

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Zenati Halim

Etude de premier principes des propriétés physiques des
composés antiperovskite: cas des composés XNS_3 ($X=Sb, Bi$ et
As)

Sous la Direction de :

Dr. Souadkia Mourad

Juin 2022

إهداء

إلى كل من علمني ولو حرف

إلى روح أبي الزكية الطاهرة

إلى روح صديقي وأخي المرحوم فاضل زين الدين

إلى أمي الغالية

إلى زوجتي وبناتي سندس، أسماء، أميرة ورحمة

إلى كل من ساهم في هذا العمل المتواضع ولو بدعوة خير

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur

Dr. Mourad Souadkia

Maître de conférences à l'Université 08 Mai 1945 Guelma de

m'avoir encadré, orienté, aidé, et conseillé

ملخص :

في هذا العمل، نقدم دراسة أولية للمبادئ الأساسية للخصائص الهيكلية والاهتزازية والديناميكية الحرارية للمركبات $SbNSr_3$ و $BiNSr_3$ و $AsNSr_3$ التي تتبلور في نظام مكعبي بسيط من مضادات بيروفسكيت. تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة الاحتمال الكاذب مع الموجات المستوية (PP - PW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT ، يتم تقييم مصطلح التبادل وإمكانية الارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA). تمت دراسة أطيف الفونونات وكذلك كثافات حالات فونونات DOS. يتم أيضًا حساب وتقييم الكميات الديناميكية الحرارية (الانتروبيا ، السعة الحرارية ، الطاقة الحرة والطاقة الداخلية) بدلالة درجة الحرارة.

Résumé :

Dans ce travail nous présentons une étude de premier principes des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$ qui se cristallisent dans une structure antipérovskite cubique simple. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du pseudopotentiel avec les ondes planes ($PP - PW$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT , le terme du potentiel d'échange et de corrélation est évalué par l'approximation de gradient généralisée (GGA). Les spectres des phonons ainsi que les densités d'états des phonons DOS sont étudiés. Les grandeurs thermodynamiques (l'entropie, la capacité calorifique, l'énergie libre et l'énergie interne) sont aussi calculées et évaluées en fonction de la température.

Abstract

In this work we present a first principles study of the structural, vibrational and thermodynamic properties of the compounds SbNSr_3 , BiNSr_3 and AsNSr_3 which crystallize in an antiperovskite simple cubic structure. Our calculations are performed using the pseudopotential method with plane waves (PP - PW) in the context of the density functional theory DFT, the term of the exchange potential and correlation is evaluated by the generalized gradient approximation (GGA). The phonon spectra as well as the densities of states of the DOS phonons are evaluated. The thermodynamic quantities (entropy, heat capacity, free energy and internal energy) are also calculated and evaluated as a function of the temperature.

Table des Matières

Introduction	1
Références.....	3
I. Théorie de la dynamique du réseau cristallin	
I.1 Introduction	5
I.2 La dynamique du réseau et les constantes des forces	5
I.3 Modes normaux d'un réseau atomique unidimensionnel	8
I.4 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel diatomique.....	12
I.5 La réponse linéaire et la dynamique du réseau	14
I.6 Propriétés thermodynamiques	18
I.7 La densité de phonons	20
Références.....	21
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II .1 Introduction.....	23
II .2 Equation de Schrödinger.....	23
II .2 A L'approximation de Born- Oppenheimer.....	24
II .2 B L'approximation de Hartree.....	24
II .3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
II .3 A Les équations de Kohn-Sham	26
II .4 L'approximation de la densité locale (LDA)	27
II .5 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	27
II .6 Procédure de résolution des équations de Khon-Sham	28
Références.....	29
III. Ondes planes et pseudopotentiels	
III.1 Introduction.....	31
III.2 Choix de la base pour les fonctions d'onde	31
III.3 Les pseudopotentiels	32

III.3 1 Introduction	32
III.3 2 La construction de Philips-Kleinman	33
III.3 3 Pseudopotentiel à norme conservée	34
III.3 4 La norme conservée avec des ondes planes	36
III.3 5 Correction non linéaire de cœur	36
III.3 6 Transformation de Kleinman Bylander	37
Références.....	38

IV. Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	41
IV.2 Tests de convergence	41
IV.3 Détails de calculs	41
IV.4 Structure cristallographique	42
IV.5 Propriétés structurales	43
IV.6 Propriétés vibrationnelles	45
IV.7 Les propriétés thermodynamiques	50
Références.....	53

Conclusion générale.....	54
---------------------------------	-----------

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
4.1	Positions atomiques et space groupe des composés XNSr 3 (X= Sb, Bi, As)	43
4.2	Propriétés structurales des composés <i>SbNSr3</i> , <i>BiNSr3</i> et <i>AsNSr3</i>	44
4.3	Les fréquences des phonons calculées à pression zéro du composés étudiés dans les points de haute symétrie Γ (en cm^{-1})	50

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
1.1	Réseaux de Gravais unidimensionnel	8
1.2	Les conditions de Born-Von Karman pour une chaîne linéaire	9
1.3	Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins	11
1.4	Chaîne linéaire diatomique d'atome identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternés voisins	12
1.5	Les deux branches de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique	13
2.1	Diagramme de résolution s équations de Kohn-Sham	28
3.1	Pseudo fonctions d'ondes de valence et pseudo potentiel, et le rayon de coupure	33
4.1	Structure cristallin des composés $MNSr_3$ antipérovskite (M= Sb , Bi , As)	42
4.2	Le spectre des phonons calculés pour $PbNSr_3$ à pression $p = 0$ GPa	46
4.3	Le spectre des phonons calculés pour $BiNSr_3$ à pression $p = 0$ GPa	47
4.4	Le spectre des phonons calculés pour $AsNSr_3$ à pression $p = 0$ GPa	47
4.5	Densité d'état des phonons pour $PbNSr_3$ à pression $p = 0$ GPa	48
4.6	Densité d'état des phonons pour $BiNSr_3$ à pression $p = 0$ GPa	49
4.7	Densité d'état des phonons pour $AsNSr_3$ à pression $p = 0$ GPa	49
4.8	Chaleur spécifique C_v des composés $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$	51
4.9	Entropie S des composé $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$	51
4.10	Energie interne ΔE des composé $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$	52
4.11	Energie libre F des composé $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$	52

Introduction

Les pérovskites sont des minéraux découverts par Gustav Rose en 1938, ils ont le nom pérovskite en hommage au minéralogiste russe Count Lev Alekseyevich von Perovski [1]. L'antipérovskite aussi appelée pérovskite inverse a une structure cristalline similaire à la pérovskite qui est courante dans la nature sauf que les positions des constituants cationiques et anioniques sont inversées dans la structure de la cellule élémentaire [2].

Les progrès récents dans les nouveaux matériaux antipérovskites et leurs fonctionnalités exceptionnelles sont résumés, compris la conductivité super-ionique, la supraconductivité, la magnétorésistance géante, luminescence et conversion d'énergie électrochimique. En particulier, compte tenu de la faisabilité de la structure pérovskite, une stratégie universelle pour améliorer les performances ou générer de nouveaux phénomènes dans les antipérovskites est discutée du point de vue de la physique et la chimie du solide. Les antipérovskites devraient devenir une famille intéressante de matériaux fonctionnels [3]. Les antipérovskites à base d'azote A_3BN avec B représente les éléments de la colonne IV et V du tableau périodique ($B \equiv Sn, Ge, Pb; P, As, Sb$ et Bi) et A représente les alcalino-terreux Mg, Ca, Sr et Ba . Ces matériaux possèdent une grande variété de propriétés structurales et électroniques variant d'un matériau à autre selon la combinaison chimique utilisée [4-5], ses composants sont très utiles dans le domaine technologique à cause de ses natures semi-conducteurs [6].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et vibrationnelles de composés antipérovskites $XNSr_3$ ($X=Sb, Bi$ et As) en utilisant la méthode de pseudo-potential et les ondes planes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Abinit [7].

Les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés $XNSr_3$ ($X=Sb, Bi$ et As) ont été étudiées par Haddadi et al. [8], ils ont conclu que ces matériaux sont des semi-conducteurs de gap d'énergie 0.31 eV, 0.26 eV et 0.49 eV comparable avec l'expérimental 1.15 eV et 0.89 [9], respectivement. L'effet de la pression sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques sont étudiés par Hichour et

al.[6]. On peut conclure que, malgré l'importance de ces matériaux, il y a peu des études disponibles dans la littérature.

Ce travail est structuré comme suit :

Le premier chapitre nous donne un rappel sur la théorie vibrationnelle et les propriétés thermodynamiques. Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans le troisième chapitre la description de la méthode du pseudo potentiel et les ondes planes. Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations. Finalement d'une conclusion est déduite.

Références

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite>
- [2] M. Bilal, S. Jalali-Asadabadi, R. Ahmad and I. Ahmad. Review article, *Journal of Chemistry*, volume 2015, Article ID 495131, 11 pages (2015).
- [3] K. Ahmed, Etude ab-initio de l'effet de défaut lacunaire et substitutionnel sur la structure électronique de l'anti-pérovskite Ca_3BiP , thèse de doctorat, Université de Sidi Bel-Abbès (2021).
- [4] K. Haddadi, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 , thèse de doctorat, Université de Sétif (2013).
- [5] A. L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* 64 ,499 (1995)
- [6] M. Hichour, R. Khenata, D. Rached, M. Hachemaoui, A. Bouhemadou Ali. H. Reshak and F. Semari, *Physica B* 405 ,1894-1900 (2010)
- [7] www.abinit.org
- [8] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, F. Rahal, and S. Maabed, "Prediction study of the structural, elastic and electronic properties of ANSr_3 (A = As, Sb and Bi)," *Computational Materials Science*, vol. 46, no. 4, pp. 881–886 (2009).
- [9] F. Gabler, M. Kirchner, W. Schnelle et al., "(Sr_3N)E and (Ba_3N)E (E = Sb, Bi): synthesis, crystal structures, and physical properties," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 630, no. 13-14, pp. 2292–2298 (2004).

Chapitre 1

THÉORIE DE LA DYNAMIQUE DU RÉSEAU CRISTALLIN

1-1 Introduction

Le phonon joue un rôle essentiel dans les comportements dynamiques et les propriétés thermodynamiques, il est très utile d'étudier pour tenir compte de la variété des propriétés et du comportement des matériaux cristallins, tels que les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques, la transition de phase et la supraconductivité [1]. Un phonon est une quasi-particule associée à une onde élastique sinusoïdale progressive, il est analogue au photon quantum d'énergie associé à une onde électromagnétique [2].

Pour étudier la dynamique du réseau une approche a été développée depuis 1984 [3] c'est la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) avec un effort de calcul comparable à celui d'un calcul auto-cohérent pour un système non perturbé. Actuellement on peut obtenir les spectres de dispersion des phonons dans une grille fine de vecteur d'ondes qui couvre toute la zone de Brillouin.

