

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat LMD

Présenté par :
Melle Kadri Asma

Intitulé

Etude ab initio des propriétés des nouveaux alliages à base de terre rare de type $(REX_n, REXY_n)$ ($RE=$ Terre rare, $X=N$, $Y=O, F, \dots$)

Faculté : Physique
Département : Génie Physique
Domaine : Science de la matière
Filière : physique
Intitulé de la Formation : Physique de la matière condensées

Devant le Jury :

Membres de Jury	Grade	Qualité	Domiciliation
RAHMANI RABIA	MCA	Président	USTO-MB -Oran
HIADSI SAID	Professeur	Promoteur	USTO-MB -Oran
ADLI WALID	MCA	Examinateur	USTO-MB -Oran
ABIDRI BOUALEM	Professeur		UNIVERSITE DE SIDI BEL ABBES
BOUAFIA HAMZA	Professeur		UNIVERSITE DE TIARET
BAHLOULI SOUMIA	MCB	Membre Invité	USTO-MB -Oran

Année Universitaire : 2023/2024

Table des matières

Introduction générale (1)

Références bibliographiques (4)

Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de densité

Introduction (6)

1.2 Équation de Schrödinger (6)

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer (7)

1.4 Approximation de Hartree-Fock (Approximation des électrons libres) (8)

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (9)

1.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn (10)

1.5.2 Equations de Khon et Sham (11)

1.5.3 Approximation de la densité locale (LDA) (12)

1.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) (13)

1.6 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) (15)

Références bibliographiques (16)

Chapitre 2 : Méthodes de base de calcul

2.1 Introduction (18)

2.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) (18)

2.2.1 Méthode APW (Augmented Plane Wave) (18)

2.2.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) (20)

2.2.3 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+ lo) (21)

2.2.4 Méthode APW+lo (<i>Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals</i>)	(21)
2.2 La méthode du pseudopotential	(22)
2.2.1 Construction des Pseudopotentiels	(23)
Références bibliographiques	(24)

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

3.1 Introduction	(26)
3.2 Les structures cristallines des composés	(26)
3.2.1 Les composés binaires	(26)
3.2.1.a La phase NaCl (type B1)	(26)
3.2.1.b La phase CsCl (type B2)	(27)
3.2.1.c La phase de ZnS (type B3)	(27)
3.2.2 La structure cubique Antipérovskite	(27)
3.3 Détails de calculs (<i>Considération technique</i>)	(29)
3.3.1 La méthode FP-LAPW	(29)
3.3.2 La méthode PP-PW	(30)
3.4 Les propriétés structurales	(31)
3.4.1 Système binaires YN	(31)
3.4.2 Système ternaire ANX ₃	(34)
3.5 Les Propriétés Élastiques	(41)
3.5.1 Système binaires YN	(42)
3.5.2 Système ternaire ANX ₃	(45)
3.6 Les Propriétés Électroniques	(48)
3.6.1 Système binaires YN	(48)
3.6.2 Système ternaire ANX ₃	(62)
3.7 Les Propriétés Dynamiques	(72)
3.7.1 Système binaires YN	(73)

3.7.2 Système ternaire ANX_3	(81)
<i>Références bibliographiques</i>	(92)
<i>Conclusion générale</i>	(95)

Liste des figures

- Figure 1.1 :** Diagramme de différentes étapes d'un calcul auto-cohérent des équations de Kohn et Sham (14)
- Figure 2.1 :** Potentiel « Muffin-Tin » (20)
- Figure 3.1 :** Représentation de la structure des YN dans les trois phase cubiques B1, B2 et B3..... (27)
- Figure 3.2 :** Représentation de la structure antipérovskite cubique de type ANX_3 (28)
- Figure 3.3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé YN dans les trois structures cubiques B1, B2 et B3 en utilisant l'approche de GGA (32)
- Figure 3.4 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $AlNY_3$ (37)
- Figure 3.5 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $GaN Y_3$ (38)
- Figure 3.6 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $AlNLa_3$ (39)
- Figure 3.7 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $GaNLa_3$ (40)
- Figure 3.8 :** Structure de bandes de YN dans la phase B1 obtenue par GGA et mBJ (51)
- Figure 3.9 :** Structure de bandes de YN dans la phase B1 obtenue par GGA et YS-PBE0..... (52)
- Figure 3.10 :** Zoom de la structure de bandes de YN dans la phase B1 obtenue par GGA, Mbj et YS-PBE0 (53)
- Figure 3.11 :** Structure de bandes de YN dans la phase B3 obtenue par GGA et mBJ (54)
- Figure 3.12 :** Structure de bandes de YN dans la phase B3 obtenue par GGA et YS-PBE0... (55)
- Figure 3.13 :** Zoom de la structure de bandes de YN dans la phase B3 obtenue par GGA, mBJ et YS-PBE0 (56)
- Figure 3.14 :** Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B1 obtenue par GGA ... (57)
- Figure 3.15 :** Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B1 obtenue par mBJ (58)
- Figure 3.16 :** Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B1 obtenue par YS-PBE0..... (58)
- Figure 3.17 :** Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B3 obtenue par GGA... (60)
- Figure 3.18 :** Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B3 obtenue par mBJ (60)

