

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

BELAKHAL Benyahia

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et
thermodynamiques de l'antipérovskite GeNCa_3**

Soutenu le 30/09/2020 devant le jury composé de

M. MESKINE Mohamed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
M. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Melle. SAADAOUI Fatiha	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
M. ELKEURTi Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020

Liste des figures

Figure (1-1)	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	08
Figure (1-2)	Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn.....	14
Figure (2-1)	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.....	20
Figure (2-2)	L'organigramme des programmes dans le code Wien2k	33
Figure 3.1	Structure cristalline du composé GeNCa_3	37
Figure 3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GeNCa_3 calculée par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol.....	39
Figure 3.3	la structure de Bande de GeNCa_3	46
Figure 3.4	Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de GeNCa_3	46
Figure 3.5	Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, pour $P = 0$	47
Figure 3.6	Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, entre 0 et 700 K, à $P = 0$ GPa.....	48
Figure 3.7	Variations du paramètre de Gruneisen (γ) en fonction de la température, à $P = 0$	49
Figure 3.8	Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à $P = 0$	50

Liste des tables

Tableau. 3.1 Positions Wyckoff des atomes de la structures du composé GeNCa ₃ et les paramètres utilisés dans les calculs	36
Tableau. 3.2 Constantes de réseau (a , en Å), modules de compressibilité (B_0 , en GPa) et la dérivée modules de compressibilité (B)	40
Tableau 3.3 : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement ($G=C_{44}$, en GPa), module de young E , GPa), rapport de poisson σ et facteur d'anisotropie de Zener (A), rapport de Pugh B/G	44
Tableau 3.4: vitesse longitudinale (v_l , en ms^{-1}), vitesse transversale (v_t , en ms^{-1}), vitesse moyenne (v_m , en ms^{-1}) et température de Debye.....	45

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	
1.1. Introduction	6
1.2. Historique de la DFT	6
1.3. Equation de Schrödinger.....	7
1.4. Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	8
1.4.1 Approximation de Born Oppenheimer	8
1.4.2. Approximation de Hartree (électron libre)	9
1.4.3- Approximation de Hartree –Fock	9
1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
1.5.1. Définition essentielles	10
1.5.2. Notation de la densité électronique	10
1. 6. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
1.7. L'équations de Kohn-Sham.....	12
1.8. Résolution des équations de Kohn-Sham	13
1.9. Les approximations utilisées en DFT.....	14
1.9.1 Approximation de la densité locale (LDA)	14
1.9.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	15
1.9.3Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé(GGA) avec polarisation du spin	15
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)	
2.1Introduction	20
2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	20
2.3 La méthode d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)...	22
2.3.1 Principe de la méthode LAPW	20
2.3.2 Les énergies de linéarisation (E_l)	23
2.3.3 Détermination des fonctions de base	24
2.3.3.1 Les fonctions radiales non relativistes	24
2.3.3.2 Les fonctions radiales relativistes	25
2.3.3.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	28
2.4 Le développement en orbitales locales	28
2.5 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	29
2.6 La métho de APW+lo	30
2.7Description et utilisations du code WIEN2k.....	30
2.7.1. Insérer les paramètres importants	31
2.7.2. Initialisation	31

2.7.3. Calcul auto-cohérent.....	32
Chapitre 3 : Résultats et discussions.....	
3.1. Détails de calcul.....	36
3.2. Structure cristalline de GeNCa_3	36
3.3. Résultats et discussions	37
3.3.1. Propriétés structurales.....	37
3.3.2. Propriétés élastiques.....	41
3.3.3 Propriétés électroniques.....	45
3.3.4 Propriétés thermodynamique.....	45
3.3.4.1 La chaleur spécifique.....	47
3.3.4.1 Le coefficient de dilatation thermique.....	48
3.3.4.3 Paramètres de Gruneisen.....	48
3.3.4.4 La température de Debye.....	49
Conclusion.....	53

Introduction général

Introduction

Les matériaux antipérovskites ont un immense potentiel pour résoudre la crise énergétique car ces matériaux ont de bonnes propriétés thermoélectriques (TE) [1]. En thermoélectrique, la chaleur résiduelle est directement convertie en énergie électrique. Les chercheurs recherchent des matériaux appropriés pour les générateurs thermoélectriques afin d'atteindre un rendement élevé. Les bons matériaux thermoélectriques ont généralement des bandes interdites suffisamment grandes pour avoir un coefficient Seebeck important, mais suffisamment petites pour avoir une conductivité électrique suffisamment élevée [2].

La famille des matériaux antipérovskites contient toutes sortes de composés, notamment des métaux, des semi-conducteurs, des isolants et des supraconducteurs, qui les rendent applicables dans diverses technologies. Dans les batteries, les solides ayant une conductivité superionique sont considérés comme meilleurs que les électrolytes liquides organiques [3] et donc les antipérovskites à base de lithium peuvent être utilisés comme électrolytes solides dans les batteries [4]. De plus, ces matériaux ont des propriétés physiques intéressantes comme la magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance, GMR) [5], des coefficients de température de résistivité presque nuls [6] et la magnétostriction [7]. Ces propriétés rendent les antipérovskites très utiles dans les applications industrielles telles que **GMR**, utilisé dans les capteurs de champ magnétique, qui sont utilisés pour lire les données dans les disques durs, les biocapteurs, les systèmes microélectromécaniques (MEMS) et d'autres dispositifs. De même, le coefficient de température nul de la résistivité rend les antipérovskites des matériaux appropriés par tous les temps. Parallèlement à ces applications, les antipérovskites présentent également d'excellentes propriétés mécaniques [8-10], ce qui rend leur utilité possible dans la technologie automobile et spatiale, car on a besoin de matériaux légers d'une part et à grande résistance mécanique d'autre part dans cette industrie. La supraconductivité est également présente dans les antipérovskites. En 2001, le premier matériau antipérovskite MgCNi_3 a été trouvé comme ayant une supraconductivité inférieure à une température de 8 K [11]. Cette découverte a ouvert de nouvelles voies de recherche, concernant la famille des antipérovskites. La littérature révèle que d'autres matériaux comme le CdCNi_3 et le ZnNNi_3 présentent également une supraconductivité [12]. De plus, le magnétisme est l'une des propriétés les plus importantes trouvées dans les antipérovskites avec diverses structures magnétiques et différentes températures de transition [8, 13]. En raison de forts effets magnétiques, ces matériaux sont très attractifs pour les applications dans les dispositifs de

mémoire et les capteurs et appropriés pour la spintronique. De plus, la présence de petites bandes interdites dans de nombreuses antipérovskites en fait de bons candidats pour les dispositifs optiques. La littérature disponible sur ces composés montre que les chercheurs du monde entier s'intéressent de près aux propriétés optiques des antipérovskites [14, 15].

Différentes propriétés physiques telles que les propriétés thermoélectriques, optiques, magnétiques et mécaniques dépendent fortement des propriétés électroniques d'un matériau. Une petite variation dans la structure électronique provoque de grands changements dans ces propriétés. Par conséquent, il est très important d'avoir une compréhension approfondie des structures de bande et de la densité d'états des matériaux pour leur utilisation efficace dans les dispositifs optiques, de stockage de mémoire et thermoélectriques. Le but de ce travail est de présenter une discussion théorique complète sur des propriétés structurale, élastique et électroniques du matériau antipérovskite GeNCa_3 .

Expérimentalement, le composés antiperovskite GeNCa_3 a été synthétisés par mélange et pressage des poudres de Ca_3N_2 et de l'élément Ge en une pastille et ensuite par chauffage de la pastille à 1000 °C dans du gaz N_2 sec circulant [16]. Les mesures de la conductivité électrique indiquent que GeNCa_3 est un conducteur. De plus, les propriétés structurelles et élastiques de GeNCa_3 ont été calculées en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité par Haddadi et al. [17]. Il est donc clair qu'il existe quelques études expérimentales et théoriques consacrées à GeNCa_3 . Afin de tirer pleinement parti des propriétés de GeNCa_3 pour d'éventuelles applications technologiques, une étude théorique des propriétés structurelles, élastiques et électroniques est nécessaire. Les calculs des premiers principes offrent l'un des outils les plus puissants pour réaliser des études théoriques de ces propriétés. Par conséquent, nous étudions les propriétés structurelles, élastiques et électroniques de l'antipérovskite cubique idéale GeNCa_3 , en utilisant la méthode des ondes planes augmenté linearisées à potentiel complet (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le premier chapitre nous décrivons le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité suivi d'un deuxième chapitre consacré à la méthode de calcul utilisées dans ce travail à savoir la méthode des ondes planes augmentées. Les résultats et les discussions sur les détails de calcul, les propriétés structurelles, élastiques et électroniques seront présentés dans le chapitre 3. Enfin, les conclusions et les remarques sont regroupées à la fin de ce travail.

References

- [1] 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. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [2] M. B. Ricoult, L. A. Moore, C. M. Smith, and T. P. S. Clair, “Patent Application Publication,” US 2014/0225022 A1, 2014. View at: [Google Scholar](#)
- [3] 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. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [4] 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. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [5] 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. View at: [Google Scholar](#)
- [6] 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. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [7] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, “Magnetostriction in Mn_3CuN ,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 16, Article ID 161909, 2008. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [8] 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. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [9] K. Takenaka and H. Takagi, “Giant negative thermal expansion in Ge-doped antiperovskite manganese nitrides,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 26, Article ID 261902, pp. 1–3, 2005. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

- [10] Y. Nakamura, K. Takenaka, A. Kishimoto, and H. Takagi, "Mechanical properties of metallic perovskite $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$: high-stiffness isotropic negative thermal expansion material," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 2999–3003, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [11] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez et al., "Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 ," *Nature*, vol. 411, no. 6833, pp. 54–59, 2001. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [12] P. Tong and Y. P. Sun, "Research progress on Ni-based antiperovskite compounds," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2012, Article ID 903239, 9 pages, 2012. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [13] D. Fruchart and E. F. Bertaut, "Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 44, no. 3, article 781, 1978. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [14] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, A. H. Reshak, and M. Rabah, "Elastic, electronic and optical properties of cubic antiperovskites SbNCa_3 and BiNCa_3 ," *Computational Materials Science*, vol. 46, no. 4, pp. 1051–1057, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [15] M. Hichour, R. Khenata, D. Rached et al., "FP-APW+lo study of the elastic, electronic and optical properties for the cubic antiperovskite ANSr_3 ($A=\text{As}$, Sb and Bi) under pressure effect," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 7, pp. 1894–1900, 2010. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [16] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. Disalvo, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 415.
- [17] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail and Y. Medkour, "Structural, Elastic and Electronic Properties of XNCa_3 ($X=\text{Ge}$, Sn and Pb) Compounds", *Solid State Communications*, 149, 15-16, pp. 619-624, 2009.
-

CHAPITRE 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux s'occupent fondamentalement de la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude des différentes propriétés des systèmes atomiques. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux (les systèmes atomiques) constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques dites ab-initio :

- Les méthodes issues du cadre Hartree-Fock, dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- Les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basées sur des approximations différentes dites aussi des méthodes ab-initio, font intervenir seulement les paramètres physiques fondamentaux et ne contiennent aucun paramètre empirique. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est imposée ces dernières années en physico-chimie des matériaux comme un outil de modélisation.

