergétique, et un recouvrement des bandes de valence et de conduction au point Γ . Les structures de bande pour les deux composés montrent une forte hybridation et aucun écart au niveau de Fermi E_F . Ce qui atteste du caractère métallique pour ces deux matériaux, c.-à-d., ce sont des conducteurs.

Sur les figures **III.6, III.7 et III.8, III.9**, on peut constater aussi que les spectres des structures de bandes obtenues par la LDA et ceux obtenus par la GGA possèdent, en général, la même topologie dans la gamme d'énergie [-6 ; 6] eV. Au voisinage du niveau de Fermi, les spectres calculés avec la méthode LDA coïncident parfaitement avec ceux calculés utilisant la méthode GGA, Avec une petite différence dans les détails.

Nos calculs confirment bien les résultats rapportés par **Jha et al [23]**, Ils ont calculé la structure électronique des antipérovskites cubique XNBa_3 , leur étude a montré que AsNBa_3 est SbNBa_3 suggère une nature métallique pour ces composés.

III.4 Conclusion :

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude par voie ab initio basé sur la DFT. Des propriétés structurales, électroniques des antipérovskites XNBa_3 ($X = \text{As}, \text{Sb}$) .les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être résumés dans les points qui suivent :

- Les valeurs calculées pour les paramètres structuraux en utilisant les deux méthodes GGA et LDA S'accordent parfaitement avec les données théoriques.
- Les calculs effectués sur la structure électroniques, à travers structure de bandes électroniques, on montré que les deux composés antipérovskites AsNBa_3 et SbNBa_3 se comportent comme des métaux c.-à-d. conducteurs.

- [1] : J.B. Goodenough, J.M. Longo, in: K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, in: Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 4a, Springer-Verlag, Berlin, pp. 126275, (1970).
- [2] : F.J. DiSalvo, *Science* 247649, (1990). M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* 96 426, (1992).
- [3] : F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 6302292, (2004).
- [4] : F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631397, (2005).
- [5] : R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* 69185, (1997).
- [6] : R. Niewa, F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.* 102733, (1998).
- [7] : S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54 ,16470. (1996)
- [8] : O.K. Andersen, *Solid State Commun.* **13**, 133. (1973).
- [9] : S.Savrasov .and D.Savrasov , *phys .Rev .B*46 . 12181, (1992).
- [10] : S.Y.Savrasov,D.Y.Savrasov and O.K.Andersen *Phys .Lett.*72372,(1994).
- [11] : P.Hohenberg and W.Kohn , *phys .Rev .B*864 .136, (1964).
- [12] :W.Kohn and L.J.Sham,*Phys .Rev , A*1133.140 ,(1965).
- [13] : J.P.Perdew.Y.Wang, *Phys .Rev .B*45. 13244, (1992).
- [14] :J.P.P.Perdew .S.Burk and M.Ernzer hof , *phys .Rev .Lett .*73867,(1996).
- [15] : B.V. Beznosikov, Predicted nitrides with an antiperovskite structure, *J. Struct.Chem.* 44885888, (2003).
- [16] : K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed, D. Maouche, Structural and elastic properties under pressure effect of the cubic antiperovskite compounds ANCa₃ (A = P, As, Sb, and Bi), *Phys. Lett. A* 373.17771781, (2009).
- [17] : F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **30**, 5390, (1944).
- [18] :J.P .Poirier, introduction to the physics of the Earth's interior – 2nd ed, institut de physique du globe de paris, ISBN052166392, QE509.2.P65, (2000).

[19] : www.physics.ucdavis.edu/~mindLab/.

[20] : M.Hichour, D.Rached, M.Rabah, S.Benalia, R.Kenata, F.Semari, Structural and elastic properties of antiperovskites XNBa_3 ($\text{X}=\text{As},\text{Sb}$) Under pressure effect J.Phys.B404.40344038,(2009).

[21] : B.V.Beznosikov, J .Struct.chem .44885, (2003).

[22] :K.Bidai ,M.Ameri, I.Ameri ,Afirst-principles study on structural , thermodynamics and elastic properties of XNBa_3 ($\text{X}=\text{As},\text{Sb}$) under pressure and temperature effect , optik 127 31503157,(2016).