Figure 3.19 : Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B3 obtenue par YS-PBE0	(61)
Figure 3.20 : Structure de bandes de AlNY ₃ obtenue par GGA	(63)
Figure 3.21 : Structure de bandes de GaNY ₃ obtenue par GGA	(64)
Figure 3.22 : Structure de bandes de AlNLa ₃ obtenue par GGA	(65)
Figure 3.23 : Structure de bandes de GaNLa ₃ obtenue par GGA	(66)
Figure 3.24 : Densité d'états totale et partielle du composé AlNY ₃	(68)
Figure 3.25 : Densité d'états totale et partielle du composé GaNY ₃	(69)
Figure 3.26 : Densité d'états totale et partielle du composé AlNLa ₃	(70)
Figure 3.27 : Densité d'états totale et partielle du composé GaNLa ₃	(71)
Figure 3.28 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) de YN dans la phase B1.....	(77)
Figure 3.29 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) de YN dans la phase B2.....	(78)
Figure 3.30 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) de YN dans la phase B3.....	(79)
Figure 3.31 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques au point (Γ) du composé YN dans la phase B1	(80)
Figure 3.32 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques au point (Γ) du composé YN dans la phase B3	(80)
Figure 3.33 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) pour AlNY ₃	(83)
Figure 3.34 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) pour GaNY ₃	(84)
Figure 3.35 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) pour AlNLa ₃	(85)
Figure 3.36 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) pour GaNLa ₃	(86)
Figure 3.37 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour AlNY ₃	(88)
Figure 3.38 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour GaNY ₃	(89)

Figure 3.39 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour AlNLa_3 (90)

Figure 3.40 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour GaNLa_3 (91)

Liste des tableaux

- Tableau 3.1 :** Les rayons muffin-tin (R_{MT}) en u.a choisis dans chaque composé en utilisant l'approximations GGA (29)
- Tableau 3.2 :** Les valeurs de l'énergie de coupure ($E_{cut-off}$) utilisées en Ry..... (30)
- Tableau 3.3 :** Paramètre de maille a (Å), le module d'incompressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B' de YN dans les phases cubiques B1, B2 et B3, comparés aux valeurs expérimentales et théoriques (33)
- Tableau 3.4 :** Paramètre de maille a (Å), le module d'incompressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B' de YN dans les phases cubiques B1, B2 et B3, comparés aux valeurs expérimentales et théoriques (36)
- Tableau 3.5 :** Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module d'incompressibilité B (GPa), le module cisaillement G (GPa), le module de Young E , le coefficient de poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le rapport B/G pour le matériau YN dans les trois phases cubiques B1, B2 et B3 (44)
- Tableau 3.6 :** Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module d'incompressibilité B , de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le rapport B/G pour les antipérovskites ANX_3 avec ($A=Al, Ga$ et $X= Y$ ou La) (47)
- Tableau 3.7 :** Les valeurs d'énergies de gap direct et indirect de YN dans les phases cubiques B1 et B3 (50)
- Tableau 3.8 :** Fréquences des modes optiques longitudinales (LO) et transversales (TO) en (cm^{-1}), au point (Γ) de YN dans les phases B1 et B3 (76)
- Tableau 3.9 :** la charge effective de Born Z^* (en Coulomb) et la constante diélectrique ϵ^∞ pour le nitrure YN dans les deux phases B1 et B3 (76)
- Tableau 3.10 :** Les fréquences des modes optiques (cm^{-1}) au point (Γ) pour ANX_3 ($A=Al, Ga$ et $X= Y, La$) (82)

Remerciements

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Professeur Hiadsi Said d'avoir été mon directeur de thèse. Son expertise, son soutien et ses conseils ont été cruciaux pour la réussite de ce projet.

Je souhaite également remercier chaleureusement Madame Rahmani Rabia pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant mon jury de thèse, ainsi que tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Un grand merci au Professeur Bouafia Hamza et au Professeur Elchikh Mokhtar pour leur collaboration et leur précieuse aide dans le travail conjoint sur mes articles.

Je n'oublierai jamais de remercier la Docteure Seddiki Hayat MCA de l'université USTO pour son soutien inestimable, ainsi que tous les membres du Laboratoire de Microscope Électronique et des Sciences des Matériaux de l'USTO.

Dédicace

À la mémoire de mes grands-parents,

À mes chers parents,

À mes frères et à toute ma famille,

À ma très chère sœur Sihem,

À tous mes amis,

Introduction générale

Les chercheurs et les scientifiques s'efforcent toujours de trouver et de synthétiser de nouveaux matériaux dont les propriétés suivent les progrès technologiques et correspondent à diverses applications, telles que les dispositifs électroniques et optoélectroniques, ainsi que les applications médicales et biophysiques.