1.2. Historique de la DFT

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de premiers principes (First principles en anglais) de la physique, d'où le nom ab-initio donné au calcul reposant sur ces principes. L'une des premières méthodes de calcul électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord, Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central du aux autres électrons et au noyau [1], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater. [2]. Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock, notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer. [3]

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [4,5] et Fermi en 1927 [6,7], puis améliorée par Dirac [8] en 1930 en approchant l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [9] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [10] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette

méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la densité.

1.3. Équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système, elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendant du temps qui s'écrit sous la forme [11] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

avec :

E : est l'énergie totale du système

H : est l'opérateur hamiltonien

Ψ : Fonction d'onde du système

Cette équation de base permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées et les états d'équilibre du système, Il est nécessaire de procéder à un certain nombre de simplification. L'Hamiltonien total de cristal s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (1.2)$$

Avec :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad : \text{Energie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad : \text{Energie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} : \text{Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Energie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{en} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad : \text{Energie potentielle d'interaction noyaux-électrons.}$$

On peut donc écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante ;

$$H_{total} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1.3)$$

La solution de l'équation (1.3) conduit à la résolution d'un problème de N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

1.4. Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

1.4.1- L'approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born Oppenheimer permet de simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux.

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons, par conséquent, leur vitesse est plus faible. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle de noyaux-noyaux V_{nn} devient une constante. D'une façon approximée, on peut donc décrire les électrons comme bougeant dans le champ des noyaux fixes.

$$H_{total} = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (1.4)$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.[12]

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

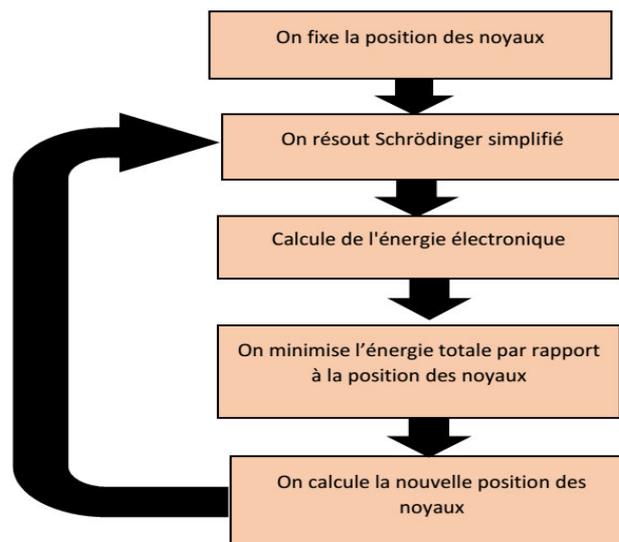


Figure 1-1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

1.4.2. Approximation de Hartree (électron libre)

Dans cette approximation, Hartree [13] décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions mono-électroniques en utilisant une forme approchée pour les fonctions d'ondes :

$$\psi_{\text{approch}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (1.5)$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres où les particules sont considérées comme indépendantes, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin, donc, la répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons puisque ces derniers sont considérés comme des fermions et alors, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de la fonction d'onde quand il y a une permutation de deux électrons, la fonction totale doit être asymétrique et représentée sous la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2, r_3 \dots \dots r_N) = -\psi(r_1, r_2, r_3 \dots \dots r_N) \quad (1.6)$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

1.4.3- Approximation de Hartree –Fock

L'approximation de Hartree-Fock [14] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.7)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ doit, pour minimiser l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être, elle-même, solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(\vec{r}) + V_i(\vec{r})]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Le potentiel $W(\vec{r})$ est issu directement de l'hamiltonien H , il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le potentiel $V_i(\vec{r})$ appelé potentiel moyen auto-cohérent, représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$V_i(\vec{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (1.9)$$

Avec

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_i(\vec{r}')|^2 \quad (1.10)$$

Pour chaque densité électronique au point \vec{r}' , il existe N équations de la forme (8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $V_i(\vec{r})$. Le calcul est donc solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place central, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartee-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans la modèle développé par Thomas et Fermi [15,16] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [17] d'une part et Kohn et Sham [18] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

1.5.1. Définition essentielles

1.5.2. Notation de la densité électronique

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

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 dX_3 \dots dX_N \quad (1.11)$$

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

- 1) Elle s'annule à l'infini, et s'intègre au nombre total d'électrons :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \quad \text{et} \quad \int \rho(\vec{r}) dr_1 = N \quad (1.12)$$

- 2) Elle est une fonction non-négative des seules trois variables spatiales, contrairement à la fonction d'onde électronique qui dépend de $3N$ coordonnées spatiales plus N coordonnées de spin. Ceci permet de réduire le temps des calculs lors de l'utilisation de la densité au lieu de la fonction d'onde dans les calculs de la structure électronique.
- 3) Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction neutronique.

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

1. 6. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Premier théorème : Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance bijectif entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique $\rho(\vec{r})$, dans lequel il est possible de représenter V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de $\rho(\vec{r})$. Par conséquent l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (1.13)$$

Où :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{e-e}[\rho(\vec{r})] + U_{n-e}[\rho(\vec{r})] \quad (1.14)$$

Le terme $U_{n-e}[\rho(\vec{r})]$ représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (1.15)$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ se compose de termes, le premier est purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

D'autre côté :

$$U_{n-e}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d^3r \quad (1.16)$$

En conséquence

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d^3r \quad (1.17)$$

Deuxième théorème : Nous savons qu'à travers la densité de l'état fondamental on peut décrire toutes les propriétés, mais comment peut-t-on savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ?

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle), mais pour un potentiel $V_{ext}(r)$ particulier, la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. Cette valeur minimale E_0 , est l'énergie de cet état :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)] \quad (1.18)$$

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ représenté par l'équation (1.15) et regroupe l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e[\rho(r)]$, $U_{e-e}[\rho(r)]$) reste indéterminé. Dans ce contexte, Kohn et Sham [19] ont proposé l'équation $F[\rho(r)]$ suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{\text{gaz}}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.19)$$

où : T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions, E_H est l'interaction coulombienne d'Hartree et E_{xc} est l'énergie-corrélation, ce dernier terme n'est pas pris en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contributions quantiques à N corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique. Par égalité entre les équations (15) et (19) :

$$T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] = T_{\text{gaz}}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.20)$$

on trouve :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{T_e[\rho(r)] - T_{\text{gaz}}[\rho(r)]\} + \{U_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} \quad (1.21)$$

Grâce à cette simplification, le problème à deux inconnues a été remplacé par un problème à une seule inconnue E_{xc} . Ce dernier offre un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale.

1.7. L'équations de Kohn-Sham

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, on doit résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965 W. Kohn et L. Sham ont introduit la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur, c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn-Sham :

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

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (1.22)$$

Où :

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

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

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

$$[-\nabla + V_{eff}(r)]\varphi_i(r) = \epsilon_i\varphi_i(r) \quad (1.23)$$

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

La troisième équation: indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono électroniques $\varphi_i(r)$:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.24)$$

Ce formalisme de Kohn et Sham est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques, car, l'équation (...) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation () et $\varphi_i(r)$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

1.8. Résolution des équations de Kohn-Sham

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente « ou Self-Consistent Field : SCF » où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(r)$ avec l'équation (1.22) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle pour $\varphi_i(r)$ dans la dernière procédure, les solutions $\varphi_i(r)$ sont réinjectées dans l'équation () pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$ et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans l'organigramme ci-dessous.

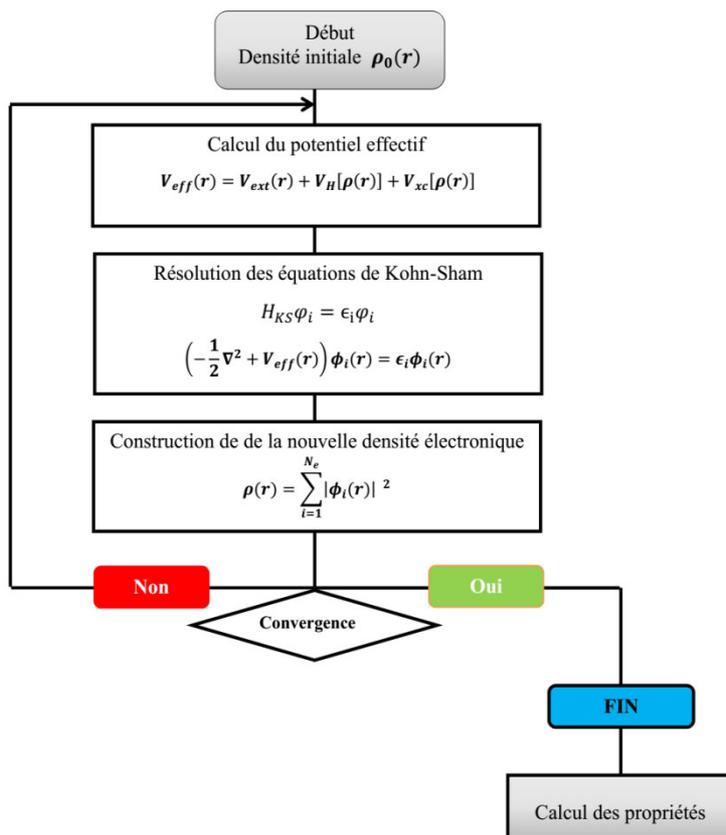


Figure 1-2 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn

1.9. Les approximations utilisées en DFT

La théorie DFT est, au stade des équation de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle proposée dans ce sens est l'approximation de la densité totale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [20]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de la LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA), et la TB-mBJ.