Dans ce chapitre nous présentons les notions de base de la dynamique de réseau et la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

1-2 La dynamique du réseau et les constantes des forces

Soit un cristal à 3 dimensions construit par N cellules de n atomes dans la cellule primitive. La position de la $i^{\text{ème}}$ atome d'une cellule générique d'une cristal non perturbé est donné par :

$$R_{L,i} = R_L + \tau_i \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.1)$$

Tel que R_L le vecteur du réseau qui peut exprimer en termes des vecteurs de base \mathbf{a}_L

$$R_L = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (1.2)$$

Les n_i sont des entiers, et la position de la $i^{\text{ème}}$ atome est donnée par :

$$\tau_i = x_1^i a_1 + x_2^i a_2 + x_3^i a_3 \quad 0 \leq x_1^i < 1 \quad (1.3)$$

Dans l'approximation harmonique, on assume que les déplacements au voisinage des position d'équilibre sont petites, donc l'énergie potentielle effective totale du cristal peut exprimer en terme des déplacements définis par :

$$R_{L,i} \rightarrow R_{L,i} + u(R_L) \quad (1.4)$$

Comme un développement de Taylor du second ordre :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} u_\mu(R_L) C_{ij}(R_L, R_{L'}) u_j(R_{L'}) + o(u^3) \quad (1.5)$$

Les coefficients $C_{ij}(R_L, R_{L'})$ qui apparaissent dans l'équation (1.5) sont nommés les constantes des forces interatomiques et sont données par :

$$C_{\alpha_i \beta_j}(R_L, R_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha_i}(R_L) \partial u_{\beta_j}(R_{L'})} \right|_0 \quad (1.6)$$

Où la deuxième dérivée est calculée à l'équilibre. Pour alléger la notation, dans ce qui suit l'indice L sera ignoré dans le cas où il n'y a pas de confusion avec un autre indice. La différenciation de l'équation (1.5) par rapport à $u_{\alpha_i}(R)$ nous permet d'écrire la force exercée sur un atome dans le site R_i comme suit :

$$F_i(R) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(R)} = \sum_{L',j} C_{i,j}(R, R') \cdot u_j(R') + o(u^2). \quad (1.7)$$

Les constantes de force définies par l'équation (1.6) ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal. En particulier, à cause de l'invariance translatif du cristal, les constantes de force dépendent seulement de la différence $R-R'$ et satisfaire la relation :

$$\sum_{R,j} C_{i,j}(R - R') = 0 \quad (1.8)$$

L'équation (1.8) exprime la conservation de l'énergie potentielle lorsqu'une translation uniforme du cristal est accomplie. Cette propriété est reliée à l'annulation des fréquences des modes acoustiques au centre de la zone de Brillouin. D'après l'équation (1.7), les équations classiques du mouvement sont :

$$M_i u(R) = \sum_{R',j} C_{i,j}(R - R') \cdot u_j(R') \quad (1.9)$$

L'invariance de translation nécessite que les solutions de l'ensemble infini des équations couplées (1.7) puissent être écrites sous la forme de fonction de Bloch :

$$u_i(R) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{iq \cdot R - i\omega t}. \quad (1.10)$$

Les valeurs permises de q sont choisies de telle sorte qu'elles vérifient les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman par la substitution de (1.10) dans (1.9), on obtient l'équation :

$$\omega^2 u_i = \sum_{i,j} \tilde{D}_{i,j}(q) \cdot u_j \quad (1.11)$$

dont on a introduit la transformation de Fourier discontinue :

$$\tilde{D}_{i,j}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(R) e^{-iq \cdot R} \quad (1.12)$$

La matrice $\tilde{D}_{i,j}(q)$, définie par l'équation (1.12) est nommée la matrice dynamique du cristal. C'est une matrice hermitique $3n \times 3n$, qui possède des propriétés suivantes :

$$\tilde{D}_{i,j}(q) = ((\tilde{D}_{i,j}(q^*) \cdot u_j)^T) \quad (1.13)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-q) = (\tilde{D}_{i,j}(q))^*. \quad (1.14)$$

Le problème aux valeurs propres dans l'équation (1.11), admet $3n$ solution pour ω^2 .

Dans chaque point q de la zone de Brillouin ; ces solutions seront notées par $\omega_m^2(q)$, où $m = 1, 2, \dots, n$ et peuvent être interprétées comme des branches d'une fonction $\omega^2(q)$. Les relations exprimées par les équations $\omega(q)$ sont connues comme des relations de dispersion.

L'hermiticité de $\tilde{D}_{i,j}(q)$ nous permet de choisir les vecteurs propres $u_{i,q}^m$ qui satisfont les relations d'ortho normalisation et de fermeture

$$\sum_i (u_{i,q}^m)^* \cdot u_{i,q}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (1.15)$$

$$\sum_i (u_{\alpha i,q})^* \cdot u_{\alpha' j,q} = \delta_{i,j} \delta_{\alpha\alpha'}$$

Dans le cadre de cette approximation harmonique nous allons présenter les modes normaux d'un réseau unidimensionnel.

1-3 Modes normaux d'un réseau atomique unidimensionnel

Considérons un ensemble d'ions de masse M distribués le long d'une droite en des points séparés à l'équilibre par une distance a , de telle sorte que le vecteur de réseau de Bravais est $R=na$, pour n entier, **figure 2-1**. Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre qui oscille autour de na

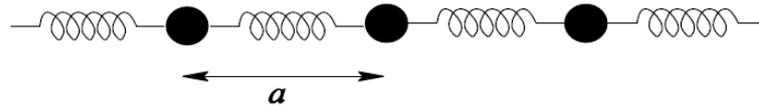


FiG 1.1 : Réseaux de Gravais unidimensionnel

$$U^{harm} = \frac{1}{2}K \sum [u(na) - u([n + 1]a)]^2 \quad (1.16)$$

$K = \phi''(a)$, $\phi(x)$ est l'énergie d'interaction de deux ions séparés par une distance x sur la droite). Les équations de mouvement sont :

$$M\ddot{u}(na) = \frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K[2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)] \quad (1.17)$$

C'est une équation qui est satisfaites si chaque ion lié à ses deux voisins par des ressorts de masse nulle et de raideur K , la chaînes d'ions contient un nombre fini N on choisit la condition aux limites périodique de Born-von Karman, il suffit de joindre les deux extrémités lointaines de la chaîne par un ressort supplémentaire identique aux autres ressort (FIG : 2-2)

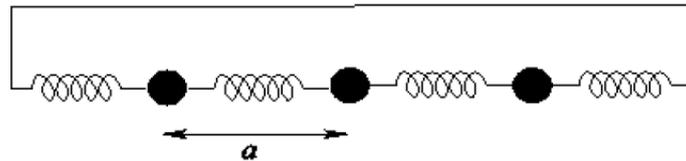


FIG 1.2 : les conditions de Born-Von Karman pour une chaîne linéaire

Si nous considérons que les ions occupent des sites $a, 2a, \dots, Na$ nous pouvons utiliser l'équation (1.16) pour décrire chacun des N ions $n = 1, \dots, N$, à condition d'interpréter $u([N+1]a)$ et $u(0)$ intervenant dans les équations du mouvement de $u(Na)$ et de $u(0)$ respectivement, comme suit :

$$u([N+1]a) = u(0) \quad ; \quad u(0) = u(Na) \quad (1.18)$$

Nous cherchons des solutions de (1.18) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (1.19)$$

Les conditions aux limites périodiques (1.4) exigent que

$$e^{ikNa} = 1 \quad (1.20)$$

qui, aussi exige que k soit de la forme

$$k = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{n}{N} \quad (1.21)$$

n est entier, si k varie de $\frac{2\pi}{a}$ le déplacement défini par (1.19) reste inchangé.

Par conséquent, il y a exactement N valeurs de k compatible avec (1.21) qui conduisent à des solutions distinctes. Nous choisissons leurs valeurs entre $-\frac{\pi}{a}$ et $+\frac{\pi}{a}$, cet intervalle représente la première zone de Brillouin.

En remplaçant (1.19) dans (1.17) on trouve que

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna-wt)} &= -K[2 - e^{ika} - e^{-ika}]e^{i(kna-wt)} \\ &= 2K(1 - \cos ka)e^{i(kna-wt)} \end{aligned} \quad (1.22)$$

et par conséquent, on a une solution pour un k donné, pourvu que $\omega = \omega(k)$, où

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1-\cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin \left| \frac{1}{2} ka \right| \quad (1.23)$$

Les solutions qui décrivent les déplacements réels des ions sont données par les parties réelles ou imaginaires de (1.19)

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{cases} \quad (1.24)$$

Puisque ω est une fonction paire de k , il suffit de prendre uniquement la racine positive dans (1.23), car les solutions (1.24) déterminées par k et $-\omega(k)$ sont identiques à celles déterminées par $-k$ et $\omega(k) = \omega(-k)$. Nous avons par conséquent N valeurs distinctes de k , chacune avec une fréquence unique $\omega(k)$, et ainsi l'équation (1.24) fournit $2N$ solutions indépendantes.

Les solutions de (1.24) décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $c = \frac{\omega}{k}$ et une vitesse de groupe $v = \frac{\partial \omega}{\partial k}$, la fréquence ω est tracée en fonction du vecteur d'onde k dans la **figure 2-3**, et cette courbe porte le nom *courbe de dispersion*. Lorsque k est petit devant $\frac{\pi}{a}$ (c'est-à-dire, la longueur d'onde λ est grande par rapport à la distance entre les particules), ω est linéaire en fonction k :

$$\omega = a \sqrt{\frac{K}{M}} |k| \quad (1.25)$$

C'est le comportement que nous rencontrons pour une onde élastique se propageant dans un milieu continu, la vitesse de phase et la vitesse de groupe sont égales (ondes non-dispersives). L'une des caractéristiques des ondes se propageant dans un milieu discret, et que la relation linéaire entre ω et k disparaît lorsque $\lambda \sim a$. La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe v_g diminue lorsque k augmente.

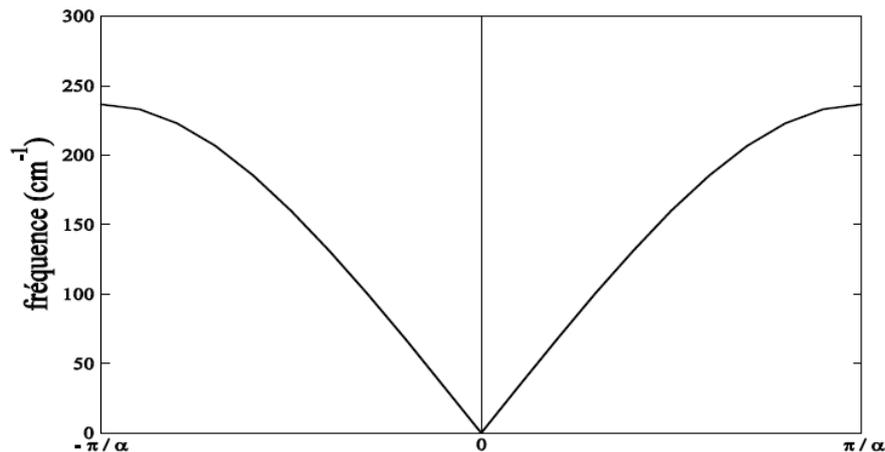


FiG 1.3 : Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins

1-4 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel diatomique

Nous considérons dans ce cas, un réseau de Bravais unidimensionnel avec des ions par maille primitive comme le montre la figure 2-3.