Parmi les matériaux d'intérêt industriel et technologique, les nitrures de terres rares suscitent un vif intérêt en raison de leurs applications dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques, ainsi que de leurs propriétés structurales, électroniques et phoniques variées.

Les terres rares regroupent les éléments du tableau périodique de la série des lanthanides, allant du lanthane (La) au lutécium (Lu), ainsi que l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). La Chine assure actuellement 95 % de la production mondiale de terres rares [1] et continue de dominer le marché mondial [2]. Les terres rares sont qualifiées de "rares" en raison de leur rareté à l'état exploitable commercialement, ainsi que de la complexité de leur processus de séparation. De plus, certains de ces minerais peuvent être associés à des éléments radioactifs, ce qui rend leur traitement sécurisé difficile et coûteux [3].

Les nitrures de terres rares sont des composés à base d'azote contenant des éléments de terres rares. Ils peuvent être classés en plusieurs groupes en fonction du nombre de constituants : les composés binaires de la forme ReN et les composés ternaires résultant de la combinaison de plusieurs nitrures binaires. Les nitrures de terres rares sont synthétisés par différentes méthodes, telles que la réduction carbothermique. À une température de $1500^{\circ}C$, le nitrure de terres rares peut être obtenu à partir du carbure de terres rares [4].

Les propriétés magnétiques des nitrures de terres rares sont particulièrement intéressantes en raison de la présence d'orbitales 4f partiellement remplies et très localisées [5]. De plus, les nitrures de terres rares ont une nature électronique différente, allant de métallique ou semi-métallique à semi-conducteur ou bien des isolants. Les propriétés de semi-conducteur des nitrures de terres rares sont suggérées par leur similitude chimique avec les composés intermétalliques classiques de type III-V, qui sont constitués d'éléments des troisièmes et cinquièmes colonnes du tableau périodique et sont connus pour être des semi-conducteurs [6]. Des études antérieures ont également démontré l'existence de familles de nitrures de terres rares qui présentent des propriétés de semi-conducteurs magnétiques [7,8].

Actuellement, le domaine de la recherche sur les nitrures de terres rares connaît une croissance rapide, stimulée par la demande de matériaux pour les dispositifs électroniques et spintroniques. Les propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques de certains nitrures de terres rares ont suscité un vif intérêt en raison de la possibilité d'exploiter le spin des porteurs de charge dans les technologies des semi-conducteurs, à la fois pour les sciences fondamentales et appliquées [7]. D'autres familles de matériaux à base de terres rares contenant de l'azote, tels que les pérovskites et les antipérovskites, ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés optiques, photocatalytiques, diélectriques et magnéto-résistives intéressantes [9]

Les applications de ces matériaux requièrent une connaissance approfondie de leurs propriétés importantes. Dans la plupart des cas, l'extraction de ces matériaux à partir de la nature est difficile, en particulier pour les terres rares qui contiennent des quantités significatives d'éléments radioactifs tels que l'uranium et le thorium. Ces éléments peuvent entraîner une contamination de l'air, de l'eau, du sol et des eaux souterraines [10]. De plus, il est difficile d'étudier expérimentalement les propriétés de la plupart des nitrures de terres rares car ils sont généralement instables dans les conditions ambiantes [11].

Récemment, les chercheurs se sont appuyés sur des études et des résultats de méthodes théoriques pour les appliquer dans les domaines scientifiques et industriels, en particulier avec le développement de l'informatique et des ordinateurs. Les études théoriques reposent sur des programmes de simulation et des dispositifs à haute capacité pour étudier les propriétés et les différentes structures des matériaux.

Dans le cadre de cette thèse, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales (paramètre de maille, stabilité structurelle...), électroniques (bande d'énergie, DOS...), élastiques (constantes élastiques, module de Young...) et vibrationnelles (stabilités dynamiques, modes de vibrations...) des composés à base d'azote des terres rares. Pour cela, nous avons utilisé le programme WIEN2k [12, 13], qui base sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), intégré dans le cadre théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin d'obtenir les propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages de nitrures de terres rares. En outre, pour étudier les phonons et la stabilité dynamique, nous avons utilisé la méthode du pseudo-potentiel (PP) intégrée dans le code QUANTUM ESPRESSO (QE) [14, 15].