[23] : Prafulla K.Jha.Sanjeev k.Gupta, First Principles lattice dynamical study of the cubic antiperovskite compound AsNBa_3 and SbNBa_3 , Solid State .Commun .15016501655, (2010).



Conclusion Générale

Les recherches intensives menées de part le monde au cours de ces dernières décennies ont abouti à des fructueuses découvertes aussi bien du point de vue des matériaux que de leurs propriétés ont contribué au nouvel essor que connaît les antipérovskites à l'heure actuelle.

Le travail présenté dans cette thèse est consacré au développement des propriétés physiques (propriétés structurales, électroniques) des antipérovskites AsNBa_3 et SbNBa_3 , en se basant sur la méthode ab initio dite Méthode " Full Potentiel Linear Muffin –Tin Orbital" (FP-LMTO).

Implémentée dans le code "Mstduio Mindlab " et dans le cadre de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation à été traité dans le cadre des deux approximations :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA).

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, nous constatons que :

- Les propriétés structurales, telle que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont en accord avec celles obtenues sur la base des autres travaux.
- Nous avons également étudié la structure de bande électronique des deux composées est calculée avec la méthode FP-LMTO.

Ces structures montrent clairement le comportement métallique de nos antipérovskites.

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 XNBa_3 ($X = \text{As}, \text{Sb}$). Cependant, elles restent encore d'autres propriétés de ces composés qui méritent d'être explorés, telles que les propriétés optiques.

- Nous pouvons aussi se concentrer sur l'étude des différentes propriétés physiques des antipérovskites à base d'azote XNBa_3 avec ($X = \text{As}, \text{Sb}$) dans la structure orthorhombique avec les deux approches LDA et GGA sous l'effet de pression.

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, au sein du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), des propriétés structurales, électroniques des composés antipérovskites : XNBa_3 avec ($X = \text{As, Sb}$).

Ces propriétés ont été calculées avec les deux approximations pour l'énergie d'échange-corrélation (Exc) :

- L'approximation de la densité locale **LDA**.
- L'approximation du gradient généralisé **GGA**.

Les propriétés structurales des composés AsNBa_3 et SbNBa_3 sont en bon accord avec les données théoriques disponibles.

Par ailleurs, l'étude électronique a approuvé un chevauchement entre les bandes d'énergies au niveau de fermi ceci indique que les composés AsNBa_3 et SbNBa_3 . Sont des caractères métalliques.

Mots clés : Propriétés structurales et électroniques, niveau de fermi, bandes d'énergies, DFT, Exc, LDA, GGA.

ملخص :

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) ، للمركبات المعرفة باسم "انتيبروفسكيت" : $XN\text{Ba}_3$ مع X يوافق العناصر الكيميائية (As , Sb) .

الخصائص البنيوية، الإلكترونية للمركبات المدروسة تم حسابها باستعمال تقريبن لطاقة التبادل- الارتباط (Exc):

• تقريب الكثافة المحلية (LDA)

• تقريب التدرج المعمم (GGA)

الخواص البنيوية للمركبات AsNBa_3 و SbNBa_3 موافقة للمعطيات النظرية المتوفرة.

أما الدراسة الإلكترونية قد أثبتت تداخل ما بين عصابات الطاقة عند مستوى فارمي وعليه AsNBa_3 و SbNBa_3 ذو طبيعة معدنية.

الكلمات المفتاحية :

الخصائص البنيوية و الإلكترونية، مستوى فارمي، عصابات الطاقة، DFT, Exc. LDA ، GGA .

Abstract :

This manuscript presents a modeling study, within the formalism of the density functional theory (DFT), of the structural and electronic properties of the antiperovskites compounds : XNBa_3 with ($X = \text{As, Sb}$).