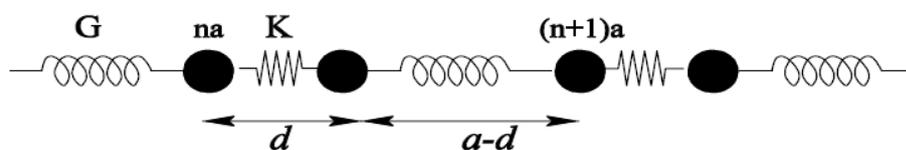


FiG 1.4 Chaîne linéaire diatomique d'atome identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternés voisins

L'énergie potentielle harmonique s'écrit dans ce cas :

$$U^{harm} = \frac{1}{2}K \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{1}{2}G \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2 \quad (1.26)$$

Nous avons pris $u_1(na)$ pour le déplacement de l'ion qui oscille du site na et $u_2(na)$ pour le l'ion qui oscille autour du site $na + d$. Donc l'équations de mouvement sont :

$$M\ddot{u}_1(na) = \frac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)} = -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \quad (1.27)$$

$$M\ddot{u}_2(na) = \frac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)} = -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n-1)a)]$$

Nous cherchons encore une solution représentant une onde de pulsation ω et de vecteur d'onde k :

$$\begin{aligned} u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.28)$$

ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes à déterminer, comme dans le cas monoatomique, les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman conduisent encore aux N valeurs non équivalentes de k données par (1.21).

Nous remplaçons (1.28) par (1.27) et simplifions par commun $e^{i(kna - \omega t)}$ nous obtenons deux équations couplées :

$$\begin{cases} [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + (K + Ge^{-ika})\epsilon_2 = 0 \\ [(K + Ge^{-ika})\epsilon_1 + M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 = 0 \end{cases} \quad (1.29)$$

Les solutions correspondent aux fréquences propres $\omega(k)$ qui annulent le déterminant sont :

$$\omega^2 = \frac{K+G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka} \quad (1.30)$$

Avec :

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \pm \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|} \quad (1.31)$$

Ainsi pour chacune des valeurs de k il y a deux solutions, ce qui correspond à $2N$ modes normaux de vibrations, les deux solutions $\omega(k)$ de (1.30) sont **les deux branches de la relation de dispersion**, elles sont représentées dans la **figure 2-4**.

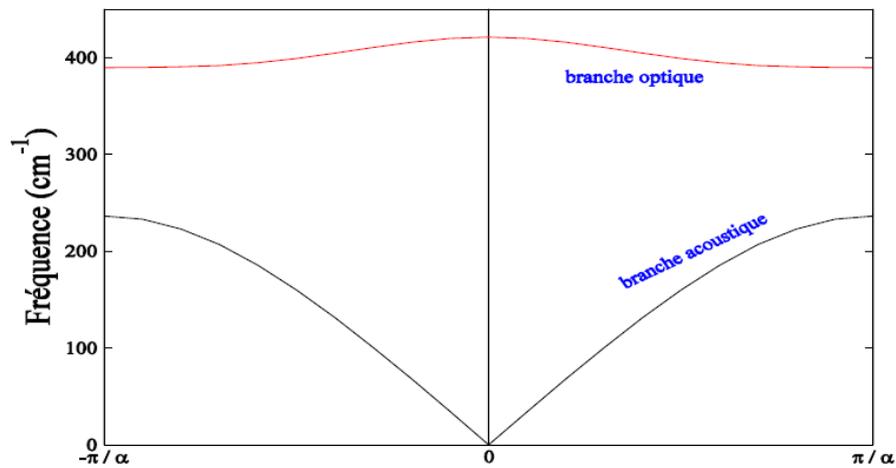


FIG 1.5 : Les deux branches de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique

On peut obtenir plus d'indications sur la nature des deux branches en considérant quelques cas particuliers plus de détails :

1- $k \ll \frac{\pi}{a}$: $\cos ka \approx 1 - (ka)^2/2$: Les deux racines deviennent :

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M} - o(ka)^2} \quad (1.32)$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M} + o(ka)^2} \quad (1.33)$$

Lorsque k est très petit, (1.31) se réduit à $\epsilon_1 = \pm \epsilon_2$ le signe plus correspond au mode acoustique est décrit un mouvement dans lequel les deux ions se déplacent en phase

dans la maille par contre les signe moins correspond au mode optique dans lequel les deux ions se déplacent en opposition de phase.

2- $k = \frac{\pi}{a}$: donc ce cas là les racines sont :

$$\omega = \sqrt{\frac{2(K)}{M'}} \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad (1.34)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2(G)}{M'}} \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 \quad (1.35)$$

1-5 La réponse linéaire et la dynamique du réseau

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de De Cicco et Johnson [4], et ceux de Pick, Cohen et Martin [4], il est à noter que les constantes de force harmoniques des cristaux peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques des degrés de liberté électroniques dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer [6]. Ainsi, en s'appuyant sur cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons.

Le calcul des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la première et de la seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant en mouvement dans un champ de noyaux fixes, pour réaliser cette tâche, nous pouvons appliquer le théorème de Hellmann-Feynman [7,8] qui consiste à dire que la force généralisée associée à une perturbation λ (paramètre externe) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \epsilon_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_i} dr \quad (1.36)$$

V_λ est supposé le potentiel de la perturbation externe et ϵ_λ est l'énergie de l'état fondamental relativement à des valeurs des paramètres λ données, n_λ est la distribution de la densité électronique correspondante. La variation de l'énergie totale est obtenue de l'équation (1.36) par intégration. Afin d'obtenir une variation de l'énergie correcte au second ordre en λ , il faut que le côté droit de l'équation (1.36) soit correct jusqu'au premier ordre (linéaire)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_\lambda}{\partial \lambda_i} = & \int \left(n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + \right. \\ & \left. n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} dr \right) + o(\lambda^2) \end{aligned} \quad (1.37)$$

Toutes les dérivées sont calculées pour $\lambda = 0$, l'intégration de (1.37) donne :

$$\begin{aligned} \epsilon_\lambda = \epsilon_0 + \sum_i \epsilon_i \int n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) dr \end{aligned} \quad (1.38)$$

Maintenant, on suppose que les paramètres λ représentent les déplacements des ions, $u_{\alpha i}(R)$, alors les dérivées secondes de l'énergie ϵ sont simplement reliées à la matrice des constantes des forces :

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R')} = C_{\alpha i, \beta j}^{ion}(R - R') + C_{\alpha i, \beta j}^{elec}(R - R') \quad (1.39)$$

Le premier terme du côté droit dans (1.39) est la contribution ionique aux constantes des forces, qui est essentiellement la dérivée seconde de la contribution ion - ion à l'énergie totale du système

$$C_{\alpha i, \beta j}^{ion}(R - R') = \frac{\partial^2 \epsilon_{ion-ion}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R')} \quad (1.40)$$

Où

$$\epsilon_{ion-ion} = \sum \sum_{R, R'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (1.41)$$

et eZ_i est la charge de valence de la $i^{i\grave{e}m}$ ion dans la cellule. Pour un système fini aucun problème apparaît dans l'évaluation $\epsilon_{ion-ion}$ de l'expression non singulière de $\epsilon_{ion-ion}$ est évalué avec la

méthode d'Ewald [9] et la contribution électronique aux constantes des forces, C^{elec} est donnée par :

$$C_{\alpha i, \beta j}^{ion}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{ion}(r)}{\partial u_{\beta j}(R')} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{ion}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R')} \right) dr, \quad (1.42)$$

où $V_{ion}(r)$ est potentiel ionique agissant sur les électrons :

$$V_{ion}(r) = \sum_{R, i} u_i(r - R - \tau_i) \quad (1.43)$$

et $\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)}$ est la réponse de la densité électronique au déplacement dans la direction α du $i^{i\text{em}}$ ion au point R dans la cellule élémentaire. La matrice des constantes des forces est calculée convenablement dans le réseau réciproque

$$C_{\alpha i, \beta j}(R) = \frac{1}{N} \sum_q e^{iqR} \tilde{D}_{\alpha i, \beta j}(q) \quad (1.44)$$

La contribution électronique à $\tilde{D}(q)$ est donnée par :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{elec}(q) = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i q}} * \frac{\partial V_{ion}(r)}{\partial u_{\beta j q}} dr + \delta_{ij} \int n_0(r) \frac{\partial^2 V_{ion}(r)}{\partial u_{\alpha i q=0} \partial u_{\beta j q=0}} dr \right), \quad (1.45)$$

Où $\frac{\partial V_{ion}}{\partial u_{\alpha i q}}$ est la variation linéaire du pseudopotential ionique externe lors d'une distorsion du réseau de la forme

$$u_{\alpha i}(R) = u_{\alpha i q} e^{iqR} \quad (1.46)$$

et $\frac{\partial n}{\partial u_{\alpha i q}}$ est la variation de la densité électronique correspondante l'équation (1.45) montre la connaissance de la réponse de la densité électronique à une distorsion de la forme (1.46) permet de calculer les constantes des forces harmoniques du cristal.

Les fréquences des photons sont alors obtenues comme il est montré dans la section 1 par la diagonalisation de la matrice dynamique :

$$\tilde{D}_{i,j}(q) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(q)}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (1.47)$$

Les fréquences de vibration ω sont déterminées par les valeurs propres de la matrice de la deuxième dérivée de l'énergie totale électronique pour les noyaux fixes dans les positions fixes, $E(R)$, par rapport aux positions des noyaux :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_i \partial R_j} - \omega^2 \right| \quad (1.48)$$

1-6 Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique [13] est la science qui étudie les phénomènes où intervient la grandeur « température ». Un seul atome dans un récipient a un mouvement décrit par les lois usuelles de la mécanique. Si, on met un ensemble d'atomes et qu'on constitue un gaz, les lois de la mécanique restent certes valables, mais en plus apparaît un concept nouveau : celui de température du gaz T . La température n'existe que pour les systèmes comprenant un grand nombre de particules.

En thermodynamique, l'existence de T est simplement constatée et admise puis exploitée à partir de principe d'énoncé très général. La thermodynamique est donc une science phénoménologique. Les variables de base en thermodynamique sont des variables macroscopiques : P (pression), T (température),

▪ Energie interne :

Si l'on examine ce qui se passe à l'échelle atomique, chaque molécule du système étudié possède une énergie cinétique moyenne \bar{e}_c et une énergie potentielle moyenne \bar{e}_p due aux interactions intra et intermoléculaires. L'énergie totale s'écrit donc :

$$E = N\bar{e}_c + N\bar{e}_p \quad (1.49)$$

On désigne cette énergie mécanique totale du système par E ; c'est l'énergie interne. Chaque état d'un système est caractérisé en particulier par son énergie interne. Une intervention extérieure se traduit par une modification de \bar{e}_c ou de \bar{e}_p ou de deux grandeurs simultanément. E est donc une fonction d'état c.-à-d. elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Si le système échange de l'énergie avec l'extérieur, son énergie interne va varier. Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire que la variation d'énergie interne au cours de la transformation est égale à la somme du travail W et de la chaleur échangés : $\Delta E = w + Q$

▪ **Entropie :**

On appelle processus réversible une transformation d'un système telle qu'il suffise d'une modification infiniment petite de l'entourage de ce système pour produire la transformation inverse.