L'objectif de notre travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés des composés binaires YN et des antipérovskites AlNY_3 , GaNY_3 , AlNLa_3 et GaNLa_3 . Pour le binaire, nous avons commencé par rechercher la phase la plus stable parmi trois structures cubiques candidates : NaCl (B1), CsCl (B2) et Zinc Blende (B3). Ensuite, nous nous intéressons à fournir des informations suffisantes sur les propriétés des antipérovskites, notamment leurs propriétés et leur stabilité dynamiques. Selon nos recherches bibliographiques, notre étude est considérée comme la première du genre.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre passe en revue les fondements théoriques de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue la base des méthodes de calcul utilisées dans ce travail. La dernière partie de ce chapitre présente un résumé de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), qui est mise en œuvre dans le code QUANTUM-ESPRESSO [14, 15]. Pour le calcul des propriétés vibrationnelles.
- Le deuxième chapitre présente les deux principales méthodes de calcul utilisées dans ce travail. La première méthode est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), mise en œuvre dans le code Wien2k [12, 13] (**Wien** : le nom allemand de Vienne, et de **2k** qui fait référence au fait qu'il s'agit d'une version améliorée ou mise à jour d'un programme précédent). La deuxième méthode est la méthode du pseudopotentiel (PWscf), implémentée dans le code QUANTUM-ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [14, 15].
- Le troisième chapitre présente nos résultats, leur interprétation et une comparaison avec des travaux théoriques et expérimentaux pertinents.
- Finalement, nous concluons ce travail par une conclusion générale.

Dans cette thèse, on a concentré principalement notre étude sur les matériaux antipérovskites dont la formule est RE_3NX au lieu du composé RENX_3 citée dans le titre de cette thèse. En effet, il est essentiel de souligner que cette formule n'existe pas dans les structures traditionnelles des pérovskites ou des antipérovskites. De ce fait et pour rester dans le même contexte de notre recherche, on a opté pour un petit changement stochéométrique dans la suite de notre travail. Cependant, on envisage dans le futur de consacrer d'autres travaux qui seront basés sur cette formule.

Références bibliographiques :

- [1] J. P. Clamadieu, E. Butstraen, *Responsabilité et environnement*, (2), (2010) 92-98.
- [2] J. A. Ober, Mineral commodity summaries. *US Geological Survey Reston* (2017).
- [3] Unctad, “Coup d’oeil sur les produits de base - Edition spéciale sur les terres rares (N°5).”
- [4] Y. Hirayama, K. Suzuki, A. Fujita, K. Takagi, *AIP advances*, 9(4), (2019)045221.
- [5] P. Larson, W. R. Lambrecht, , A. Chantis, , M. Van Schilfgaarde., *Physical Review B*, 75(4), (2007) 045114.
- [6] N. Sclar, *Journal of Applied Physics*, 35(5), (1964) 1534-1538.
- [7] F. Natali, B. J. Ruck, N. O. Plank, H. J. Trodahl, S. Granville, C. Meyer, W. R. Lambrecht, *Progress in Materials Science*, 58(8), (2013)1316-1360.
- [8] N. N. Som, V. H. Mankad, S. D. Dabhi, A. P. K. Jha. Patel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 448, (2018)186-191.
- [9] A. Fuertes, *Journal of Materials Chemistry*, 22(8) (2012) 3293-3299.
- [10] V. Balaram, *Geoscience Frontiers*, 10(4), (2019)1285-1303.
- [11] J. Yang, F. Gao, H. Wang, H. Gou, X. Hao, Z. Li, *Materials Chemistry and Physics*, 119(3), (2010) 499-504.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152 (2020), 074101.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn, Universit`at Wien, Austria), 2018, 3-9501031-1-2.
- [14] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), (2009)395502.
- [15] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, (2001). *Reviews of modern Physics*, 73(2), 515.

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de densité
(*DFT*)

1.1 Introduction :

L'objectif principal de la physique du solide et de la chimie quantique est d'étudier, de comprendre et de décrire les propriétés des systèmes solides (composés de noyaux et d'électrons). La description quantique d'un système électronique repose sur l'équation de Schrödinger. La difficulté de résoudre cette équation dans la plupart des cas réside dans les fortes interactions entre les électrons et les noyaux qui constituent les matériaux, formant ainsi un système à plusieurs corps.

Plusieurs approximations ont été proposées pour obtenir une solution exacte à l'équation de Schrödinger, valable pour n'importe quel système atomique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique utilisée pour déterminer la structure électronique de la matière condensée. En effet, cette théorie permet une application efficace des principes fondamentaux de la mécanique quantique dans des codes de calcul numérique afin de déterminer les propriétés et les stabilités d'un système moléculaire ou cristallin. De plus, la force des calculs DFT réside dans leur capacité à étudier les matériaux dans différentes conditions de pression et de température.

1.2 Équation de Schrödinger :

Un solide est un système matériel constitué de plusieurs particules en interaction entre elles. Ces particules comprennent les noyaux, des particules lourdes et chargées positivement, ainsi que les électrons, des particules légères et chargées négativement. Généralement, le solide est organisé dans un réseau cristallin contenant N noyaux. Nous sommes donc confrontés à un problème à $N+Z$ électrons en interaction électromagnétique, ce qui constitue un problème à plusieurs corps. Les propriétés d'un solide sont étroitement liées à la dynamique de ces particules. L'état de ce groupe de particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1], l'équation de Schrödinger est le départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux, qui est donnée par la relation suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (1-1)$$

Avec

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système et E son énergie totale.