1.9.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA [21] est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en point \vec{r} , dépendant faiblement des variations

de la densité autour de ce même point \vec{r} . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (1.25)$$

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$ constant. La fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \quad (1.26)$$

Où : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est fonctionnelle d'échange et $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est fonctionnelle de corrélation. La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange.

1.9.2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé [22] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

L'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)] |\nabla\rho(\vec{r})| d^3r \quad (1.27)$$

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

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [23] et EV (Engel Vosko) [24], la plus utilisée actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [25]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises.

L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique.

La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

1.9.3 - Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé(GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques (ceux à couches d, f incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin Up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [26] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (1.28)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (1.29)$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

References:

- [1] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes,(2008).
- [4] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [5] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, 1927.
- [6] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet,W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [7] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome.Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [8] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, 1930.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov. 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [10] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [11] E. Schrödinger, Ann.phys, 79, 489, (1926); E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361, (1926).
- [12] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [13] D. R. Hartree, proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1982).
- [14] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [15] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [16] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136 (3B) : B864_B871, 11, 15, 19, (1964).
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A):A1133_A1138, 11, 16, 20, (1965).
- [19] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev.140, (1965) B1133
- [20] P.A.M. DIRAC, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26 (1930) 376

- [21] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 ~1971.
- [22] J. A. Sanjurjo et al, Phys. Rev. B 28 (1983) 4579.
- [23] Wu, Z., Cohen, R.E.: More accurate generalized gradient approximation for solids. Physical Review B. **73**(23), 235116 (2006)
- [24] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, Phys. Rev. B 47 (20) (1993) 13164.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [26] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, (1629) (1972)

Chapitre 2

La méthode des ondes planes augmentées

Linéarisées (FP-LAPW)

2.1 Introduction

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est une méthode destinée à résoudre les équations de Khon et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons. Cette méthode est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [1] qu'on présente brièvement avant de décrire la méthode LAPW.

2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères appelées Muffin-Tin qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (**Figure-2.1**). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

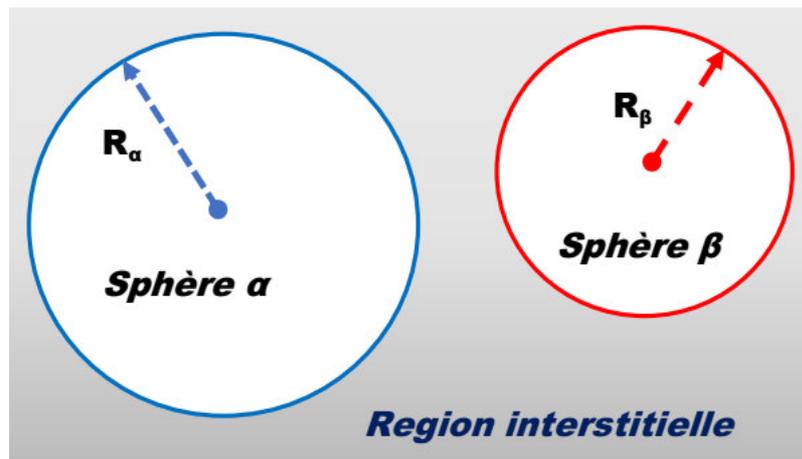


Figure-2.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Alors la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.1)$$

Où R_{α} représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients du développement, la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU(r) = 0 \quad (2.2)$$

$v(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.3) et en l'intégrant par partie.

Slater a montré que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant et les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Le problème de cette méthode est qu'elle n'assure pas la continuité aux limites des sphères, et par conséquent, les calculs deviennent moins précis aux niveaux des limites sphériques. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [2] et Andersen [3].

2.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

2.3.1 Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW est une nouvelle forme de la méthode APW. La partition de l'espace est similaire à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieure des sphères MT : ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (2.1), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.4)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (2.5)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.6)$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}(r)$, ils sont de la même nature que A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPWs) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions radiales peuvent être développées en fonction de sa dérivée $\dot{U}(r)$ et de l'énergie E_l suivant l'expression :

$$U(r) = U_1(\varepsilon_1, r) + (\varepsilon - E_1)\dot{U}_1(r) + O((\varepsilon - E_1)^2) \quad (2.7)$$

Où $O((\varepsilon - E_1)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais , avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Tandis que la méthode FP-LAPW entraine une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre $(\varepsilon - E_1)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(\varepsilon - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

2.3.2 Les énergies de linéarisation (E_l)

Les méthodes LAPW et APW se confondent lorsque E_l est égal à l'énergie de la bande ε et en tenant compte, comme nous l'avons vu précédemment, des erreurs commises sur la fonction d'onde. Ainsi les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_1)^2$ et $(\varepsilon - E_1)^4$ respectivement, ceci implique un choix judicieux du paramètre d'énergie E_l qui doit être au centre de la bande d'énergie. Une autre alternative est à envisager, elle consiste à calculer l'énergie total d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , en choisissant par la suite la valeur de l'énergie la plus basse. Ces techniques donnent de bons résultats dans plusieurs cas, mais elles faillent dans plusieurs d'autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares et récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec

est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur appelé état de semi-cœur dans plusieurs éléments.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U_l(r)Y_{lm}(r)]$ et $[\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)]$ aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW) est très liée au choix E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

2.3.3 Détermination des fonctions de base

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.
- Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cut-off G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha \times G_{max} = l_{max}$ ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha \times G_{max}$ compris entre 7 et 9.

2.3.3.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrodinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU(r) = 0 \quad (2.8)$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU(r) = 0$ ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.9)$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (2.10)$$

$U_l(r)$ Est une solution de l'équation inhomogène (2.9) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (2.11)$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (2.12)$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée.

$$N = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (2.13)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_{MT}^2 [U_l'(R_{MT}) \dot{U}_l(R_{MT}) - U_l(R_{MT}) \dot{U}_l'(R_{MT})] = 1 \quad (2.14)$$

Avec : $U_l'(E, r) = \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r}\right)$, $\dot{U}_l(E, r) = \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E}\right)$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement et la fonction U_l

Peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (2.15)$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l qui est $\|\dot{U}_l\|$, permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation.

2.3.3.2 Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW, on tient compte de l'effet relativiste dans le cas où l'énergie cinétique devient importante, autrement dit, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des \vec{K} [4].

La modification relativiste consiste à remplacer (2.9) et (2.10) par les équations Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [5] (voir aussi Rosicky [6], Wood et Boring [7], Takeda [8], Macdonald et al [9]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$\phi_{uk} = \begin{bmatrix} g_k & X_{ku} \\ -if_k & \sigma_r X_{ku} \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

où k est le nombre quantique relativiste, X_{ku} représente les deux composantes spin-orbite.

Koellin et Harmon [5] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\varphi_k = \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (2.17)$$

Où c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (2.18)$$

À l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels l et m comme :

$$\phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} X_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} X_s \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Ou X_s est le composant spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Pour faciliter la résolution des équation séculaires relativistes, Louks [10] définit les fonctions suivantes : $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c_l$, les équations séculaires relativistes deviennent :

$$\dot{P}_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (2.20)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (2.21)$$

Et :

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{c} \right)} \quad (2.22)$$

Le terme de l'interaction spin-orbit $-\left(\frac{v'}{4M^2c^2} \right) (k+1)P$ doit être ajouté à l'équation (2.21) .

La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (2.23)$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (2.24)$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice . Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (2.10) est $g^2 + f^2$.

2.3.3.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Pour déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et atome, on utilise ; la valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes et la valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et \dot{U}_l à limite de la sphère ($r = R_\alpha$)

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (2.25)$$

Où Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde et k_n est vecteur du α

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (2.26)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (2.27)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire et la condition de normalisation suivant

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l] = 1 \quad (2.28)$$

On obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot \alpha_l(k_n) \quad (2.29)$$

$$\alpha_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \quad (2.30)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (2.31)$$

$$b_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \quad (2.32)$$

2.4 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie en particulier les états de semi-cœur. De nombreuses propositions ont été faites par T.Takeda et J Kubler [11], L. Smrcka [12],

J. Petru et L. Smrcka [13] et D.J. Shaughnessy et all. [14]. Dernièrement, Singh [15] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (2.33)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

2.5 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés semi-cœur, qui sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur, participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre le traitement le plus cohérent possible, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [16], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions :

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} [A_{lm}^{LO}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO}\dot{U}_l(r, E) + C_{lm}^{LO}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.34)$$

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle elle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

2.6 La méthode APW+lo

La méthode APW+lo combine les deux bases APW et LAPW+lo, c'est une méthode proposée par Sjustedt et al. [17], Et correspondant à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celle de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Une base APW+lo est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

-Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.35)$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$= \begin{cases} \varnothing_{lm}^{LO}(r) & r < R_{\alpha} \\ [A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) +] Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.36)$$

Les coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur nulle à la limite de la sphère muffin-tin. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit $R_{min} \times k_{max}$.

2.7 Description et utilisations du code WIEN2k

Wien2k est un code de calcul développé par Blaha Schwartz et Luitz [18,19] de l'institut de chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (WIEN93, WIEN95, et WIEN97 ...WIEN2016 ...etc). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs

auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

2.7.1. Insérer les paramètres importants : Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé `case.struct` (signification : nom de matériau. `struct`) par des paramètres atomiques suivants :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a , b et c en Bohr ou Å)
- Les angles (α , β et γ) .
- Les rayons de muffin-tin (R_{mt}) , donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) .

2.7.2. Initialisation: Après avoir généré ce fichier `case.struct`, on effectue l'initialisation par la commande `init-lapw` pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants [20] :

- **NN :** C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi, il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé **cas.output nn**.

- **SGROUP :** Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier **cas.struct**, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé **cas.struct-sgroup** .

- **SYMMETRY :** est un programme qui énumère les opérations de symétrie du group spatial et les enregistre dans le fichier dénommé **case.struct-st**, ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomique et met en évidence les nombres quantiques (l , m) pour les harmonique sphériques matérialisé en fichier **case.in2-st**.