Soit deux états d'équilibre A et B d'un système, l'intégrale $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Cette grandeur peut être considérée comme la variation d'une grandeur d'état S qui est l'entropie du système. Par définition :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (1.50)$$

Si l'évolution a lieu entre points infiniment voisins, on obtient l'expression différentiel :

$$dS = \frac{\delta Q_{reversible}}{T}$$

Si la transformation est irréversible donc on peut écrire : $dS = \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \sigma$

où σ est la source d'entropie. On a $\sigma > 0$ pour une transformation irréversible

et $\sigma = 0$ pour une transformation réversible

▪ **Chaleur spécifique :**

Lorsqu'un système absorbe une quantité de chaleur infinitésimale $\pm Q$ et que sa température passe de T à $T + dT$, on définit la chaleur spécifique à volume constante du système par :

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (1.51)$$

▪ Energie libre F:

Supposons que le système soit hors d'équilibre, mais que son volume V et sa température T soient fixés. Le volume étant fixé, aucun travail n'est pas échangé avec l'extérieur au cours de l'évolution du système donc on a : $dE = dQ$ (a), et d'après le second principe de la thermodynamique on a :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q - TdS \leq 0 \dots \dots \dots (b) \text{ donc,}$$

d'après (a) et (b) : $dE - TdS \leq 0$ Le système avec T et V fixés évoluera donc de manière à ce que : $d(E - TS)$. La grandeur :

$$F = E - TS \quad (1.52)$$

1-7 La densité de phonons

La densité de modes normaux par unité de volume $g(\omega)$ telle que $g(\omega)d\omega$ représente le nombre total de modes dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$ divisée par le volume du cristal et donnée par :

$$g(\omega) = \frac{1}{3nN} \sum_{q,L} \delta(\omega - \omega(q,L)) \quad (1.53)$$

Où n est le nombre d'atome par cellule unitaire, N est le nombre de cellules unitaires et q le vecteur d'onde et l mode de phonon. La normalisation $g(\omega)$ est faite de la manière suivante :

$\int_0^{\omega_L} g(\omega)d\omega$, où ω_L est la plus grande fréquence des phonons.

1-8 Calcul des grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques sont calculées en utilisant les relations suivantes :

La chaleur spécifique C_v du réseau est donnée par :

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (1.54)$$

L'entropie S est donné par :

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (1.55)$$

L'énergie interne ΔE est donnée par :

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (1.56)$$

L'énergie libre de Helmholtz ΔF est donnée par :

$$\Delta F = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (1.57)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et ω_L est la plus grande fréquence du phonon

Références

- [1] A.Togo and L.Tanka, *Scripta Material* 108 (2015)
- [2] K. Stocker, F.Jundt et Q.Guillaume, *Toute la physique* page 1000
- [3] P.Giannozi, C.Pavonve and S.Baroni, *Phys. Rev B* 43, 723 (1991)
- [4] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 310, 111 (1969).
- [5] R. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* 1, 910 (1970).
- [6] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [7] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie*, Deicke, Leipzig (1937).
- [8] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [9] P.Pavon. *Lattice, Dynamics of semiconductors from Density Function Perturbation*
P. H .D these Trieste, Italy (1991)
- [10] S. Baroni and R. A. Cowley, *J. Chem. Phys. Rev. B* 33, 7017 (1986) ; (b) M.
S.Hybers Ten et S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 35, 5585 (1987).
- [11] P. B. Littlewood, *J. Phys. C* 13, 4893 (1980).
- [12] P. Vogl, *J. Phys. C* 11, 251 (1978).
- [13] E. Belorizky et W. Gorecki, *Introduction à la mécanique statistique*, Office des
publications universitaires (1993).

Chapitre 2

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

2-1 Introduction

Une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette méthode repose sur les fondements de la mécanique quantique permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, donc à reformuler le problème de N corps, en un problème de mono corps avec la densité électronique comme variable [1]. Dans la suite de ce chapitre on utilise les unités atomiques $e=\hbar=m_e=1$

2.2 Equation de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger [2] une équation pour calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes :

$$H\psi(\{R_n\}, \{r_e\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{R_n\}, \{r_e\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

où H est l'opérateur Hamiltonien du système {n noyaux + N électrons} donné par :

$$H = T_e(p) + V_{e,e}(r) + V_{e,n}(r, R) + T_n(P) + V_{n,n}(R) \quad (2.2)$$

avec :

T_e : Terme d'énergie cinétique des électrons.

$V_{e,e}$: Terme d'interaction électrons – électrons

$V_{e,n}$: Terme d'interaction électrons – noyaux

T_n : Terme d'énergie cinétique des noyaux

$V_{n,n}$: Terme d'interaction noyaux – noyaux

p : Vecteur des 3N moments électroniques

r : Vecteur des 3N positions électroniques.

R : Vecteur des 3n positions des noyaux.

P : Vecteur des 3n moments des noyaux

La résolution de l'équation (2.1) est très difficile car elle comporte un grand nombre de degrés de liberté. On peut les réduire en s'intéressant dans un premier temps, à l'état fondamental du système. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi(\{R_n\}, \{r_e\}) = E(\{R_n\}, \{r_e\}) \quad (2.3)$$

où E est l'énergie de l'état fondamental, décrite par ψ .

A -approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, donc en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer [3]. Cette approximation est qualifiée adiabatique car elle consiste de séparer le problème électronique de celui de vibrations du réseau. On écrit alors la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\psi(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \quad (2.4)$$

où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(r, R)$ la fonction d'onde des électrons avec les atomes fixés dans la position R .

B-approximation de Hartree-Fock

Mais l'équation de Schrödinger reste encore très complexe et n'admet pas de solutions analytiques que pour des cas très simples. En 1928, Hartree a proposé une approximation [4], chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles :

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \dots \dots \varphi_N(r_N) \quad (2.5)$$

L'approximation proposée par Hartree a été corrigée par Fock [5] qui a expliquée que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion

de Pauli. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [6] formé par les fonctions d'onde mono-électroniques qui antisymétrique par rapport à l'échange. On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \varphi_i \right] \varphi_i(r) + V_{exch} \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.6)$$

où $V_{exch} \varphi_i(r)$ est le terme non-local d'échange ajouté :

$$V_{exch} \varphi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i^*(r')}{|r - r'|} \varphi_j(r) \quad (2.7)$$

Ces approximations ont pour objectif d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en utilisant la densité électronique, et non des fonctions d'ondes dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

2-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction comme une fonctionnelle unique de la densité. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [7] :

1- L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ et elle s'écrit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (2.8)$$

où $\rho(r)$ est la densité électronique et $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de ρ . Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte. Le terme $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$ représente l'interaction noyaux – électrons.

2- La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $\rho(r)$ quand la densité atteint sa valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (2.9)$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application direct en pratique car la forme de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est inconnue.

A- Les équations de Kohn-Sham

Dans l'approximation de Kohn-Sham [8], le système réel peut être représenté par un système auxiliaire d'électrons non-interagissant de même densité de charge $\rho(r)$. Et dans ce cas $F[\rho(r)]$ s'écrit:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.10)$$

où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique de l'état fondamental d'un système d'électrons sans interaction et $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie de Hartree :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho'(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (2.11)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est connue comme l'énergie d'échange-corrélation du système réel et elle est aussi une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, dont l'expression exacte n'est pas connue.

Alors la détermination de l'état fondamental du système revient à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.12)$$

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (2.13)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.14)$$

où :

- Les φ_i sont les états à une seule particule.
- $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.
- $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

L'équation (2.12) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule, où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (2.13). Pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$.

2-4 Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Parmi les expressions utilisées pour résoudre le problème de la fonctionnelle de la densité d'échange et de corrélation sont celles provenant de l'approximation de la densité locale (LDA) qui est basée sur l'hypothèse d'un gaz uniforme d'électrons.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.15)$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation d'un électron dans un gaz d'électron uniforme.

L'énergie E_{xc} est une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, elle dépend seulement de la densité en r , qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique, comme par exemple ceux de Perdew et Zunger [9].

La LDA devient moins précise quand la variation de la densité est rapide, tel que les systèmes qui contiennent les électrons f . Un autre problème connu est que la LDA sous-estime le gap d'énergie pour les isolants.

2-5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les difficultés rencontrées avec LDA, nécessitent la recherche d'autres approximations. La nouvelle approximation existante est celle du gradient généralisé GGA. Dans cette

approximation l'énergie d'échange et corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d^3 r \quad (2-16)$$

Comme pour la LDA, en GGA f doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs, il existe différentes paramétrisations de la fonction f en GGA ; Perdew-Burke-Ernzerhof [10].

2-6 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto-cohérente, c'est-à-dire on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge de départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Ce cycle est décrit dans la figure 2-1.

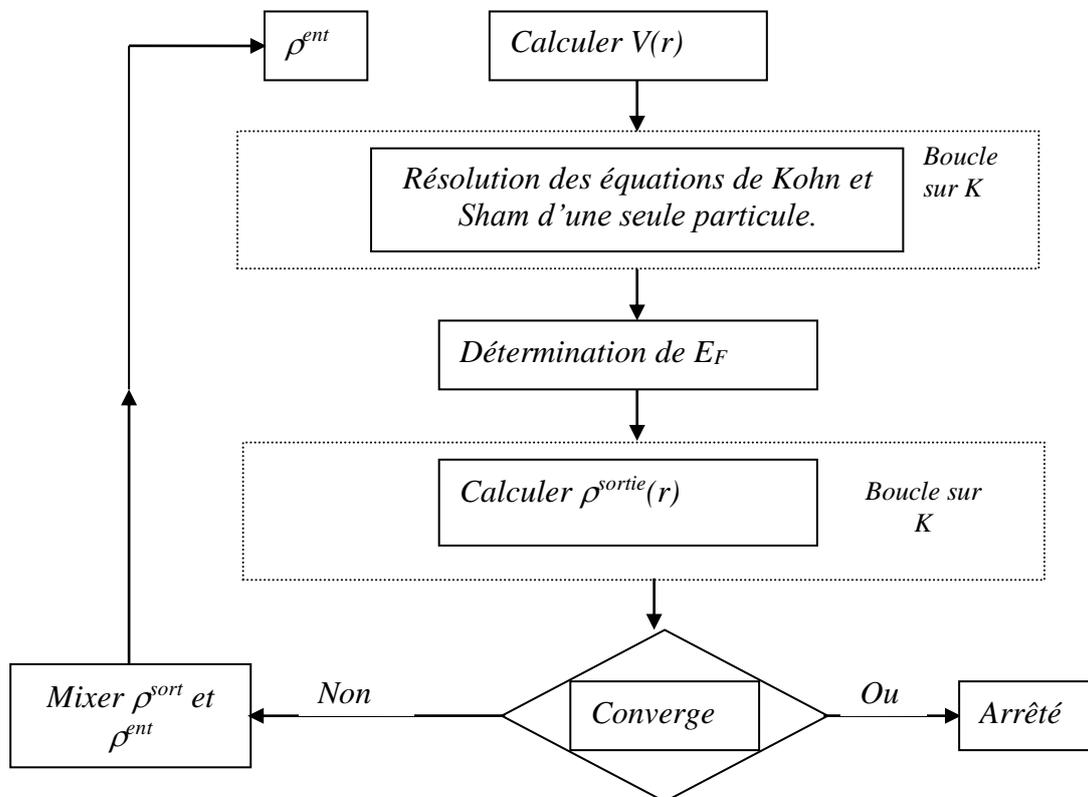


Figure 2-1 : diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham

Références

- [1] K. N. Naima, Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'alliages Full Heusler à base de terres rares, mémoire de master, Université ABOU-BEKR BELKAID, Tlemcen (2018).
- [2] E. Shrodinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [3] M. Born and J. Oppenhiemer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree. *The Wave Mechanics of an Atom with a non –coulomb central field.* Proc. Combridge Philos. Soc, 24. 89 (1928).
- [5] V. A. Fock, Z.Phys. 61, 126-148 (1930).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [7] P. Hohenberg and W. kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [9] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys Rev lett,77. 3865 (1996).

Chapitre 3

Ondes planes et pseudopotentiels

3-1 Introduction

La résolution self consistante des équations de Kohn-Sham, nécessite un choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde. Les différents choix possible de ce potentiel et de cette base ont donné naissance à une multitude de méthodes différentes, qui peuvent être traités selon deux approches :

- Soit par un calcul atomique séparé qui est connu comme méthode « tous électrons ».
- Soit par la méthode du pseudopotentiel qui introduit le potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence.