H : Opérateur Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) s'écrit :

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1-2)$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \text{ (Energie cinétique des électrons)}$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \nabla_k^2 \text{ (Energie cinétique des Noyaux)}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (Energie potentielle de répulsion entre les électrons)}$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{l,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \text{ (Énergie potentielle d'interaction entre les noyaux)}$$

$$V_{e-N} = - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \text{ (Énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons)}$$

Avec :

m : la masse d'électron, M : la masse de Noyau, \vec{r}_i et \vec{r}_j : vecteurs des positions des électrons (i) et (j) respectivement, \vec{R}_k et \vec{R}_l vecteurs des positions des noyaux (k) et (l) respectivement, Z_i et Z_j correspondent au numéro atomique des noyaux (k) et (l).

La solution de l'équation de Schrödinger (1-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Il est impossible de trouver une solution générale, analytique ou numérique à cette équation. Il n'existe pas de méthode générale en mécanique quantique moderne qui permettrait de résoudre ce problème, qui contient un grand nombre de particules. Pour cela, il existe plusieurs approches.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

On sait que la masse des noyaux est nettement lourde par rapport à la masse des électrons, et donc la vitesse des électrons est nettement supérieure à la vitesse des noyaux, l'approximation de Born-Oppenheimer [2] consiste à ignorer l'énergie cinétique des noyaux ($T_N = 0$) et à considérer l'interaction entre eux comme constante ($V_{N-N} = cte$), l'hamiltonien globale du système devient :

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (1-3)$$

Avec :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (1-4)$$

H_e : L'Hamiltonien des électrons.

$$H_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (1-5)$$

L'équation de Schrödinger pour les électrons devient alors :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (1-6)$$

1.4 Approximation de Hartree-Fock (Approximation des électrons libres) :

L'approximation de Born-Oppenheimer nous amène à chercher des solutions (approchées) de l'hamiltonien électronique, L'approximation de Hartree [3] L'approximation de Hartree est basée sur le modèle indépendant des électrons, ce qui signifie que chaque électron se déplace de manière indépendante dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Ainsi, l'hamiltonien du système peut s'écrire comme suit :

$$H = \sum_i H_i \quad (1-7)$$

Avec :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + v_i(r_i) \quad (1-8)$$

Tel que :

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|} : \text{(Energie potentielle de l'électron (i) dans le champ des noyaux (k))}$$

avec R_k^0 est la position fixe des noyaux (k).

$$v_i(r_i) = \frac{-1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} : \text{(Le champ effectif de Hartree).}$$

La fonction d'onde totale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'onde de tous les électrons à la forme :

$$\psi(r_1, r_2, r_3 \dots) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_n(r_n) \quad (1-9)$$

$$\psi = \prod_{i=1}^n \psi_i(r_i) \quad (1-10)$$

L'énergie totale du système s'écrit comme la somme des énergies de chaque état électronique :

$$E = E_i = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (1-11)$$

$$E = \sum E_i \quad (1-12)$$

1.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn [8], La théorie énonce les faits suivants :

L'énergie totale E d'un système d'électrons interagissant à un potentiel externe V_{ext} est une fonction unique de la densité des électrons $\rho(r)$:

$$E = E(\rho) \quad (1-16)$$

Cette constatation peut être considérée comme étant le point de départ de la DFT [10].

La fonction d'énergie s'exprime sous la forme :

$$\begin{aligned} E(\rho) &= \langle \psi | H | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T_e + V_{e-e} + V_{ext} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (1-17)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit :

$$\begin{aligned} E(\rho) &= F_{HK}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \\ F_{HK}(\rho) &= \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (1-18)$$

$F_{HK}(\rho)$ Est la fonction de Hohenberg et Kohn dans un système électronique.

- Hohenberg et Kohn ils ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle de la densité, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1-19)$$

Donc il reste à déterminer $F_{HK}(\rho)$:

$$F_{HK}(\rho) = T_e(\rho(r)) + V_{e-e}(\rho(r)) \quad (1-20)$$

$T_e[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique du système.

$V_{e-e}[\rho(r)]$: est le terme d'interactions électrons – électrons.

Dans le cas d'un système spin polarisé, l'énergie total devienne fonctionnelle de la densité des deux états de spin (up \uparrow , down \downarrow) (1-21) :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (1-21)$$

$$E(\rho) = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (1-22)$$

L'utilisation de cette approche variationnelle est limitée à la recherche de l'énergie de l'état fondamental, en addition la fonction de Hohenberg et Kohn $F_{HK}(\rho)$ est difficile à approcher directement.