- **LSTART :** Ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densité atomiques utilisées ensuite par **DSTART**, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et ou on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (**cut-off**) qui sépare les états du cœur de ceux de valence , habituellement pris en Rydberg (Ry) .

- **KGEM** : génère une K-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute 1^{ère} Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier case.klist .

- **DSTART** : Ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou self-consistent) par la superposition des densité atomiques générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier case.clmsum, mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, DSTART doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers case.clmup (dn).

2.7.3. Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF (Self Consistent Field) est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande utilisée est **runsp-lapw**. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{XC} et où il utilise la densité d'électrons totale comme input.

- **ORB** : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.

- **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.

- **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densité d'électron de valence constituées de densité d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

- **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères MT, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.

- **MIXER** : Calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densité d'électrons du cœur , des états semi-cœurs et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante .

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2K sont illustrées sur l'organigramme de la Figure -2.1 ci-dessous.

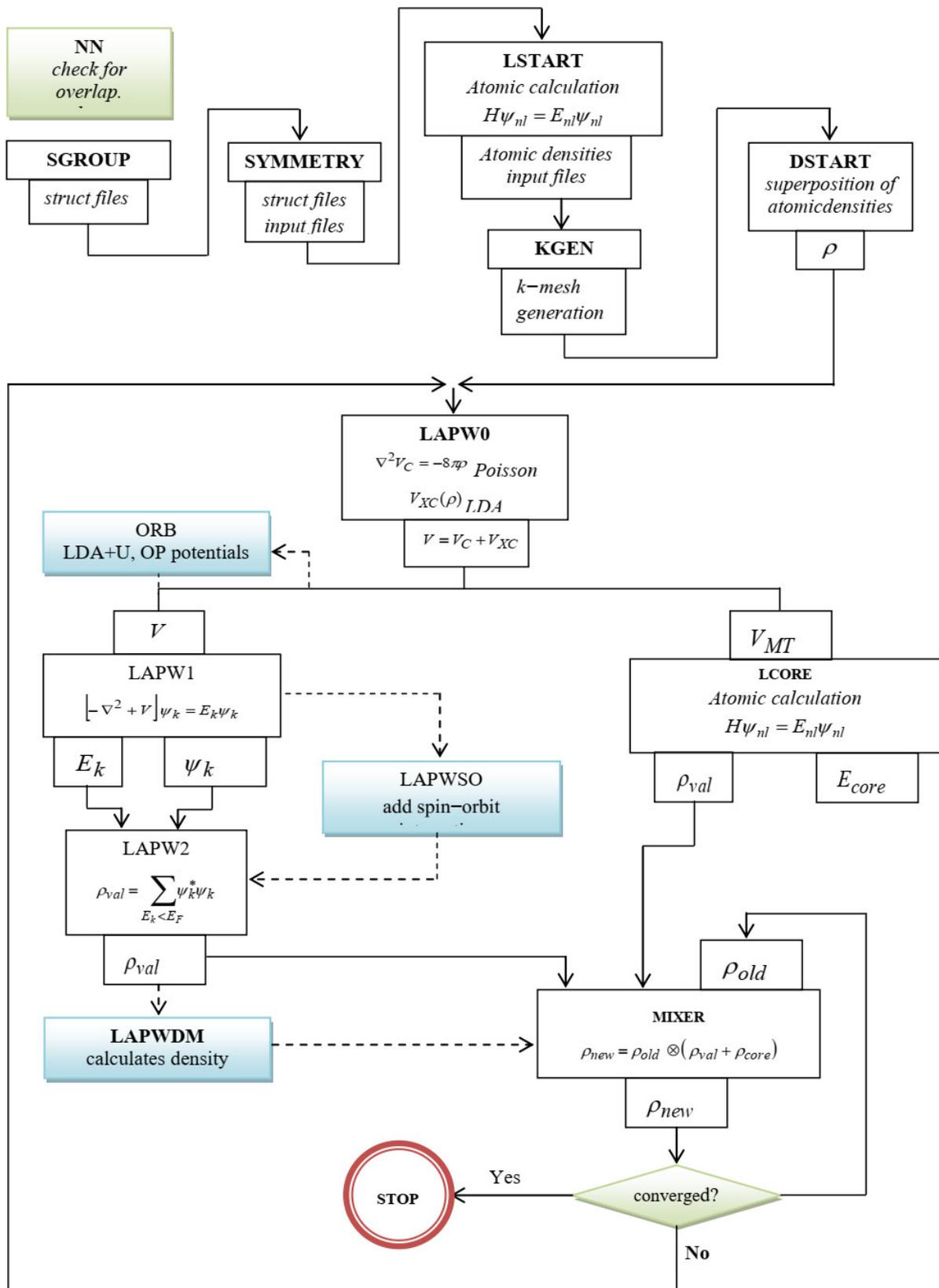
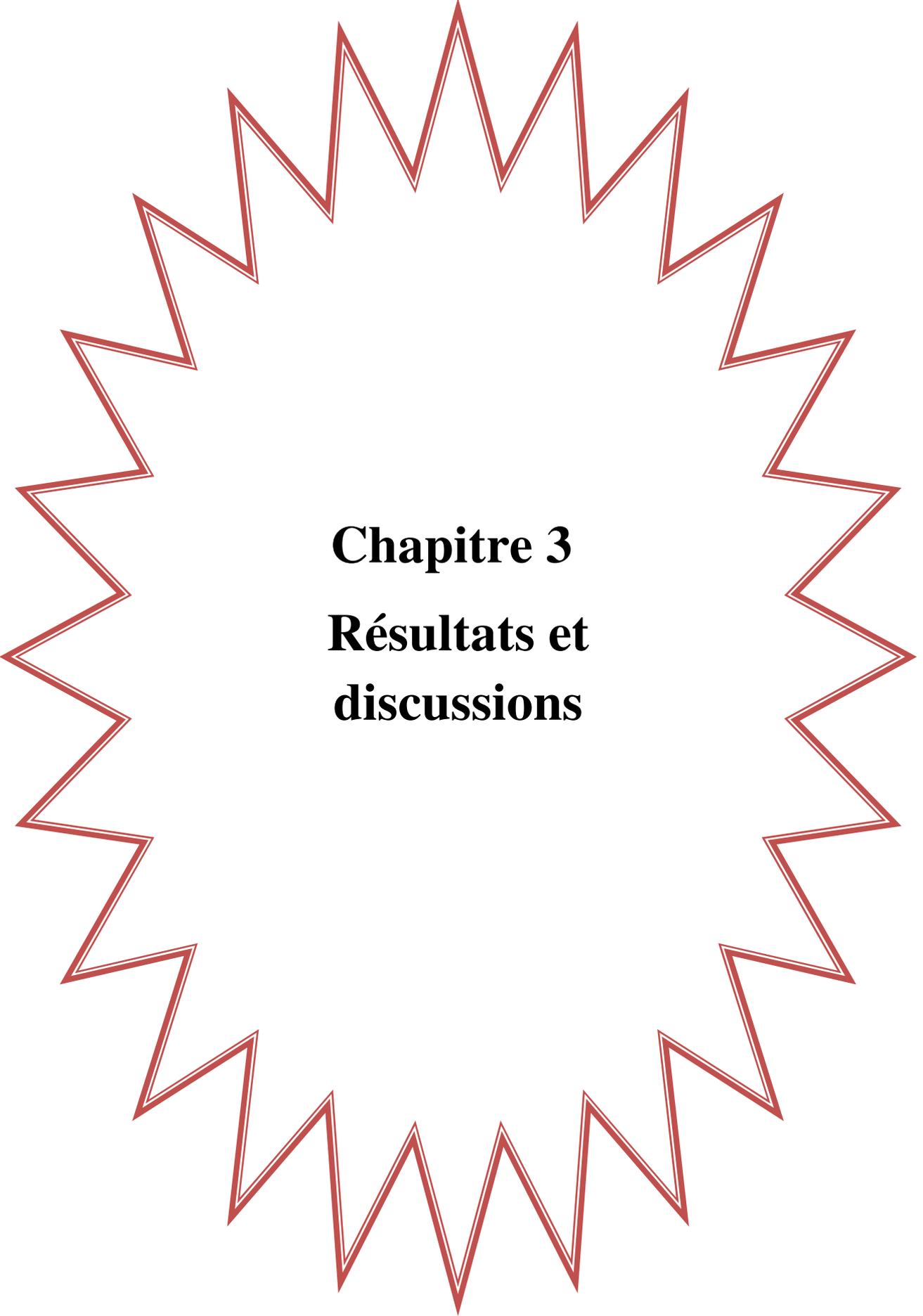


Figure 2.2: L'organigramme des programmes dans le code Wien2k [20]

Référence

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [2] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [3] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)
- [4] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (199)
- [5] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [6] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B9, 2971 (1976).
- [7] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [8] T. Takeda, J. Phys. F9, 815 (1979).
- [9] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [10] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [11] T. Takeda et J. Kubler, J. Phys F5, 661 (1979).
- [12] L. Smrcka, J. Phys. B34, 694 (1984).
- [13] J. Petru et L. Smrcka, J. Phys. B35, 62 (1985).
- [14] D.J. Shaughnessy, R.G. Evans and M.I. Derby, J. Phys F14, 1671 (1987).
- [15] Singh, Phys. Rev. B43, 6388 (1991).
- [16] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [17] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [18] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [19] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).



Chapitre 3
Résultats et
discussions

3.1. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs des propriétés structurales, élastique, électronique et thermodynamique du composé GeNCa_3MnB sont effectués à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet autocohérente (FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2-3]. les l'approximation gardien du généralise GGA-PBE[4], GGA-PBEsol [5] et de la densité de spin local LSDA [6.7] ont été utilisées pour la correction de corrélation d'échange. Dans cette méthode, l'espace de la cellule unitaire est divisé en sphères de muffin-tin (MT) non chevauchantes séparées par une région interstitielle. Les fonctions de base sont développées en fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur de la sphère muffin-tin et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les rayons des sphères des muffins sont prises égales à 2.50, 2.47 et 2.47a.u pour Ge, N and Ca respectivement. La convergence de l'ensemble de base a été contrôlée par un paramètre de coupure $(R_{\text{mt}}) \times (K_{\text{max}}) = 8$ où R_{mt} est le plus petit des rayons de la sphère MT et K_{max} est le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans le développement de l'onde plane. L'amplitude du plus grand vecteur dans le développement de Fourier de la densité de charge (G_{max}) a été fixé **12**. L'énergie de coupure, qui définit la séparation des états de valence et de cœur, a été choisie comme -6 Ry avec critère de convergence de l'énergie de 10^{-5} Ry. Dans ces calculs, nous avons négligé l'effet du couplage spin-orbite. Pour le calcul des propriété structurales nous avons utilise nombre de points $k=3000$ correspondant à $15 \times 15 \times 15$ de point irréductibles dans la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque et 5000 points k correspondant à $17 \times 17 \times 17$ de point irréductibles pour le calcul des propriété électronique.