3-2 Choix de la base pour les fonctions d'onde

Pour l'étude des solides, les ondes planes sont très répandues, car elles sont représentées par les fonctions d'onde de Bloch [1]. La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'ondes à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_n(K, r) = \sum_G C_n(K, G) e^{i(K+G)r} \quad , \quad n = 1, \dots, N \quad (3.1)$$

où G représente un vecteur dans l'espace réciproque et K un vecteur de la zone de Brillouin. Le nombre d'ondes planes peut être obtenu à partir du nombre de vecteur G et K . En pratique, le nombre d'ondes planes est déterminée par un **cutoff** ou énergie de coupure qui représente l'énergie cinétique maximale (E_{cut}).

$$\frac{\hbar^2}{2m} (K + G)^2 \leq E_{cut} \quad (3.2)$$

Pour déterminer E_{cut} , il est nécessaire d'effectuer des études de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} .

3-3 Les Pseudopotentiels

3-3-1 Introduction

L'idée introduite en 1934 par Fermi [2] est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons–noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur [3].

En pratique, les fonctions d'onde ψ_i^v représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde ψ_i^{ps} . Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c l'égalité est imposée $\psi_i^v(r) = \psi_i^{ps}(r)$. A l'intérieur de cette sphère, la forme de ψ_i^{ps} est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthonormalisation des fonctions d'onde. Les pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues parviennent en général à convergence avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'onde de Kohn-Sham.

Le potentiel subit un traitement similaire. La singularité en $\frac{-1}{r}$ autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne, écrantée par les électrons de cœur, des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Elle est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel.

Le rayon r_c délimite la région du cœur. Plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses. La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome impliquant tous les électrons (all electrons) [4], voir figure 3-1.

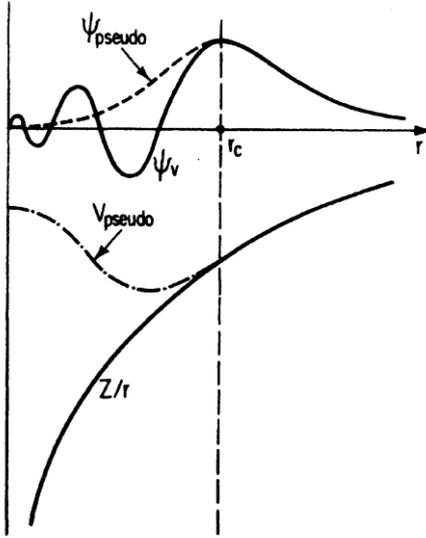


Figure 3-1. Pseudo fonctions d'ondes de valence et pseudo potentiel, r_c est le rayon de coupure.

3-3-2 La construction de Philips-Kleinman

La théorie du pseudopotentiel a débuté comme une extension de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [5], dans laquelle les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base consistante d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur φ_c .

$$\phi_{OPW}(K + G) = \phi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha c} \langle \varphi_c | \phi_{PW}(K + G) \rangle \varphi_c \quad (3.3)$$

où ϕ_{PW} est une onde plane, ϕ_{OPW} est l'OPW correspondante, la somme est sur tous les états du cœur et les atomes, ainsi l'atome d'indice φ_c a été supprimé.

Considérons H comme étant l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du cœur et de valence φ_c et φ_v respectivement. Maintenant considérons les pseudo-états :

$$\varphi_v^{ps} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc} \varphi_c \quad (3.4)$$

avec $a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{ps} \rangle$.

Appliquons H , nous obtenons

$$\begin{aligned} H|\varphi_v^{ps}\rangle &= \epsilon_v|\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} |\varphi_c\rangle \\ &= \epsilon_v|\varphi_v^{ps}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} (\epsilon_c - \epsilon_v)|\varphi_c\rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

où ϵ_c et ϵ_v sont respectivement les valeurs propres de cœur de valence. Ainsi, en utilisant la définition de a_{vc} ,

$$\left[H + \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c)|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \right] \varphi_v^{ps} = \epsilon_v^{ps} \varphi_v^{ps} \quad (3.6)$$

Les pseudo-état satisfont donc l'équation de Schrödinger avec la nouvelle forme du potentiel :

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c)|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad (3.7)$$

où V^R diffère du terme d'un potentiel normal du fait que c'est une énergie dépendante de ϵ_v . L'addition de V^R au potentiel original V , contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman [6], V^{PK} .

$$V^{PK} = V + V^R \quad (3.8)$$

A l'extérieur de la région du cœur, V^{PK} devient égal à V puisque les fonctions d'onde du cœur disparaissent.

3-3-3 Pseudopotentiel à norme conservée

Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être

identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur magnitude, de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

Avec les pseudopotentiels à norme conservée [7,8], les pseudofonctions d'onde (et potentiel) sont construites de façon à être égales aux fonctions d'ondes de valence exactes (et potentiel) en dehors d'un certain rayon du cœur, r_c . A l'intérieur de r_c , les pseudofonctions d'onde, φ^{PS} , diffèrent des vraies fonctions d'ondes, φ , mais la norme est contrainte d'être la même. Ceci se traduit par :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (3.9)$$

où les fonctions d'onde se rapportent aux références atomiques et où la symétrie sphérique est imposée. Bien sur, la fonction d'onde et la valeur propre sont différentes pour les différents moments l .

Une mesure de la transférabilité est conditionnée par les dérivées logarithmique à r_c des fonctions d'ondes à tous électrons et par les pseudofonctions d'onde, φ et φ^{PS} respectivement. L'égalité imposée pour $r \geq r_c$ assure que les dérivées logarithmiques pour $r = r_c$ sont aussi égales pour la configuration atomique originale :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (3.10)$$

La transférabilité est alors définie pour la rangée de l'énergie E pour laquelle l'équation précédente est prise. Cependant, en utilisant le théorème de Green [9] nous avons :

$$\frac{-\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E) \varphi(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E) \quad (3.11)$$

Cette méthode a été établie par Hamann en 1979 [10] et affinée par Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS) en 1982 [11]. Ces derniers calculent les pseudopotentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique.

3-3-4 La norme conservée avec des ondes planes

Le pseudopotentiel de type BHS [11] relatif à la forme semi-local est décrit pour chaque valeur de l , par

$$V^{PS} = \sum_l V_l^{PS} \hat{P}_l \quad (3.12)$$

où \hat{P} est l'opérateur de projection du moment angulaire et où la sommation est faite sur toutes les valeurs de l . Le potentiel V_l^{PS} converge rapidement quand l augmente dans ce cas on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$V^{PS} = V^{LOG}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \widetilde{V}_l^{PS} \hat{P} \quad (3.13)$$

où V^{LOG} est un potentiel local et l_{max} a typiquement pour valeur 1 ou 2. Les contributions des éléments matriciels des composantes semi-locales du pseudo potentiel sont :

$$\frac{1}{\Omega} \int dr e^{-i(K+G)r} V_l^{PS}(r) \hat{P}_l e^{i(K+G')r} = \frac{2l+1}{\Omega} 4\pi P_l(\cos \gamma) \int dr r^2 V_l^{PS}(r) J_l(|K+G|r) J_l(|K+G'|r) \quad (3.14)$$

où :

$$\cos \gamma = \frac{(K+G)(K+G')}{|K+G||K+G'|}$$

Les P_l sont les polynômes de Legendre. Pour des raisons de simplicité, l'origine est prise au centre des atomes (le facteur de structure est introduit si l'atome est déplacé de son origine). Les éléments matriciels ne dépendent pas de la différence $G - G' = (K+G) - (K+G')$ mais aussi de l'énergie. Ainsi, pour n ondes planes, on aura $n(n+1)/2$ termes à calculer. Le nombre d'ondes planes est proportionnel au volume de la cellule et au nombre d'atomes pris séparément dans les éléments matriciels.

3-3-5 Correction non linéaire de cœur

Puisque les fonctions d'onde de cœur oscillent considérablement dans la région proche du noyau, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour les décrire correctement.

L'utilisation de la vraie densité électronique de cœur, à cause de sa variation spatiale très rapide, est difficile à mettre en œuvre. Cependant la densité de charge du cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. Cet obstacle peut être surmonté en définissant une densité de cœur partielle plus lisse. La forme originale de cette dernière a été proposée par Louie, Froyen et Cohen [12]

$$n_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin \frac{Br}{r}, & \text{si } r \leq r_0 \\ n_c(r), & \text{si } r \geq r_0 \end{cases} \quad (3.15)$$

A et B étant définie par la valeur de la densité et de son gradient en $r = r_0$. Le pseudopotentiel ionique non linéaire est obtenu en remplaçant la vraie densité de charge de cœur par sa densité partielle. Le pseudopotentiel à l'avantage d'être largement transférable.

3-3-6 Transformation de Kleinman Bylander

En 1982, Kleinman et Bylander (KB) [13] développaient une transformation qui permet de modifier la fonction locale V^K :

$$\sum_l V_l^{PS}(r) \hat{P}_l = V^K(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (3.16)$$

où l'opérateur de projection est exprimé en fonction des harmoniques sphériques et $\delta V = V^K + V_l^{PS}$ la non localité de V^{NL} est remplacée par un terme semi-local V^{SL} , tel que

$$V^{NL} = \sum_{lm} \frac{|\delta V_l \varphi_{lm}^{PS}\rangle \langle \varphi_{lm}^{PS} \delta V_l|}{\langle \varphi_{lm}^{PS} | \delta V_l | \varphi_{lm}^{PS} \rangle} \quad (3.17)$$

où φ_l^{PS} est la pseudofonction d'onde incluant la dépendance angulaire pour l'état de référence, avec le choix

$$V_l^{NL} |\varphi_l^{PS}\rangle = V_l^{SL} |\varphi_l^{PS}\rangle \quad (3.18)$$

Avec cette forme, les éléments matriciels deviennent très simples à manipuler, car :

$$\langle G|V|G' \rangle = \sum_j \langle G|V_j \rangle \langle V_j|G' \rangle \quad (3.19)$$

et

$$V = \sum_j |V_j \rangle \langle V_j| \quad (3.20)$$

Dans ce cas, les éléments matriciels $\langle G|V_j \rangle$ sont rapidement calculés, ainsi le temps de calcul diminue rapidement pour évaluer les nombreuses intégrales.

Références

- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, 7^e édition (1998).
- [2] E. Fermi, *Nuovo cimento* 11, 157 (1934).
- [3] M. Souadkia, mémoire de magister. Etude des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn et GeSn. Université 8 Mai 1945, Guelma (2008)
- [4] Y. Pouillon, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasborg I (2002)
- [5] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [6] J. C. Philips and Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [7] W. C. Topp and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [8] T. Sarkloff and J. D Joannopoulos Phys. Rev. B16 , 5212 (1977).
- [9] R. W. Shaw and W. A. Harrison , Phys. Rev 163, 604 (1967).
- [10] D. R. Hamman Phys. Rev. Lett 42, 662 (1979).
- [11] G. B. Bachelet, D. R. Hamman and M. Schluter Phys. Rev. B26 , 4199 (1982).
- [12] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26:1738-1742, 1982.
- [13] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett 48, 1425 (1982).

Chapitre 4

Résultats et discussions

4-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés anti-pérovskites SbNSr_3 , BiNSr_3 et AsNSr_3 en utilisant l'approche pseudo potentiel et les ondes planes basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

Ce calcul de premiers principes a été effectués à l'aide du code ABINIT [2], et nous avons employé la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [3] qui sont avérés les plus fiables pour obtenir les fréquences de vibrations des modes phonons dans les solides. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4].