1.5.2 Equations de Kohn et Sham :

Les méthodes de la DFT se sont popularisées après que Kohn et Sham [9] en 1965, L'idée sous-jacente de Kohn-Sham était de séparer l'énergie cinétique en deux parties, l'une pouvant être calculée exactement, T_s , et l'autre apparaissant comme une petite correction à apporter à l'énergie. Dans ce deuxième terme, apparaît alors la corrélation électronique, aussi ils ont écrit la densité électronique $\rho(r)$ comme étant la somme des densités de particules libres, et ils ont utilisés le principe de variation pour déterminer la densité d'état et l'énergie de l'état fondamental, alors que la densité $\rho(r)$ est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (1-23)$$

$$T[\rho(r)] = T_s(\rho(r)) + V_c(\rho(r)) \quad (1-24)$$

$T(\rho(r))$: est l'énergie cinétique du système

$T_s(\rho(r))$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$V_c(\rho(r))$: est le potentiel de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{e-e}(\rho(r)) = V_H(\rho(r)) + V_x(\rho(r)) \quad (1-25)$$

$V_H(\rho(r))$: (Le terme de Hartree) est l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge.

$V_x(\rho(r))$: est le potentiel de l'échange qui est négligée par Hartree.

Donc :

$$\begin{aligned} F_{HK}(\rho) &= T_s(\rho(r)) + V_c(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_x(\rho(r)) \\ F_{HK}(\rho) &= T_s(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) \end{aligned} \quad (1-26)$$

Où :

$$V_{xc}(\rho(r)) = V_c(\rho(r)) + V_x(\rho(r)) \quad (1-27)$$

$V_{xc}(\rho(r))$: Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée potentiel d'échange-corrélation.

La fonctionnelle d'énergie pour un système en interaction s'écrit sous la forme :

$$E(\rho) = T_s(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r)) \quad (1-28)$$

$V_{ext}(\rho(r))$: décrit l'interaction coulombienne des électrons avec le potentiel externe.

$$V_{ext}(\rho(r)) = \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (1-29)$$

On en déduit les équations de Kohn et Sham [8] :

$$\left[T_s(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r)) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1-30)$$

Plus simplement, on peut écrire l'équation (1-30) sous la forme suivante :

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1-31)$$

$$\text{Tel que : } V_{eff}(r) = V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r)) \quad (1-32)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu par la dérivation de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité $\rho(r)$:

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (1-33)$$

Pour la résolution de l'équation de Kohn-Sham (1-28) on a besoin d'appliquer la méthode des cycles itératifs selon le schéma proposé en figure 1.1

Le potentiel de Hartree V_H et l'énergie cinétique du système T_s puissent être établis de manière exacte, mais pour le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} ne présente pas de formulation explicite, Tout le but des développements et des approximations récents dans le cadre des méthodes de la Fonctionnelle de la Densité DFT est donc de calculer au mieux cette partie d'échange-corrélation.

1.5.3 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA) est approchée le terme d'échange et corrélation $E_{xc}(\rho(r))$ par une fonction locale de la densité, qui cette fonction

variante très lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent.

Dans cette approximation, l'expression $E_{xc}(\rho(r))$ est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1-34)$$

Avec : $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

Dans le cas des matériaux magnétiques, en utilisant le principe du spin électronique, l'approximation de la densité locale (LDA) prend la forme de l'approximation de densité de spin locale (LSDA) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)] dr \quad (1-35)$$

1.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant de la densité d'électron et de son gradient, peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (1-36)$$

Où : f est une fonction dépend en particulier de la GGA utilisée.

Dans le cadre des méthodes GGA, Il existe plusieurs paramétrisations, parmi celles de Perdew et Wang (GGA-PW) (1992) [11] et Perdew et al. (GGA-PBE) (1996) [12]. En général, l'approximation GGA améliore certaines propriétés physiques par rapport à l'approximation LDA comme les énergies totales et l'énergie de liaison, nous avons utilisé dans ce travail la méthode GGA-PBE [12], qui a donné des résultats satisfaisants.