3.2. Structure cristalline de GeNCa_3

Le composé antipérovskite GeNCa_3 cristallise dans la structure antipérovskite cubique simple (groupe d'espace pm3m, numéro 221) décrit par $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille élémentaire dans cette structure contient une seul molécule. Dans cette structure, les trois atomes Ca occupent les milieux des faces du cube (0.5, 0.5, 0), (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5), l'atome de l'azote N est positionné au centre (0.5, 0.5, 0.5) et l'atome Ge occupe les sommets (0, 0, 0). Cette structure est illustrée dans **la figure 3.1**

Tableau. 3.1–Positions Wyckoff des atomes de la structures du composé GeNCa_3 et les paramètres utilisés dans les calculs

Atome	site Wyckoff	x	y	z	R_{MT} (u.a)	Paramètre de maille (Å)	Groupe d'espace	l_{max}	K_{max}	$R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$
Ca	3a	1/2	1/2	0	2.47	4,7573	Pm-3m (221)	10	12	8
Ge	1b	0	0	0	2.50					
N	1c	1/2	1/2	1/2	2.47					

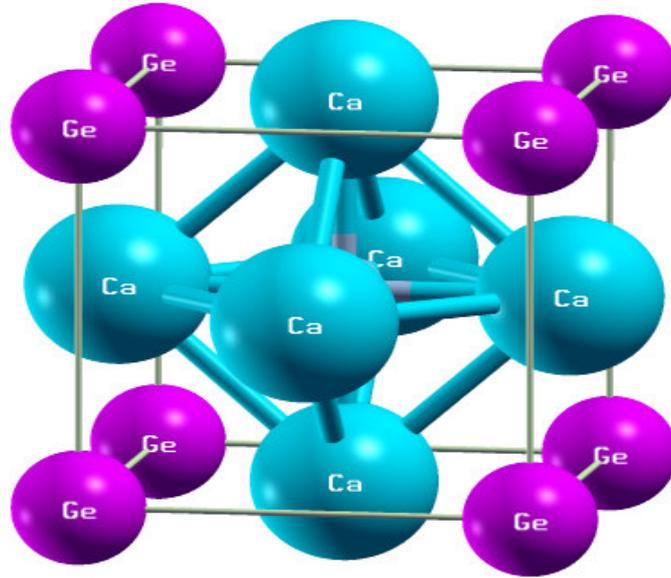


Figure 3.1 : Structure cristalline du composé GeNCa_3

3.3. Résultats et discussions

3.3.1. Propriétés structurales

L'obtention des propriétés physiques n'est possible qu'après la détermination des propriétés structurales d'un matériau .

L'optimisation du volume en fonction de l'énergie totale du cristal est réalisée en utilisant la constante de réseau expérimentale pour GeNCa_3 et est illustrée dans la figure 3.2. L'énergie totale en fonction du volume est utilisée pour la détermination de la constante de réseau théorique et du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Avec cette procédure, la constante de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée de pression sont calculés en ajustant l'énergie totale à l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par :

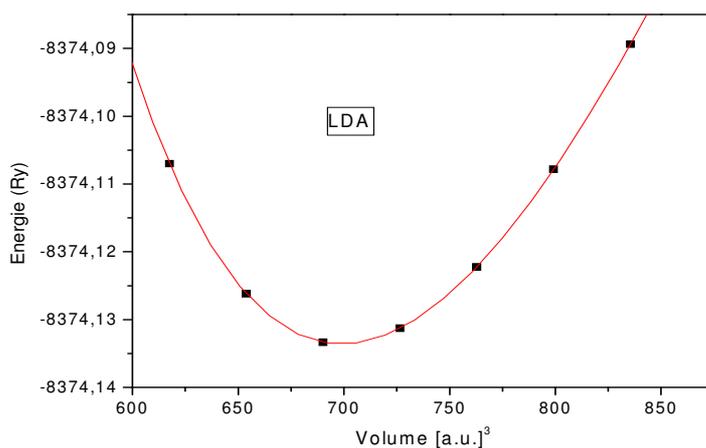
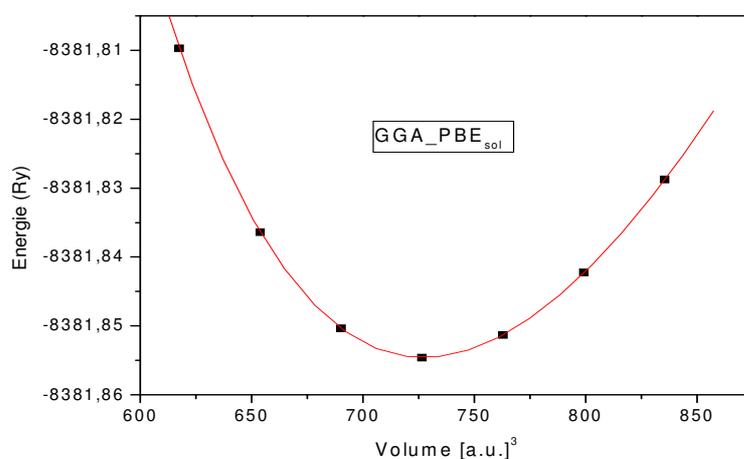
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.1)$$

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3.2)$$

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (3.3)$$

où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. la figure 3.1 montre les courbe de variation de l'énergie totales en fonction de volume calculées par les trois approximations GGa-PBE, GGa-PBEsol et LDA.

Les resultats obtenus du paramètres de réseau (a), le module de compression B et sa dérivée première par rapport à la pression B' sont données dans le tableau 3.2. Les résultats sont comparés à d'autres valeurs théoriques et données expérimentales.



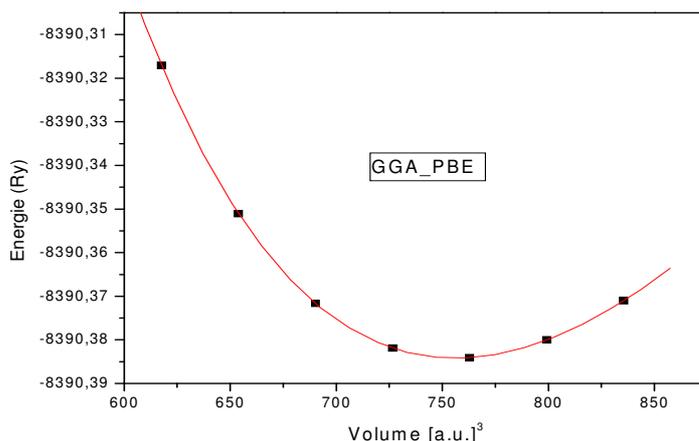


Figure 3.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de **GeNCa₃** calculée par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol

Le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 est égale à 4.8209 et 4.7589 et 4.6962 Å calculé avec l'approximation GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA respectivement. On constate que le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 obtenu avec GGA-PBEsol est en bon accord aux données expérimentales [9] et des calculs théoriques obtenus avec GGA-WC [10]. D'autre côté, le paramètre de réseau obtenu avec GGA-PBE est bon accord les calculs théoriques trouvés avec GGA-PBE [10]. On peut conclure aussi que le paramètre calculé avec LDA et compatible avec calcul théorique obtenus avec LDA [10,12]. D'autre part nos résultats obtenus avec GGA-PBE et LDA sont supérieur et inférieur aux données expérimentales [9] respectivement.

Le module de masse (B) est une mesure de la rigidité cristalline, ainsi une valeur élevée de B indique une rigidité cristalline élevée. Les valeurs de B trouvée de GeNCa₃ par GGA-PBE est plus proche à celle trouvée dans la littérature. Tandis que GGA-PBEsol et LDA donnent des valeurs supérieures aux travaux théoriques [10,11,12]. De plus, la valeur calculée de la dérivée de B par rapport à la pression B' se trouve légèrement supérieures aux travaux théoriques antérieurs. A noter qu'aucun résultat expérimental pour le composé GeNCa₃ n'est disponible pour la comparaison avec le calcul actuel.

Tableau 3.1 : Constantes de réseau (a , en Å), modules de compressibilité (B_0 , en GPa) et la dérivée modules de compressibilité (B')

	Présent travail			Autres travaux			
GeNCa ₃	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA	LDA	GGA-WC	GGA-PBE	EXP
a	4.8209	4.7589	4.6962	4.6930 ^c	4.7634 ^b	4.8255 ^b 4.7870 ^c 4.807 ^d	4,7573 ^a
B	55.0662	60.0356	66.5278	68 ^c	59.8145 ^b	53.5782 ^b 58.00 ^c 56.324 ^d	
B'	4.1457	4.2120	4.2286	3.834 ^c		3.99 ^c	

a [9] b[10] c[11] d[12]

3.3.2. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide reflètent principalement les interactions interatomiques et sont également utiles pour comprendre diverses propriétés de l'état solide à l'état d'équilibre telles que la stabilité structurale, la nature de la liaison, la réponse élastique aux contraintes externes, etc. Un matériau à symétrie cubique a trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} . A cause de la symétrie cristalline, $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{13}$ et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. Les constants élastiques calculés sont présentés dans le tableau 3. Pour la stabilité mécanique, selon les conditions de Born-Huang, un système cubique doit satisfaire aux critères suivants [13] :

$$\left. \begin{array}{l} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} > B > C_{12} \end{array} \right\} \quad (3.4)$$

Toutes les constantes élastiques de GeNCa_3 satisfont aux critères de stabilité mécanique. Cela indique que GeNCa_3 est mécaniquement stable.