These properties were calculated with the two approximations for the exchange-correlation energy (Exc):

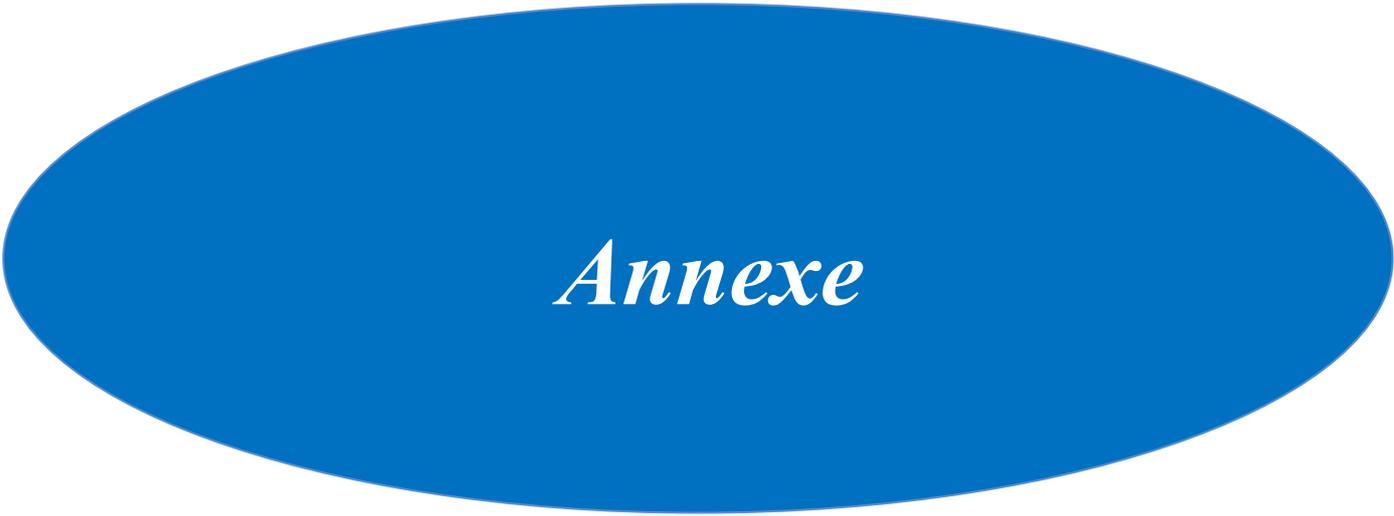
- The approximation of the local density LDA.
- The approximation of the generalized gradient GGA.

The structural properties of the compounds AsNBa_3 and SbNBa_3 are in good agreement with the available theoretical data.

The other side , the electronic study has proved an overlap between the energy bands at the fermi level which indicates that the compounds AsNBa_3 and SbNBa_3 are metal characters.

Keywords :

Structural and electronic properties, fermi level, bands of energies , DFT, Exc, LDA, GGA.



Annexe

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

t : facteur de tolérance (tolerance factor)

R : rayon ionique de l'atome [nm]

R_a : rayon ionique d'atome a [nm]

R_b : rayon ionique d'atome b [nm]

R_x : rayon ionique d'atome x [nm]

GMR : la magnétorésistance géante (*giant magnetoresistance*)

MEMS : systèmes microélectroniques (*microelectronic systems*)

TE : thermoélectriques (*thermoelectric*)

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

FP-LMTO : linéaire des orbitales muffin-tin (*Full Potential Linear Muffin Tin Orbitals*)

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

GGA : Approximation de Gradient Généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

Exc : Energie d'échange –corrélation (*Exchange –Correlaion energy*)

ZB : Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

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

B₀ : Module de compressibilité (*Bulk modulus*) [GPa]

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*)

A. Démonstration détaillée de l'équation d'état de Murnaghan :

L'état thermodynamique d'un système est généralement défini par la pression P , la température T et le volume spécifique V (ou masse spécifique), reliés par l'équation d'état (EOS). Le plus connus (EOS) sont celles des gaz parfaits:

$$PV = RT \quad (1)$$

Dans le cas des solides l'effet de la température est beaucoup moins que pour les gaz, il est souvent introduit seulement comme correction de dilatation thermique à l'EOS isothermique: $V(P)$ ou $\rho(P)$, qui est habituellement déterminé expérimentalement pour minéraux à haute pression. Nous allons donc commencer par considérer l'équation d'état isotherme.