4-2 Tests de convergence

Dans la méthode de (PP-PW), avant de commencer nous devons choisir deux paramètres essentiels, le premier paramètre est l'énergie de coupure (*cutoff*) qui limite le nombre d'ondes planes employées pour la description des fonctions d'ondes planes. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k – *points* utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence de ces deux paramètres.

Nous avons commencé par fixer la grille de la zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie pour différentes valeurs croissantes de l'énergie de coupure (*cutoff*). Nous avons observé que l'énergie totale convergée s'est stabilisée à partir de l'énergie de coupure égale à 16 Hartree pour les trois composés. Cette valeur a été retenue pour déterminer l'échantillonnage de la zone de Brillouin en recherchant un nouveau convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k . Ce convergence a été atteint avec un échantillonnage (6 x 6 x 6) [5].

4-3 Détails de calculs

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PP--PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans le code ABINIT. Le terme de l'énergie d'échange et de corrélation est décrit par la

paramétrisation de Perdew--Burke--Ernzerhof (PBE) [6]. Nous avons utilisé les pseudopotentiels à norme conservée de Vanderbilt [7]. L'énergie de coupure utilisée est de 16 Hartree. L'intégration de la zone de Brillouin est effectuée en utilisant 6x6x6 MP K-points.

Les spectres de phonons, la densité de phonon sont calculés en utilisant la méthode (DFPT), implémente dans le code ABINIT. Dans cette méthode, les dérivées secondes de l'énergie de l'état fondamental du système par rapport aux déplacements atomiques, ont été calculées pour obtenir la matrice dynamique. Nous avons calculé la matrice dynamique dans une grille de 6x6x6, dans la partie irréductible de la zone Brillouin et nous avons utilisé l'interpolation de Fourier pour calculer les phonons dans n'importe quel point q choisi.

4-4 Structure cristallographique

Les composés étudiés ont une structure cubique simple de type antipérovskite (groupe d'espace pm3m, numéro 221) décrit par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

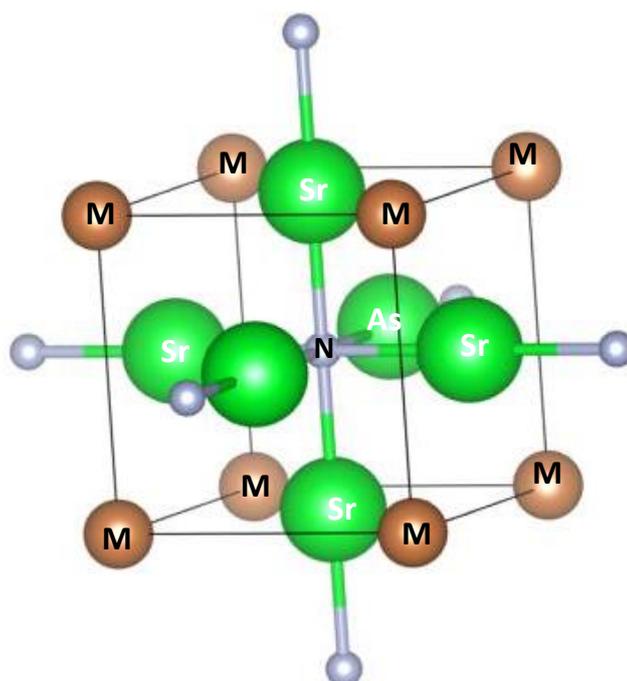


Figure 4-1: Structure cristallin des composés $MNSr_3$ antipérovskite (M= Sb , Bi , As)

Les positions atomiques et espace de groupe sont présentés dans le tableau 4-1.

Tableau 4.1 : Positions atomiques et space de groupe des composés
XNSr 3 (X= Sb, Bi, As)

	Réseau	Space Groupe	Sites atomiques
$XNSr_3$			$X (0,0,0)$
$X=(Sb)$			$Sr (1/2, 1/2, 0)$
$=(Bi)$	CS	$pm\bar{3}m$	$Sr (0, 1/2, 1/2)$
$=(As)$		$n^{\circ}221$	$Sr (1/2, 0, 1/2)$
			$N (1/2, 1/2, 1/2)$

4-5 Propriétés structurales

Pour une bonne connaissance des propriétés structurales, le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille (au voisinage du paramètre expérimentale) puis on ajuste les points $E_{tot}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad (4.1)$$

Avec :

E_{tot} : l'énergie totale, E_0 , l'énergie de l'état fondamental, B : le module de compressibilité, B' : la dérivée première du module de compressibilité, V : le volume de la maille, V_0 : le volume initial de la maille.

Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe E_{tot} , tandis que B est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (4.2)$$

et sa dérivée B' est donnée par :

$$B' = V \left(\frac{\partial B_0}{\partial P} \right) \quad (4.3)$$

Les résultats d'optimisation structurale des composés étudiés sont récapitulés dans le tableau 4.2 qui contient aussi d'autres résultats théoriques [9]

Tableau 4.2 : Propriétés structurales des composés $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$

		a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
$SbNSr_3$	ce calcul	5.17	48.65	4.545
	autre calcul [9]	5.12	48.08	4.049
	Expérimentale[10]	5.1725	/	/
$BiNSr_3$	ce calcul	5.23	39.80	6.58
	autre calcul [9]	5.17	45.40	4.097
	Expérimentale[10]	5.2069	/	/
$AsNSr_3$	ce calcul	5.06	53.28	1.44
	autre calcul [9]	5.03	50.15	4.026
	expérimentale	/	/	/

Nous remarquons que la valeur du paramètre du réseau a_0 de notre calcul pour les composés : $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$ sont parfaitement accord par rapport aux valeurs expérimentales et théoriques reportées dans la référence [9].

D'après la comparaison entre les valeurs théoriques obtenues et les valeurs mesurées du paramètre du réseau a_0 en tenant compte de l'utilisation de la méthode GGA surestime le paramètre du réseau a_0 .

Pour le module de compressibilité B , les résultats comparait aux valeurs théoriques de la référence [9] et on remarque aussi en bons accord de l'ordre de différence de 1.18% ,12.33% et 6.24% pour $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$, respectivement.

Le paramètre de maille pour $a_0(AsNSr_3) < a_0(SbNSr_3) < a_0(BiNSr_3)$, ce résultat peut expliquer à ceux des rayons atomiques de $R(As) \approx 1.15 \text{ \AA} < R(Sb) \approx 1.45 \text{ \AA} < R(Bi) \approx 1.6 \text{ \AA}$ [10]. Le module de compressibilité a un comportement inverse, ce comportement est en accord avec la relation entre B et a_0 , $B \propto V_0^{-1}$.

On conclut que pour ces composés la compressibilité $\beta = 1/B$ diminue lorsque la valeur de a_0 diminue.

4-6 Propriétés vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles des composés antipérovskites étudiés sont obtenues par la diagonalisation de la matrice dynamique qu'est construite par les constantes des forces interatomiques. Les dérivées secondes de l'énergie de l'état fondamental du système par rapport aux déplacements atomiques ont été calculées pour obtenir la matrice dynamique dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). En utilisant le code Abinit.

▪ Spectres de phonons

Les spectres de dispersion des phonons des composés $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$ illustrés dans les figures (4,2), (4,3) et (4,4) sont présentés le long de lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin.

Les spectres des phonons montrent 15 branches de dispersion pour chaque composé, trois branches acoustiques, deux sont transversales (TA) et une branche longitudinale (LA), ces valeurs sont nulles au point Γ . Les énergies des phonons de TA sont petites que celles des phonons de LA, donc la vitesse de propagation de LA est supérieure à celle de TA. Et 12 branches optiques, 8 sont transversales (TO) et 4 sont longitudinales (LO). Toutefois, les branches transversales sont dégénérées le long de certaines directions de hautes symétries. Par exemple il y a 9 modes de phonon

séparées au point de symétrie M, 6 modes seulement de phonon distinct au point de symétrie R et 10 au point X, pour le composé SbNSr_3 . Le comportement de spectre de dispersion obtenu pour les autres composés sont très proches. Ceci est dû au fait que les composés antipérovikites étudiés sont de même nature. Les branches acoustiques, de basses fréquences, correspondent à la vibration du centre de masse de la maille élémentaire, la dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules. Les branches optiques, de hautes fréquences, correspondent au mouvement de vibration à l'intérieur de la maille élémentaire les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre.

Tous les branches des composés SbNSr_3 et BiNSr_3 ont des valeurs de fréquences positives, aucune fréquences imaginaires, cela signifie la stabilité de la phase à pression $P = 0$ GPa. En revanche, nous avons enregistré la présence de valeurs négatives de fréquence pour le composé AsNSr_3 ce qui indique l'instabilité dynamique de ce composé à pression zéro. Les spectres de phonons calculés pour SbNSr_3 et BiNSr_3 sont en bon accord avec le Ref. [11].