Pour calculer le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G) (par la méthode Voigt-Reuss-Hill (VRH)), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) les équations suivantes ont été utilisées [14 – 16] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (3.5)$$

$$G = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5}. \quad (3.6)$$

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad (3.7)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad (3.8)$$

Une valeur plus élevée de B par rapport à G (tableau 3) indique que la stabilité mécanique sera dominée par le module de cisaillement. Le module de Young, qui est le rapport entre la contrainte de traction et la déformation, est la mesure de la résistance (rigidité) d'un solide élastique à un changement de sa longueur [17, 18] et fournit une mesure de la résistance aux chocs thermiques. Le tableau 3.3 montre que les valeurs calculées des paramètres élastiques sont plus proches aux estimations théoriques précédentes, sauf pour le module de Young. Le rapport de Pugh (G/B) [19 – 21] est un indicateur efficace de la nature fragile/ductile d'un matériau. Un matériau avec une valeur G/B supérieure à 0,50 est fragile, sinon il serait ductile. Dans le cas de GeNCa_3 , $G/B = 1.193$, ce qui signifie qu'il devrait être de nature fragile. La pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) est un autre indicateur de la nature fragile/ductile d'un composé, où un composé à pression de Cauchy positive est ductile et à pression de Cauchy négative est fragile [22]. Notre valeur calculée de la pression de Cauchy de GeNCa_3 est négative, ce qui suggère que le composé considéré devrait être de nature fragile. Un autre indicateur de seuil fragile/ ductile est le rapport de Poisson σ . Une valeur de $\sigma > 0.33$ indique que le matériau est ductile, autrement le matériau serait fragile [23]. La valeur de $\sigma = 0,25$ est la limite inférieure pour le solide à force centrale [24]. À partir de la valeur du coefficient de Poisson du tableau 3, nous prédisons que les forces interatomiques de GeNCa_3 sont de nature centrale. Le rapport de Poisson est également un indicateur de la liaison covalente et ionique dans un composé. Pour les matériaux covalents, $\sigma = 0,10$, alors que pour les matériaux ioniques la valeur de σ est typiquement de 0,25 [25]. Le rapport de Poisson calculé de GeNCa_3 est de 0,2. Cela implique que la contribution ionique domine dans GeNCa_3 .

Il est bien connu qu'un certain nombre de propriétés physiques telles que le comportement des microfissures dans les céramiques, la propagation des fissures, le développement de déformations plastiques dans les cristaux, etc. sont liées aux propriétés élastiques anisotropes d'un cristal. Par exemple, les facteurs d'anisotropie de cisaillement sont la mesure du degré d'anisotropie de la force de liaison pour des atomes situés dans différents plans. Une bonne élucidation de ces propriétés a des implications importantes en physique des cristaux ainsi qu'en sciences appliquées de l'ingénierie. Les indices anisotropes expliquent la dépendance directionnelle des propriétés élastiques d'un cristal. Afin de comprendre ces propriétés et de trouver des mécanismes pour améliorer leur durabilité, des applications sous différents environnements externes, il est important de calculer en détail les facteurs d'anisotropie élastique de GeNCa_3 .

Le facteur d'anisotropie de cisaillement pour un cristal cubique peut être quantifié par le facteur [26, 27] :

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11}-c_{12}}. \quad (3.9)$$

Les valeurs calculées de ce facteur d'anisotropes (A) est répertorié dans le tableau 4. Pour un cristal isotrope $A = 1$, tandis que toute autre valeur est une mesure du degré d'anisotropie possédée par le cristal. La valeur de A montre que GeNCa₃ est anisotrope.

$$\frac{1}{v_m^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right). \quad (3.10)$$

La vitesse transversale est obtenue à partir de,

$$v_t = \left[\frac{G_H}{\rho} \right]^{1/2}. \quad (3.11)$$

où, ρ est la densité du matériau. La vitesse de l'onde longitudinale, v_l , est calculée à partir de,

$$v_l = \left[\frac{3B + G_H}{3\rho} \right]^{1/2}. \quad (3.12)$$

La température de Debye, θ_D , est évaluée à partir de [31] :

$$\theta = \frac{h}{k} \left[\frac{3nNA\rho}{4\pi M} \right]^{1/3} V_m. \quad (3.13)$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, V_0 est le volume de la maille élémentaire et n définit le nombre d'atomes dans la maille élémentaire.

La température de Debye calculée θ_D pour GeNCa₃ ainsi que les vitesses du son v_l , v_t et la vitesse moyenne v_a sont répertoriées dans le tableau 3.4 avec des valeurs théoriques précédentes disponibles [10].

La température de Debye est un paramètre dynamique et thermique fondamental du réseau. Un grand nombre de propriétés thermophysiques d'un solide telle que la conductivité thermique, les vibrations du réseau, la liaison interatomique, la température de fusion, le coefficient de dilatation thermique et la chaleur spécifique peuvent être estimés à partir de la température de Debye. L'énergie de formation de lacunes, la constante de couplage électron-phonon et la température de transition supraconductrice des supraconducteurs sont liées à la température de Debye. Un composé avec une température de Debye plus élevée a une température de fusion plus élevée, une plus grande dureté et une force de liaison interatomique plus forte. En utilisant les modules élastiques estimés, les vitesses du son peuvent être déterminées à partir des équations suivantes [28 – 30]. La vitesse moyenne du son peut être déterminée à partir des vitesses du son transversale et longitudinale (respectivement v_t et v_l), comme suit,

A partir de ces équations, nous pouvons dire qu'un composé avec une valeur de faible densité et de grandes constantes élastiques a de grandes vitesses du son. Les vitesses du son calculées dans différentes directions de GeNCa_3 sont présentées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.3 : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement ($G=C_{44}$, en GPa), module de young E , (GPa), rapport de poisson σ et facteur d'anisotropie de Zener (A), rapport de Pugh B/G

GeNCa_3	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	B	G	E	σ	B/G
GGA-PBE	94.342	35.597	46.244	1.574	55.179	46.244	93.800	0.216	1.193
[a]	102.00	36.00	43.00	1.30	58.00	66.00	143.00	/	/
[b]	109.437	29.768	40.956	1.028	56.324	40.504	98.016	0.209	1.390
GGA-PBE sol	105.957	37.257	43.077	1.254	60.157	43.077	96.905	0.231	1.396
LDA	120.434	39.912	45.234	1.123	66.752	45.234	106.550	0.233	1.475
[a]	119.00	39.00	45.00	1.13	66.00	70.00	155.00		

^a [11] ^b [12]

Tableau 3.4: vitesse longitudinale (v_l , en ms^{-1}), vitesse transversale (v_t , en ms^{-1}), vitesse moyenne (v_m , en ms^{-1}) et température de Debye

GeNCa ₃	V_L	V_t	V_m	θ_D
GGA-PBE	5895.66	3545.72	3921.53	414.123
[a]	5708.00	3704.00		
GGA-PBEsol	5943.89	3513.26	3892.09	416.37
LDA	6122.06	3607.8	3997.93	433.403
[a]	5987	3686		

a [11]

3.3.3 Propriétés électroniques

La figure 3.3 montre la structure de bande calculée le long de points de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour GeNCa₃. On note un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction autour du niveau de Fermi. A partir de cette remarque, on peut conclure que ce composé est de nature métallique ce qui est compatible avec nos résultats de la densité d'états illustrés dans la figure 3.4.

À partir de la figure 3, des densités d'états totale et partielle pour GeNCa₃, il est facile d'élucider la structure de bande et déterminer les différentes contributions des états électroniques à la structure de bandes. On peut clairement constater une forte hybridation entre les états p de l'atome N et les états s, p de l'atome Ca au dessous de niveau de Fermi entre 0 et -2.6 eV. D'autre part un pic intense est observé près de niveau de Fermi situé à -1.6 eV résultant principalement des états Ca p et partiellement des états N p. on peut aussi voir un pic situé à -6.95 eV partiellement due des états N p avec un faible contribution des états Ca p. Cependant, un faible mélange peut être observé entre les états Ge d et Ca p en le bas de la bande de conduction entre 0 et 2eV. D'autre part, on constate que le haut de la bande de valence est dominé par les états N p et une faible mixture des états Ge p, Ge d, Ca s et Ca p.

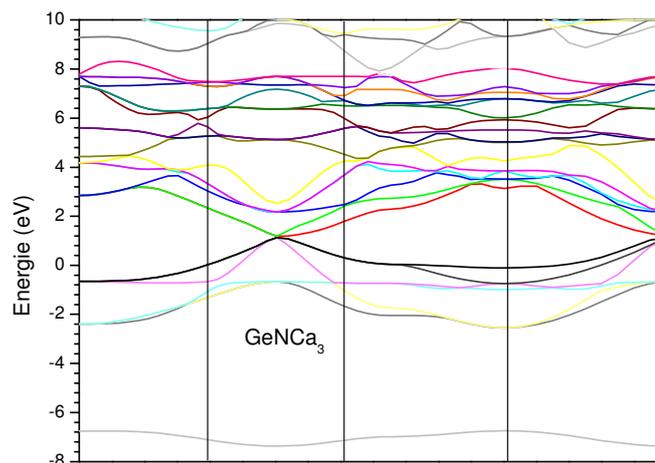


Figure 3.3. la structure de Bande de GeNCa₃

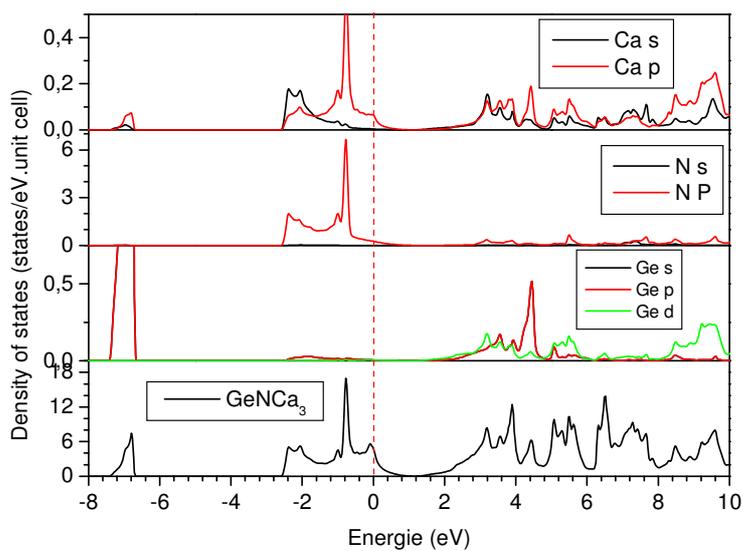


Figure 3.4 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de GeNCa₃

3.3.4 Propriétés thermodynamique

3.3.4.1 La chaleur spécifique

L'étude de la capacité thermique à volume constant C_V d'une substance est courante et utile en physique de la matière condensée [32,33], car elle peut fournir des informations essentielles pour ses propriétés vibrationnelles et de nombreuses autres applications. Alors, Nous avons calculé les propriétés thermiques avec le modèle Quasi-harmonique de Debye dans l'intervalle 0 K à 700 K. Cependant, nos résultats trouvés pour la variation de la capacité calorifique sont présentés dans la figure 3.5 où on peut voir que la capacité thermique augmente rapidement à basse température entre 0 et 300 K. Ceci est dû à l'approximation anharmonique selon laquelle C_V est ajusté par l'équation

$$C_V \sim 9N_A K_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (3.14)$$

A températures élevées, C_V augmente très lentement, et tend vers la limite classique de Dulong et Petit [34.] où l'effet anharmonique sur C_V est supprimé.