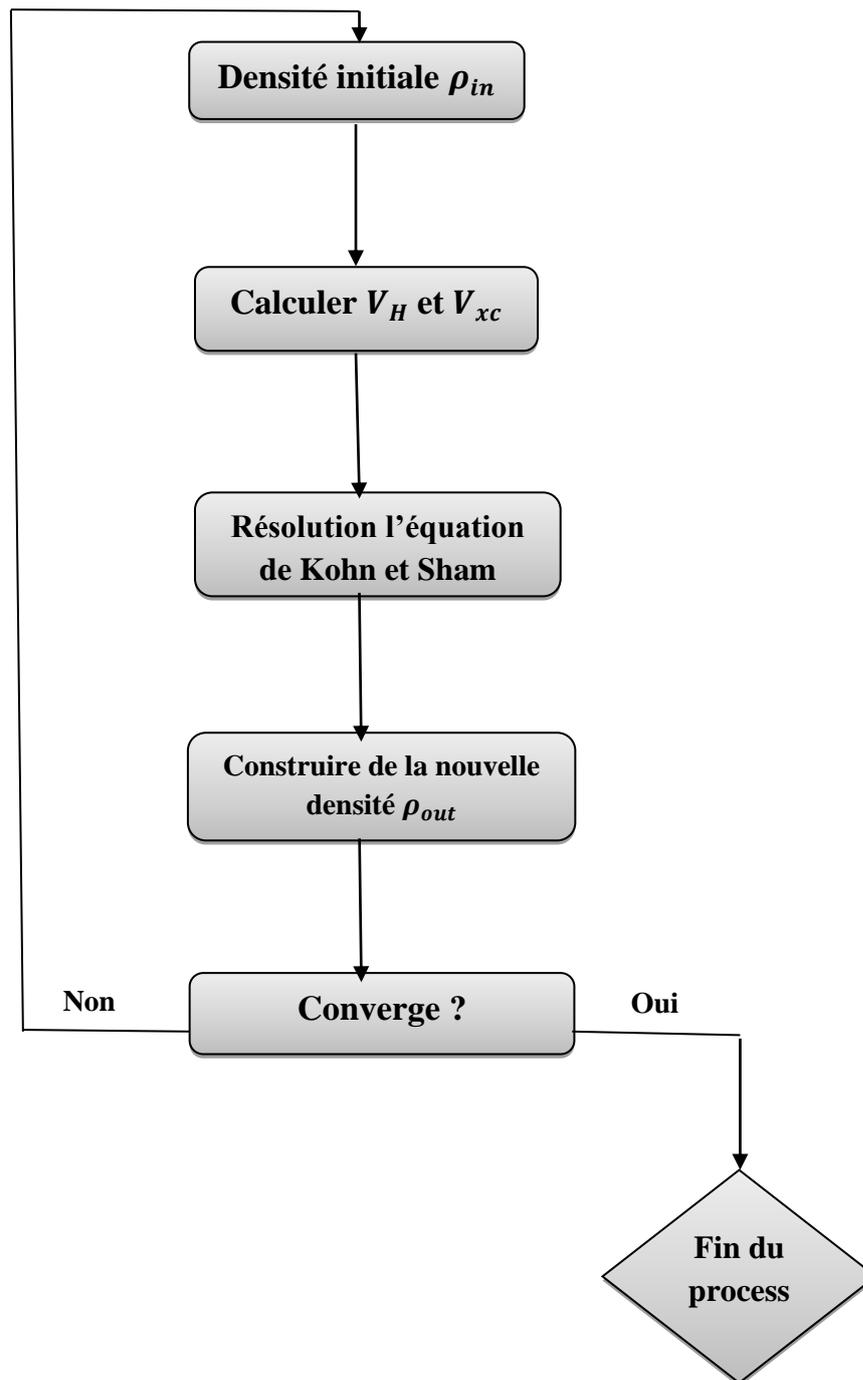


Figure 1.1 : Diagramme de différentes étapes d'un calcul auto-cohérent des équations de Kohn et Sham [9].

1.6 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT):

Devant l'impossibilité de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de N degrés de liberté dans le cadre de la DFT, il est obligé de passer aux approximations pour déterminer les différentes propriétés physiques.

Parmi ces méthodes, la DFPT [13,14] est une méthode *ab initio* incluse dans la méthode de la réponse linéaire établie pour les propriétés vibrationnelle et diélectriques des solides.

La théorie de perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) étudie la réponse d'un système quantique sous petite perturbation, où le système quantique est décrit au niveau des théories de la structure électronique du premier principe.

L'application la plus importante de DFPT est de calculer les propriétés de vibration telles que les phonons, qui peuvent ensuite être utilisées pour calculer de nombreuses propriétés physiques comme les transitions de phases, la stabilité thermodynamique, les propriétés thermiques.

On a deux hypothèses du calcul dans la théorie de DFPT : les approximations adiabatique et harmonique. Ces deux dernières approximations, sont formulées dans le cadre de la mécanique quantique pour les dynamiques atomique et électronique d'un système quelconque.

Approximation adiabatique

Dans cette approximation, on considère que la réponse des électrons au mouvement nucléaire est adiabatique, c'est-à-dire la fonction d'onde dépend implicitement des positions nucléaires et elle est déformée progressivement lors de leurs variations et résoudre l'équation du mouvement des noyaux.

Approximation harmonique

Cette approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position d'équilibre et l'énergie du système peut être développée au second ordre en fonction des composantes cartésiennes des déplacements atomiques.

Références bibliographiques :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 489.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [3] E. Schrödinger, F. Klein, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods (1926).
- [4] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930) 795.
- [5] J. C. Slater, The theory of complex spectra. Physical Review, 34(10) (1929) 1293.
- [6] L. H. Thomas, Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society 23 (1927) 542-548.
- [7] E. Fermi, Zeitschrift für Physik, 48 (1928), 73-79.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical review, 136 (3B) (1964) B864.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Physical review, 140 (4A) (1965) A1133.
- [10] R. T. Ranaivoson, A. Raelina, H. Andrianiaina, R. Hanitriarivo, Density Functional Theory and its applications in Nanotechnology (2018).
- [11] J. P. Perdew, Y. Wang, Physical review B, 45(23) (1992)13244.
- [12] J. P. Perdew, , K. Burke, M. Ernzerhof, Physical review letters, 77(18) (1996) 3865.
- [13] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Physical review letters, 58 (18) (1987) 1861.
- [14] S. Baroni, S. Gironcoli, A. D. Corso, P. Giannozzi, Reviews of modern Physics, 73(2) (2001) 515.