(EOS) isotherme le plus simple auquel on puisse penser, pour les solides, est donné par la définition du module de compressibilité K :

$$B = k = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \quad (2)$$

$$K = \frac{dP}{d \ln \rho} \quad \text{Avec } \rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

$$k = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \quad (4)$$

$$K = -\rho_0 \frac{\partial P}{\partial \rho} \quad \rightarrow dP = \frac{-k}{\rho_0} d\rho \quad (5)$$

Par intégration :

$$\int_{\rho_0}^{\rho} k d(\ln \rho) = \int_{P_0}^P dP \quad (6)$$

$$k (\ln \rho - \ln \rho_0) = P - P_0 \quad (7)$$

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{P - P_0}{K} \quad \text{Pour } P_0 = 0 \quad (8)$$

Ce qui donne :

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{v_0}{v} = e^{P/k} \quad \text{Lorsque :} \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\frac{m}{v}}{\frac{m}{v_0}} = \frac{V_0}{V} \quad (9)$$

Si l'on considère les déformations infinitésimales résultant de l'application de la pression hydrostatique à un solide initialement non contraint, on est dans le cas de l'élasticité linéaire, avec un module de masse constant, et l'EOS est obtenu en intégrant (3)

$$k = k_0 \quad (10)$$

$$V = V_0 \exp\left(-P/k_0\right) \quad (11)$$

Ce simple EOS n'est évidemment pas correct pour les hautes pressions puisqu'il ne tient pas compte du fait qu'il est de plus en plus difficile de comprimer le solide, et même si la déformation correspondant à la propagation des ondes peut être considérée comme infinitésimale et traitée l'approximation linéaire, il ne faut pas négliger le fait que la grande déformation finie a modifié les modules élastiques du milieu.

- **L'équation d'état linéaire intégrée de Murnaghan :**

Dans le cas des solides isotropes, cela équivaut à trois constantes élastiques : λ , μ et P_0 . Les constantes λ et μ dépendent de la pression initiale P_0 et sont égaux à λ_0 et μ_0 (Constantes de Lamé' du solide à l'état naturel) pour $P = P_0$. Si nous faisons l'hypothèse que λ et μ sont des fonctions linéaires de P_0 , le module de masse local est également une fonction linéaire de P_0 :

$$K = \frac{1}{3}(3\lambda_0 + 2\mu_0) + k'_0 P_0 \quad (12)$$

Donc :

$$K \approx K_0 + k'_0 P \quad (13)$$

Où k est une constante. En utilisant l'équation (3) nous avons:

$$d \ln \rho = \frac{dP}{K_0 + k'_0 P} \quad (14)$$

$$d \ln \rho = \frac{dP}{K_0 + k'_0 P} = \frac{1}{K_0 + k'_0 P} dP \quad (15)$$

$$\int_{\rho_0}^{\rho} d \ln \rho = \frac{1}{k'_0} \int_{P_0}^P \frac{k}{K_0 + k'_0 P} dP \quad (16)$$

$$\ln \rho - \ln \rho_0 = \frac{1}{k'_0} [\ln (k_0 + k'_0 P) - \ln (k_0 + k'_0 P_0)] \quad (17)$$

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{k'_0} \ln \left(\frac{k_0 + k'_0 P}{k_0 + k'_0 P_0} \right) \quad (18)$$

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{k'_0} = \frac{k_0 + k'_0 P}{k_0 + k'_0 P_0} \quad \text{Pour } P_0 = 0$$

P_0 , étant arbitraire, peut être remplacé par P et on aura :

$$P = \frac{k_0}{k} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{k'_0} - 1 \right] \quad (19)$$

On à $k'_0 = \left(\frac{dk}{dP} \right)_{P=0}$, nous pouvons écrire l'équation (19) comme suit :

$$P = \frac{k_0}{k'_0} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{k'_0} - 1 \right] = \frac{k_0}{k'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{k'_0} - 1 \right] \quad (20)$$

C'est l'équation de Murnaghan linéaire.