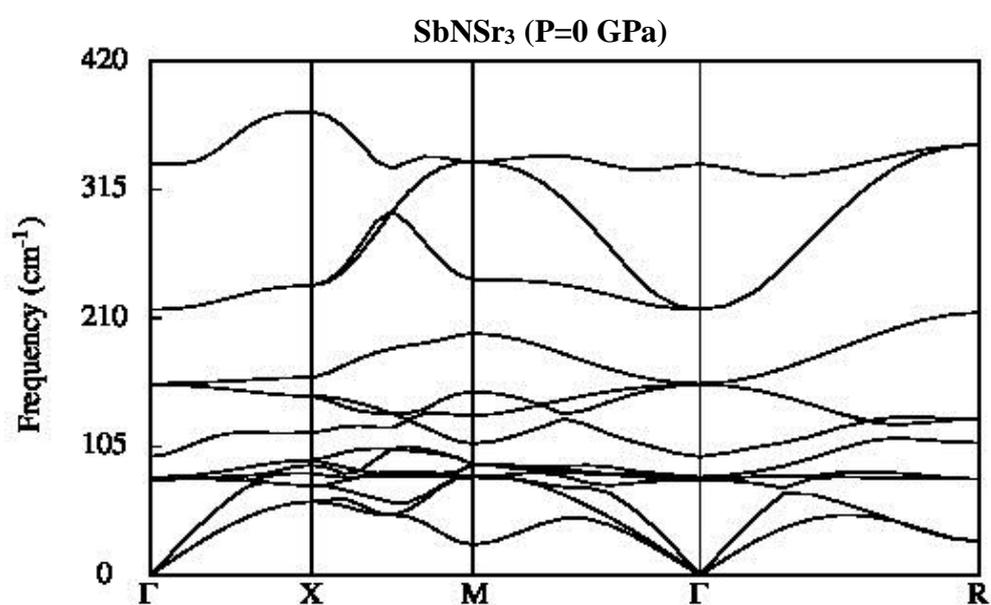


Figure 4.2 : Le spectre des phonons calculés pour SbNSr_3 à pression $p = 0$ GPa

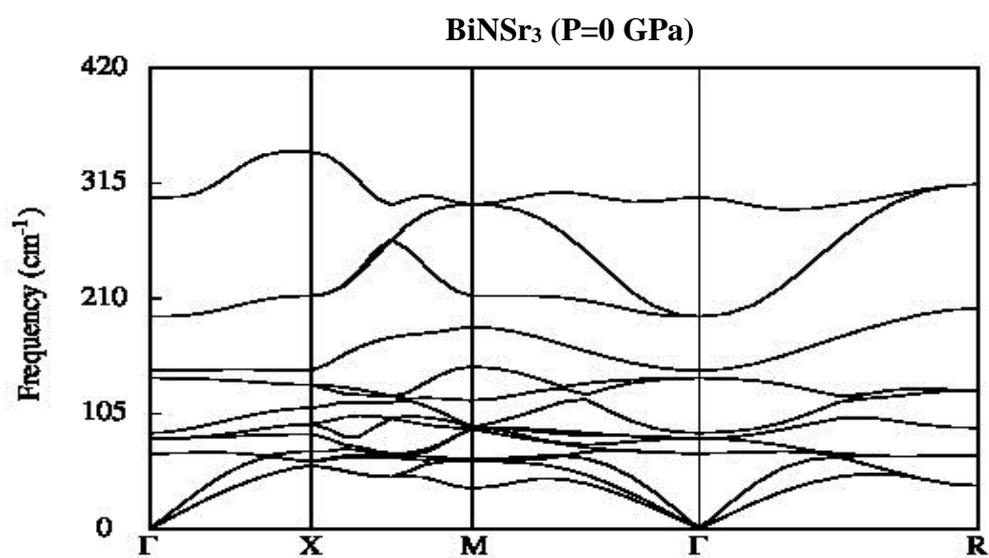


Figure 4.3 : Le spectre des phonons calculés pour BiNSr₃ à pression $p = 0$ GPa

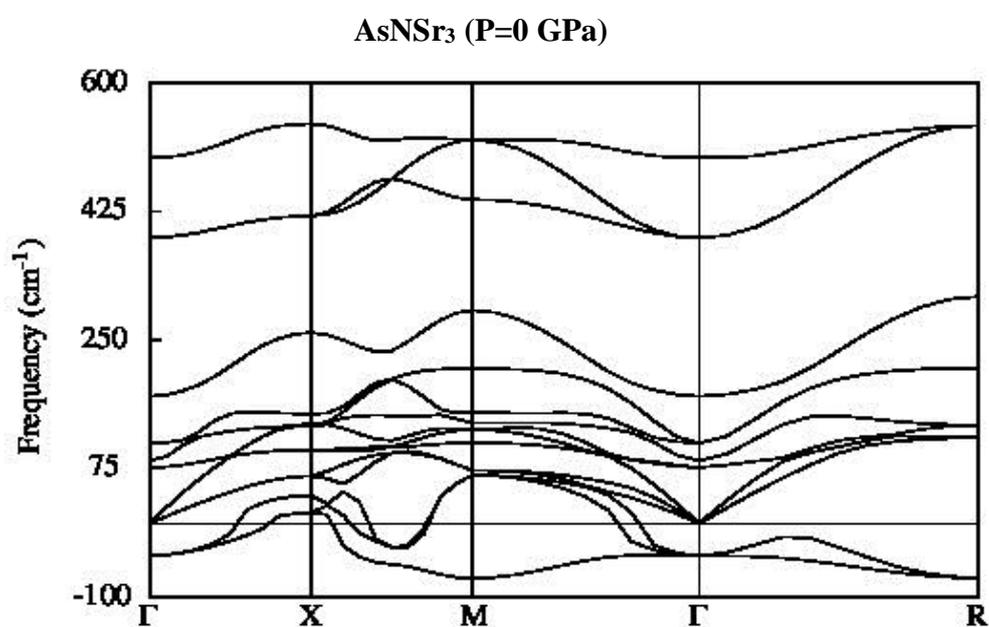


Figure 4.4 : Le spectre des phonons calculés pour AsNSr₃ à pression $p = 0$ GPa

▪ Densité d'état des phonons

Les densités d'états des phonons des composés sont illustrés dans les figures (4.5), (4.6) et (4.7) respectivement. On distingue deux parties, la première partie de haute fréquence montre un pic de fréquence qui appartient aux branches optique cette fréquence est dus à la vibration de plus légère atome N, la deuxième partie de basse fréquence montre un pic clair est dus de plus lord atome (Sb, Bi, As), est autre pic mais plus petit que le premier dus à l'atome Sr .

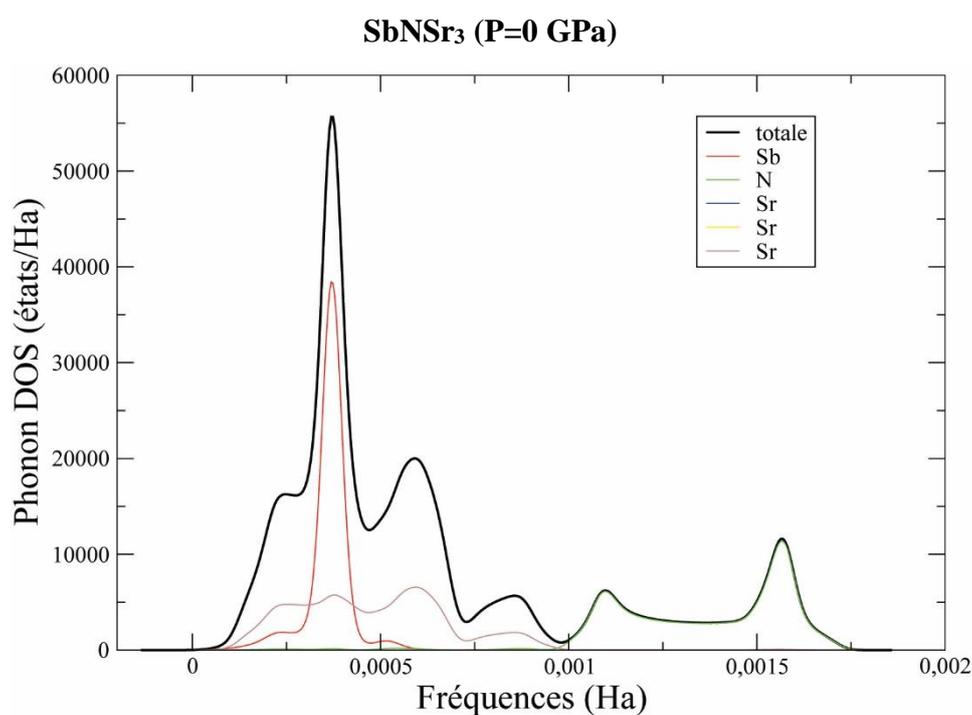


Figure 4.5 : Densité d'état des phonons pour SbNSr₃ à pression p = 0 GPa

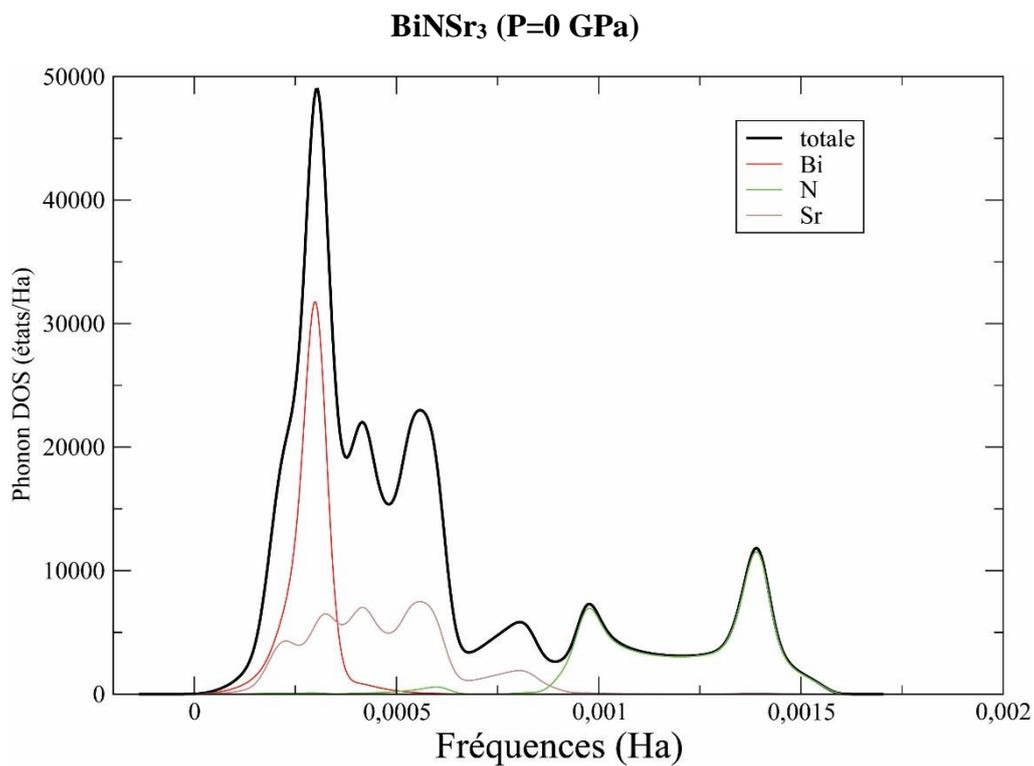


Figure 4.6 : Densité d'état des phonons pour BiNSr₃ à pression p = 0 GPa

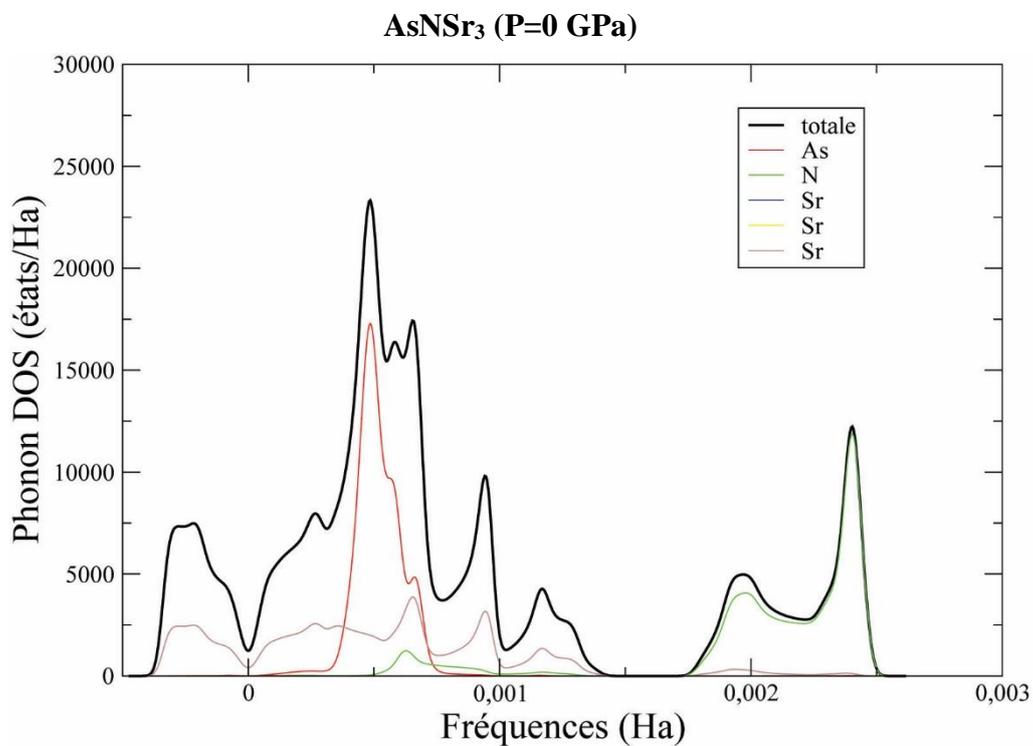


Figure 4.7 : Densité d'état des phonons pour AsNSr₃ à pression p = 0 GPa

Les fréquences de phonons au point Γ sont présentés au tableau 4.3, il est clair que tous les valeurs de fréquences sont similaires et ont des valeurs positives sauf pour AsNSr_3 (Γ_{TO_1} , Γ_{LO_1}) ont des valeurs négatives signifier l'instabilité de ce composé .