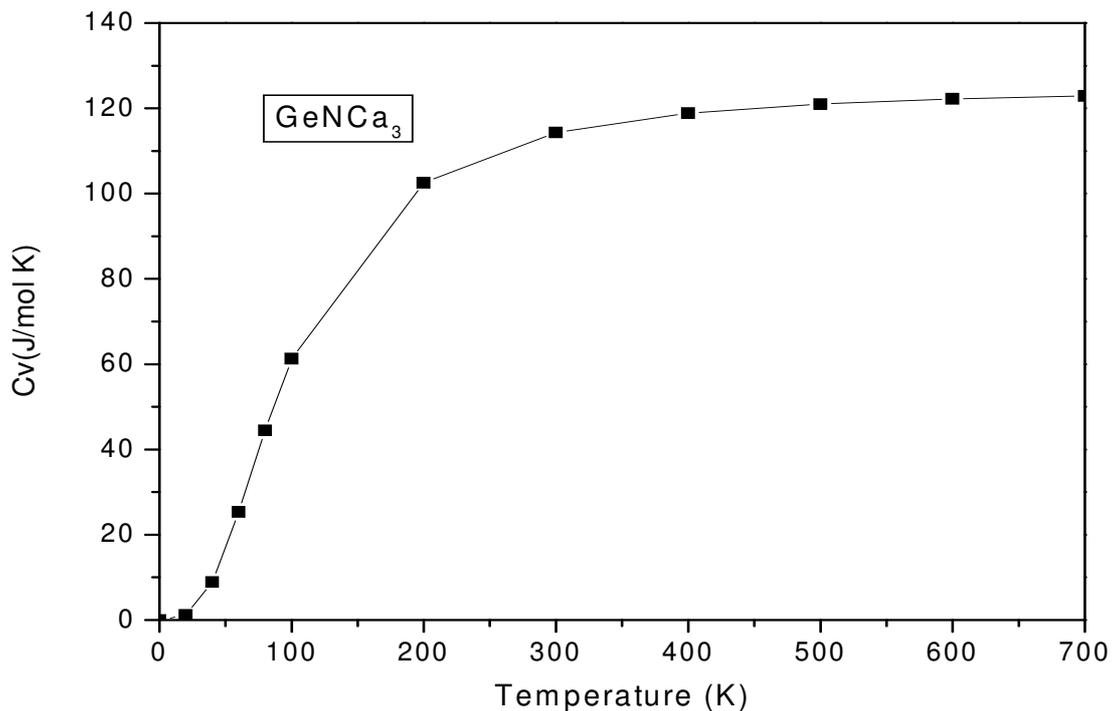


Figure 3. 5. Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, pour $P = 0$.

3.3.4.1 Le coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique α est la tendance de la matière à changer de volume en réponse à un changement de température et été utilisé pour prédire les propriétés anharmoniques des vibrations des atomes dans les solides. La figure 3. 6 montres la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température entre 0 et 700 K. D'après cette figure on note que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement avec l'augmentation de la température entre 0 et 300 K et on constate également qu'à température plus élevée l'augmentation devient considérablement plus petite et α tend vers une lente augmentation linéaire.

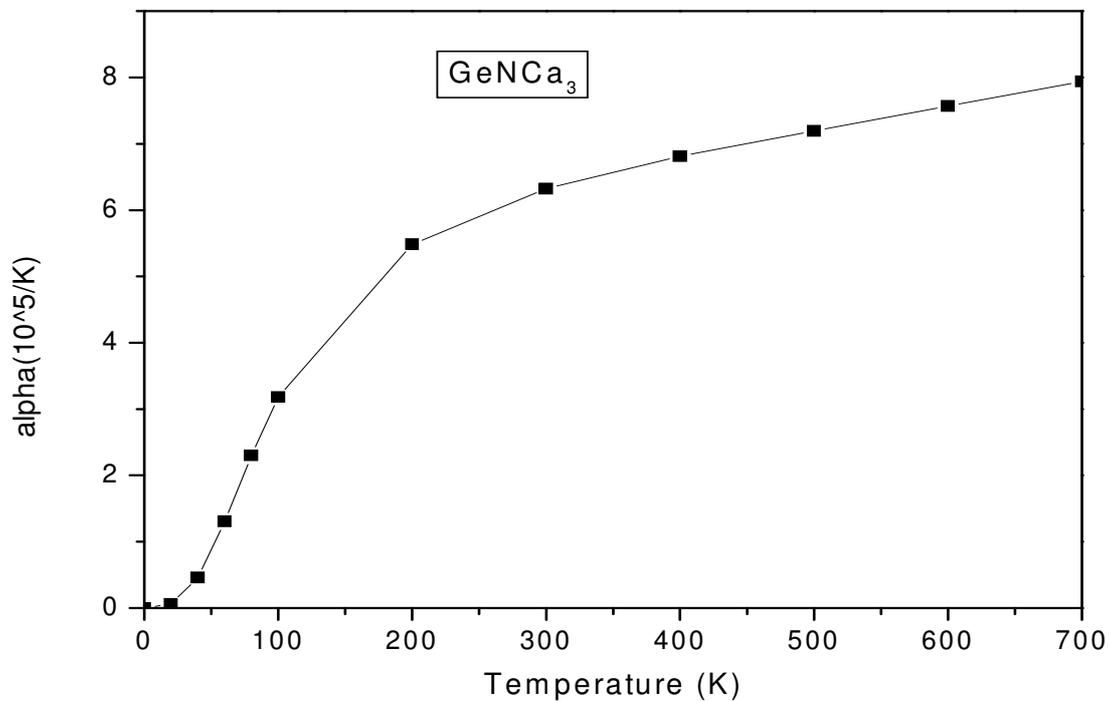


Figure 3. 6. Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, entre 0 et 700 K, à $P = 0$ GPa.

3.3.4.3 Paramètres de Gruneisen

La figure 7 montre le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température à pressions nulle. A $T=0$ K, la valeur de γ est de 1.974, a basse température, la valeur reste de γ constante, et à mesure que la température augmente, elle commence à augmenter linéairement avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 2.88 à $T=700$ K.

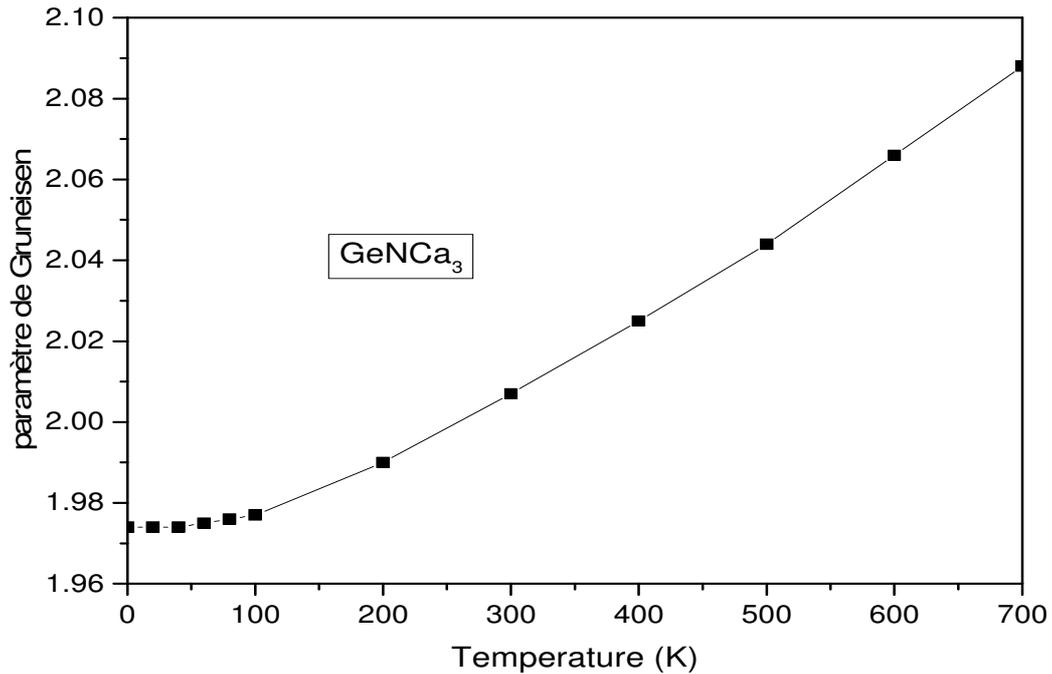


Figure 3. 7. Variations du paramètre de Gruneisen (γ) en fonction de la température, à $P = 0$.

3.3.4.4 La température de Debye

La température de Debye (θ_D) est une grandeur très importante dans le modèle quasi-harmonique de Debye, qui est liée à de nombreuses propriétés telles que les constantes élastiques, la dilatation thermique, la température de fusion et la chaleur spécifique. La température de Debye à zéro Kelvin et zéro Pascal est de 408.75 K, ce qui est proche de la valeur de 414.123 K obtenue à l'aide des constantes élastiques. L'effet de la température sur la température de Debye est illustré sur la figure 3.8 entre 0 et 700 K, qui montre que (θ_D) diminue lorsque la température augmente. La figure 3.8 illustre la variation de la température de Debye en fonction de la température entre 0 et 700 K. On peut constater aussi que la température de Debye est presque constante dans l'intervalle de 0 à 100 K, puis diminue linéairement avec l'augmentation de la température et atteint une valeur minimale de 376.48 K à $T = 700$ K.