D'autre part on a :

$$dE = -PdV \quad (21)$$

$$\int_{E_0}^E dE = \int_{V_0}^V (-PdV) \quad (22)$$

Par intégration on aura :

$$E - E_0 = \int_{V_0}^V \frac{k_0}{k'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{k'_0} - 1 \right] dV \quad (23)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \left[\frac{V_0^{k'_0} V^{1-k'_0}}{1-k'_0} - V \right]_{V_0}^V \quad (24)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \left[\frac{V_0^{k'_0} V^{1-k'_0}}{-k'_0 + 1} - \frac{V_0}{1 - k'_0} - V + V_0 \right] \quad (25)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{1 - k'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{k'_0} - \frac{V_0}{V} - \frac{V(1 - k'_0)}{V} + \frac{V_0}{V} (1 - k'_0) \right] \quad (26)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(1 - k'_0)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{k'_0} - \frac{V_0}{V} - 1 + k'_0 + \frac{V_0}{V} - \frac{V_0 k'_0}{V} \right] \quad (27)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(1 - k'_0)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{k'_0} + k'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] \quad (28)$$

$$E = E_0 - \frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(1 - k'_0)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{k'_0} + k'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] \quad (29)$$

D'où l'on conclut que :

$$E = E_0 + \frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(k'_0 - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{k'_0} + k'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] \quad (30)$$

Sachant que :

$$k_0 = B_0, k'_0 = B'_0$$

D'où :

$$E = E_0 + \frac{B_0}{B'_0} \frac{V}{(B'_0 - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] \quad (31)$$

D'où l'équation **Murnaghan** a été vérifiée analytiquement.

Liste Des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Figure I.1</i>	Structure cristalline l'antipérovskite M_3AX [8].....	6
<i>Figure I.2</i>	La structure cubique antipérovskite du $CuNMn_3$ [22].....	8
<i>Chapitre II</i>		
<i>Figure II.1</i>	Définition de la densité électronique [29].....	21
<i>Figure II.2</i>	Premier Théorème de Hohanberg et Kohn [29].....	22
<i>Figure II.3</i>	Second Théorème de Hohanberg et Kohn [29].....	23
<i>Figure II.4</i>	Le schéma des calculs auto cohérent (self-consistent) de la fonctionnelle de la densité [37].....	25
<i>Figure II.5</i>	Représentation de potentiel Muffin-Tin « MT » [39].....	26
<i>Chapitre III</i>		
<i>Figure III.1</i>	Représentation de la structure cristalline de $AsNBa_3$ et $SbNBa_3$	37
<i>Figure III.2</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $AsNBa_3$, Obtenue dans le cadre d'approximation LDA , ajustées à l'équation d'état de Murnaghan	39
<i>Figure III.3</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $AsNBa_3$, Obtenue dans le cadre d'approximation GGA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan.....	39
<i>Figure III.4</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $SbNBa_3$, Obtenue dans le cadre d'approximation LDA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan.....	40
<i>Figure III.5</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $SbNBa_3$, Obtenue dans le cadre d'approximation GGA, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan.....	40

Figure III.6	Structure de Bandes électroniques de AsNBa ₃ le long des directions de hautes symétries la zone de Brillouin .Avec l'approximation LDA.....	43
Figure III.7	Structure de Bandes électroniques de AsNBa ₃ le long des directions de hautes symétries la zone de Brillouin .Avec l'approximation GGA.....	44
Figure III.8	Structure de Bandes électroniques de SbNBa ₃ le long des directions de hautes symétries la zone de Brillouin .Avec l'approximation LDA.....	45
Figure III.9	Structure de Bandes électroniques de SbNBa ₃ le long des directions de hautes symétries la zone de Brillouin .Avec l'approximation GGA.....	46

Liste Des Tableaux

Tableau *Titre* *Page*

Chapitre I

Tableau I.1 Phases dans les systèmes $\text{BiNSr}_{3-x}\text{Ba}_x$ et $\text{SbNSr}_{3-x}\text{Ba}_x$ [20]..... **8**

Tableau I.2 Phases antipérovskites [24]..... **9**

Chapitre III

Tableau III.1 Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée pour les composés AsNBa_3 et SbNBa_3 comparés à d'autres résultats..... **41**