Tableau. 4.3: Les fréquences des phonons calculées à pression zéro du composés étudiés dans le point de haute symétrie Γ (en cm^{-1})

Point Γ	Fréquence (cm^{-1}) SbNSr_3	Fréquence (cm^{-1}) BiNSr_3	Fréquence (cm^{-1}) AsNSr_3
Γ_{TO_1}	78.017	68.77	-43.57
Γ_{LO_1}	78.017	82.40	-43.57
Γ_{TO_2}	80.06	82.40	76.31
Γ_{LO_2}	96.84	87.47	85.50
Γ_{TO_3}	155.74	137.49	109.37
Γ_{LO_3}	156.33	144.26	173.21
Γ_{TO_4}	216.03	193.41	389.00
Γ_{LO_4}	335.76	302.20	497.81

4-7 Les propriétés thermodynamiques

Toutes les propriétés thermodynamiques d'origine vibrationnelle peuvent être vues comme une intégrale sur la densité d'états vibrationnels dans le cadre de l'approximation harmonique [3]. La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre sont calculées dans le cadre de l'approximation harmonique, en fonction de la température dans l'intervalle de 0 à 1000 K en utilisant les relations (1.54), (1.55), (1.56) et (1.57), respectivement.

La figure 4.8 montre la variation de la chaleur spécifique des composés étudiés en fonction de la température (T), à basse température nous constatons une augmentation plus rapide de C_v en fonction de la température. Quand la température dépasse 300 K, la valeur de la capacité calorifique C_v approche graduellement de la limite de Dulong-Petit $3nR$ tel que $n=5$ atomes, $R= 8.3145 \text{ j/mol.K}$

On remarque aussi que la variation de C_v suit cet ordre :

$$C_v(\text{BiNSr}_3) > C_v(\text{SbNSr}_3) > C_v(\text{AsNSr}_3)$$

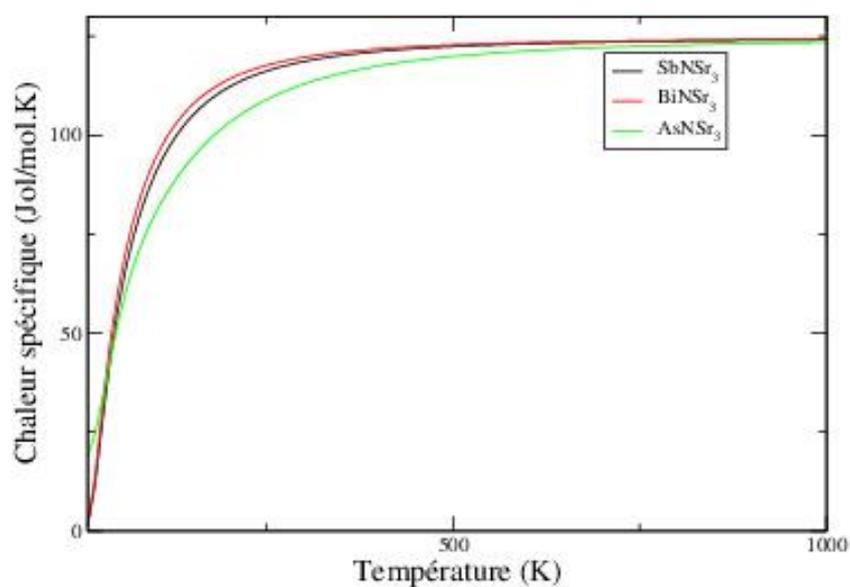


Figure 4.8 : Chaleur spécifique C_v des composés $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$

L'entropie S est liée au désordre du système, d'après la figure 4.9, la variation de l'entropie des $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$ en fonction de la température est similaire, on voit que l'entropie tend vers une valeur petite quand la température tend vers zéro et elle augmente avec l'augmentation de température. On remarque aussi que :

$$S(AsNSr_3) > S(BiNSr_3) > S(SbNSr_3)$$

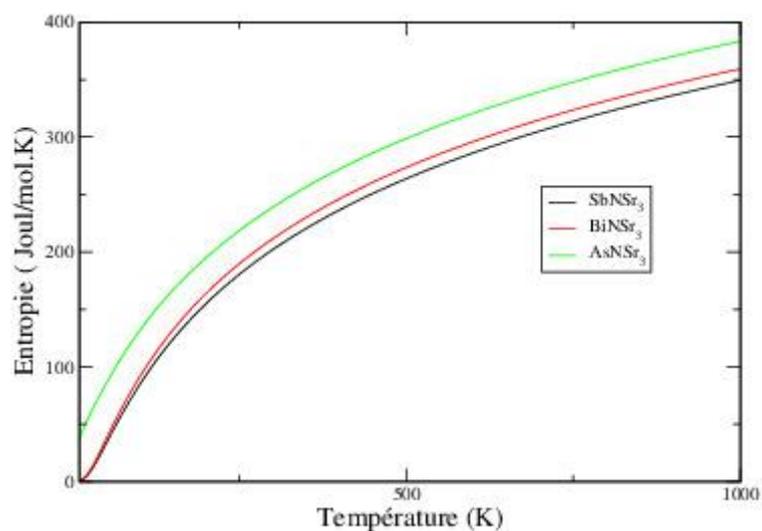


Figure 4-9: Entropie S des composé $SbNSr_3$, $BiNSr_3$ et $AsNSr_3$

Figures (4.10) et (4.11) présentent la variation de l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température. Il est clair d'après ces figures que l'énergie interne augmente en fonction de la température par contre l'énergie libre diminue en fonction de la température.

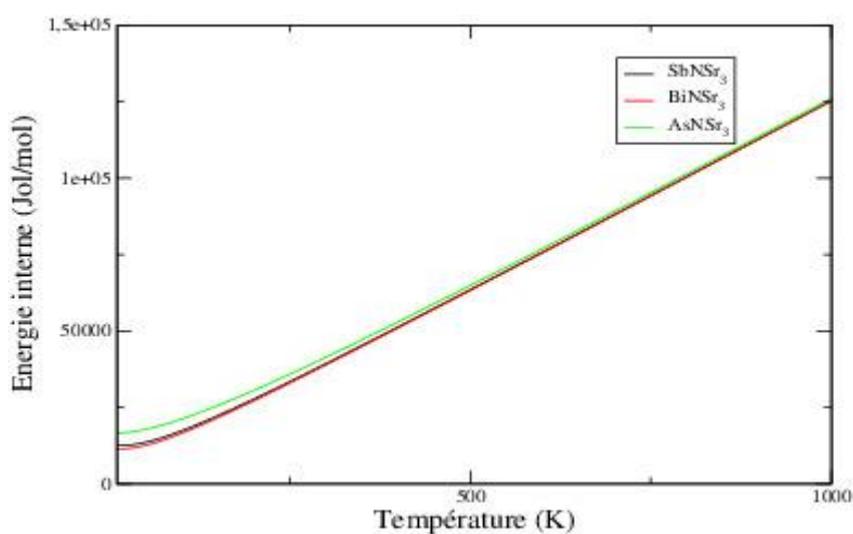


Figure 4.10 :Energie interne ΔE des composé SbNSr₃ , BiNSr₃ et AsNSr₃

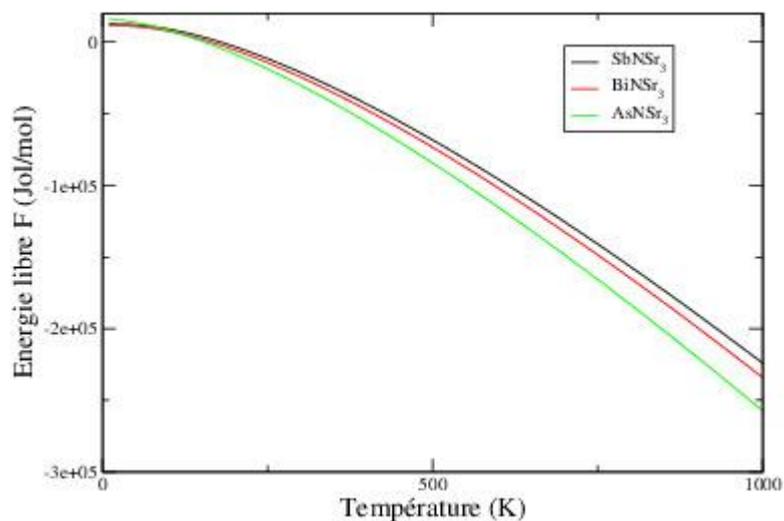


Figure 4.11: Energie libre F des composé SbNSr₃ , BiNSr₃ et AsNSr₃

Références

- [1] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 (1965) 140.
- [2] The abinit code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors, URL <http://www.abinit.org>.
- [3] P. Giannozzi, D. de Croncoli, P. Pavonve and S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43 723(1991)
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [5] J. H. Monkhorst, D. J. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), (1976) 5188.
- [6] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [7] D. R. Hamann. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, 88(8), (2013) 085117.
- [8] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 30 (1994) 244.
- [9] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, F. Rahal and S. Maabed, "Prediction study of the structural, elastic and electronic properties of ANSr₃ (A = As, Sb and Bi)," *Computational Materials Science* vol. 46 no. 4 pp. 881–886, (2009).
- [10] F. Gabler, M. Kirchner, W. Schnelle et al., "(Sr₃N)E and (Ba₃N)E (E = Sb, Bi): synthesis, crystal structures, and physical properties," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 630, no. 13-14, pp. 2292–2298, (2004).
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_atomique
- [12] <https://materialsproject.org/materials/>

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés anti-pérovskite de structure cubique simple $XNSr_3$ ($X=Sb, Bi$ et As). Nous avons utilisé la méthode des ondes planes et pseudo potentiel (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et la méthode de la réponse linaires (DFPT).

Les résultats obtenus des propriétés structurales tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité B sont en bon accord avec les valeurs expérimentaux et théoriques. Le paramètre de maille pour $a_0(AsNSr_3) < a_0(SbNSr_3) < a_0(BiNSr_3)$, ce résultat peut expliquer à ceux des rayons atomiques de $R(As) \approx 1.15 \text{ \AA} < R(Sb) \approx 1.45 \text{ \AA} < R(Bi) \approx 1.6 \text{ \AA}$. Le module de compressibilité a un comportement inverse, ce comportement est en accord avec la relation entre B et a_0 , $B \propto V_0^{-1}$.

Les spectres de dispersion sont calculés à pression $p=0$ GPa, montre 15 branches; 3 acoustiques et 12 optiques, les valeurs de fréquences de $SbNSr_3$ et $BiNSr_3$ sont positives, ce indique leurs stabilités dynamiques par contre le composé $AsNSr_3$ a des valeurs négatives ce qui indique l'instabilité de la phase de ce composé à pression zéro. Les spectres des phonons obtenus sont en bon accord avec d'autres résultat obtenu de l'étude de ces composés.

Nous avons évalué les calculs des grandeurs thermodynamiques d'origine vibrationnelle à l'aide des densités d'états des phonons (DOS), les chaleurs spécifiques des composés étudiés sont similaires et augmentent en fonction de la température, et tend vers la valeur de Dulong et Petit à haute température. Les valeurs calculées de l'entropie et l'énergie interne augmentent en fonction de la température. Tandis que l'énergie libre diminue en fonction de la température.