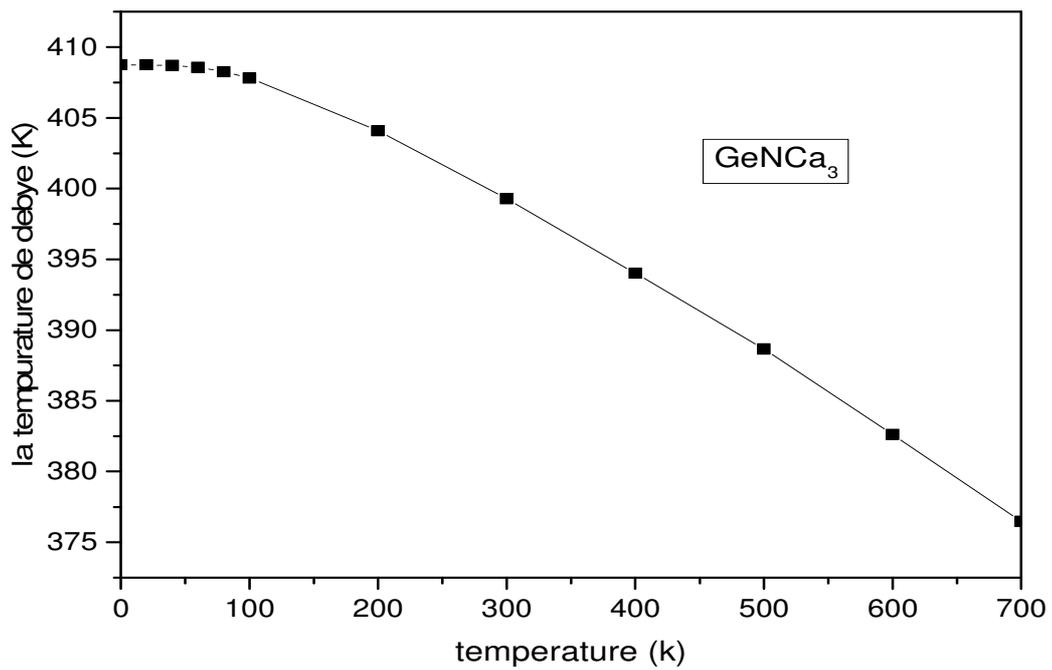


Figure 3. 8: Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à $P = 0$.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit`at Wien, Austria, 2001)
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [5] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [6] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [7] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [8] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947)
- [9] M.Y. Chern, D.A. Venno, F.J. Disalvo, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415.
- [10] SAMAD IQBAL,¹ G. MURTAZA,^{2,5} R. KHENATA,^{3,6} ASIF MAHMOOD,⁴ ABDULLAH YAR,¹ M. MUZAMMIL,² and MATIULLAH KHAN Journal of ELECTRONIC MATERIALS DOI: 10.1007/s11664-016-4563-9
- [11] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Y. Medkour Solid State Communications 149 (2009) 619_624
- [12] Ahmet İyigör, Selgin AlSakarya University Journal of Science 23(4), 700-706, 2019
- [13] F. Mouhat and F. Coudert, Phys. Rev. B 90 (2014)224104.
- [14] M. Jamala, S. J. Asadabadi, I. Ahmad, H.A. R. Aliabad, Computational Materials Science 95(2014) 592.
- [15] A. Gueddouh, B. Bentria, I. Lefkaier, J. Magn. Magn. Mater. 406 (2016) 192.
- [16] M. Mattesini, R. Ahuja, B. Johansson, Phys. Rev. B 68 (2003) 184108.
- [17] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Eighth Ed., John Wiley & Sons Inc., 2005.
- [18] A. Yildirim, H. Koc, E. Deligoz, Chin. Phys. B 21 (2012) 037101.
- [19] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 43.
- [20] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Physica B 405 (2010) 4615.
- [21] Z. Yang, D. Shi, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, T. Li, Journal of Solid State Chemistry 183(2010) 136.
- [22] W. Feng, S. Cui, Can. J. Phys. 92: 1652 dx.doi.org/10.1139/cjp-2013-0746 (2014).
- [23] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, T. Rouxel, Nature Materials 10 (2011) 823.

- [24] M. H. Ledbetter in *Materials at Low Temperatures*, Eds. R. P. Reed and A. F. Clark, American Society for Metals 1983.
- [25] A. Simunek, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 172108.
- [26] X. P. Gao, Y. H. Jiang, R. Zhou, J. Feng, *J. Alloys Comp.* 587 (2014) 819.
- [27] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891.
- [28] M. A. Ali, M.A. Hadi, M. M. Hossain, S. H. Naqib, A. K. M. A. Islam, *Phys. Status Solidi(b)* DOI: 10.1002/pssb.201700010 (2017).
- [29] M. A. Hadi, M. S. Ali, S. H. Naqib, A. K. M. A. Islam, *Chin. Phys. B* 26 (2017) 037103.
- [30] M. A. Hadi, M. T. Nasir, M. Roknuzzaman, M. A. Rayhan, S. H. Naqib, A. K. M. A. Islam, *Phys. Status Solidi (b)* 253 (2016) 202
- [31] M. A. Hadi, M. Roknuzzaman, A. Chroneos, S. H. Naqib, A. K. M. A. Islam, V. Vovk, K. Ostrikov, *Comp. Mat. Sci.* 137 (2017) 318.
- [32] P. Debye, The theory of specific warmth, *Ann. Phys (Berlin)* 39 (1912), pp. 789–839.
- [33] T.M. Bhat and D.C. Gupta, Magneto-electronic, thermal, and thermoelectric properties of some Co-based quaternary alloys, *J. Phys. Chem. Solids* 112 (2018), pp. 190–199.
- [34] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

Conclusion générale

Conclusion

En utilisant l'approche FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, dans l'approximation de la densité locale et la généralisation approximation du gradient généralisé, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques de composés GeNCa_3 . Voici un résumé de nos résultats :

- i. Le paramètre structural calculé à pression nulle est en accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles.
- ii. Un calcul numérique des premiers principes des constantes élastiques a été utilisé pour calculer C_{11} ; C_{12} et C_{44} pour le composés GeNCa_3 . Ceci nous a permis de calculer la valeur du module de compressibilité et qui s'avère en bon accord avec la valeur obtenue par l'équation d'état de Murnaghan. Nous avons également calculé le cisaillement et le module et le module de Young pour GeNCa_3 .
- iii. La valeur du rapport B/G pour le composé GeNCa_3 est plus faible que la valeur critique séparant le comportement fragile et ductile, par conséquent, ce composé est fragile.
- iv. Nous avons calculé la vitesse du son et la température de Debye pour le composé GeNCa_3 .
- v. Les calculs de la structure électronique ont montré que le composé GeNCa_3 est un conducteur.
- vi. L'analyse de la DOS révèle que la liaison chimique dans le composé GeNCa_3 peut être ioniques covalents et en partie métalliques.

résumé

Dans ce travail nous avons calculé les propriétés structurales élastique et électronique de l'antipérovskite GeNCa_3 avec la méthode des ondes planes augmentés linéarisées (LAPW) implémentée dans le code Wien2k et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec l'approximation GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA pour calculer les propriétés structurales. Les résultats trouvés du paramètre de réseau avec GGA-PBE sont en bon accord à la valeur expérimentale et à d'autres calculs théoriques. Par conséquent, les approximations GGA-PBE et LDA sont mise en œuvre pour calculer les propriétés élastiques telles que les constantes élastique, le module de compressibilité, le rapport de poisson, le rapport de Pugh et le module de Young. D'autre part, nous avons aussi calculé les vitesses longitudinale, transversale, moyenne et la température de debye. Nos résultats montrent que le matériau GeNCa_3 est fragile et élastiquement anisotrope. Concernant les propriétés électroniques les calculs montrent que le matériau étudié est de nature métallique.

Keywords: antiperovskites; mBJ; structural properties; elastic constants; density of states

Abstract

In this work we calculated the elastic and electronic structural properties of the Antiperovskite GeNCa_3 with the linearized augmented plane waves (LAPW) method implemented in the Wien2k code and based on the density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by mean of the GGA-PBE, GGA-PBEsol and LDA approximation to calculate the structural properties. The results found of the lattice parameter with GGA-PBE are in good agreement with the experimental value and other theoretical calculations. Therefore, the GGA-PBE and LDA approximations are used to calculate the elastic properties such as elastic constants, compressibility modulus, Poisson ratio, Pugh ratio and Young's modulus. On the other hand, we have also calculated the longitudinal, transverse, average velocities and the Debye temperature. Our results show that the GeNCa_3 material is brittle and elastically anisotropic. Concerning the electronic properties, the calculations show that the studied material is of metallic nature.

Keywords: antiperovskites; mBJ; structural properties; constant elastic; density of states.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بحساب الخصائص البنيوية، المرنة والإلكترونية للمركب Antiperovskite GeNCa_3 باستخدام طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية المطبقة في البرنامج wien2k واستنادًا إلى نظرية دالة الكثافة (DFT). يتم التعامل مع كمون التبادل والارتباط بتقريب GGA-PBE و GGA-PBEsol و LDA لحساب الخصائص البنيوية. تتوافق النتائج التي تم العثور عليها لمعامل الشبكة مع GGA-PBE بشكل جيد مع القيمة التجريبية والحسابات النظرية الأخرى. لذلك ، تم استعمال تقريب GGA-PBE و LDA لحساب الخصائص المرنة مثل الثوابت المرورية ومعامل الانضغاط ونسبة بواسون ونسبة Pugh ومعامل Young. من ناحية أخرى ، قمنا أيضًا بحساب السرعات الطولية والعرضية والمتوسط ودرجة حرارة Debye . تظهر نتائجنا أن المركب GeNCa_3 هش و خواصه المرورية لا متماثلة المناحي. أما فيما يتعلق بالخصائص الإلكترونية فقد بينت الحسابات أن المركب المدروس ذو طبيعة معدنية.

الكلمات المفتاحية: mBJ- الخصائص البنيوية- ثوابت المرورية- كثافة الحالات.