Chapitre 2

Les méthodes de base de calcul

2.1 Introduction :

Afin de calculer la structure électronique des atomes, des molécules et des matériaux, plusieurs méthodes précises et efficaces ont été développées telles que :

Les anciennes méthodes sont :

- Le modèle de l'électron quasi libre
- Le modèle de l'électron quasi lié.

Les méthodes avancées ou ab-initio sont :

- La méthode des ondes planes avec pseudo-potential (PW-PPs).
- La méthode des ondes planes augmentées linéarisés avec plein potentiel (FP-LAPW).
- La méthode des ondes planes augmentées APW.

Ces méthodes tirent leur précision et leur efficacité de la théorie de la fonction de densité DFT, qui a prouvé ses résultats dans la prédiction de nombreuses propriétés du matériau cristallin. Ces calculs théoriques ont souvent remplacé les expériences lorsque celles-ci sont difficiles voire impossibles à réaliser.

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

2.2.1 La méthode APW (Augmented Plane Wave):

En 1937, Slater a développé la méthode des ondes planes augmentées APW [1] pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, l'idée de cette méthode basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin.

L'espace autour d'atomes est divisé en deux régions (figure 2.1) :

Des sphères appelées "Muffin-Tin", de rayon R_a , entourent les atomes MT (I) sans se chevaucher. La deuxième région est la zone interstitielle située entre les atomes (II). Dans les sphères atomiques (Muffin-Tin) (I), les fonctions d'onde sont exprimées sous forme de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. Dans la région interstitielle (II), il s'agit d'ondes planes.

La fonction d'onde est de la forme :

$$\begin{cases} \psi(r) = \sum_{lm} A_{atm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_a \\ \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_a \end{cases} \quad (2-1)$$

Où :

$\psi(\mathbf{r})$: la fonction d'onde.

Ω : le volume de la maille unitaire.

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en harmonique sphériques de Y_{lm} .

$U_l(r)$: la solution régulière de la partie radiale de l'équation Schrödinger qui s'écrit sous forme :

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

$V(r)$: la composante sphérique du potentiel dans la sphère (le potentiel Muffin-Tin).

E_l : L'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (1-2) sont orthogonales à tout état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère [2].

Le chevauchement entre les états est constant à partir de l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2-3)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

La modification introduite par Slater sur le choix particulier de ces fonctions d'onde dans des régions différents par le fait que :

- les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

La méthode APW sous cette forme n'est pas utilisée dans les programmes de calcul en raison de sa lenteur. Anderson [2] a introduit un ensemble de modifications de la méthode des ondes planes augmentées (APW), qui est basée principalement sur la représentation de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ augmentée à l'intérieur de la sphère de Muffin-Tin avec une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie, appelée la méthode des ondes planes augmentées linéairement LAPW, qui a été utilisée dans notre étude actuelle.

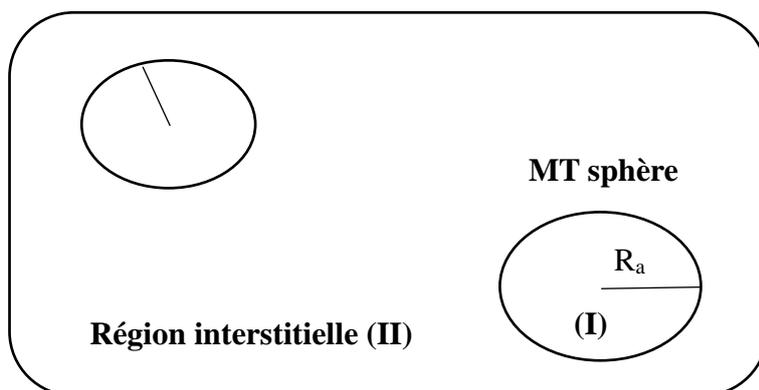


Figure 2.1 : Potentiel « Muffin-Tin ».

2.2.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) est une amélioration de la méthode APW qui a été proposée par Anderson [2] en 1975, dans cette méthode les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, la fonction $U_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2-4)$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\begin{cases} \psi(r) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_l(r) & \text{pour } r < R_a \\ \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & \text{pour } r > R_a \end{cases}$$

Où :

B_{lm} : Les coefficients de la dérivée de la fonction radiale $U_l(r)$, il est important de noter que les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

2.2.3 La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW + lo) :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Singh [3] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme 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 fonctions :

$$\begin{cases} \psi(r) = 0 & \text{pour } r < R_a \\ \psi(r) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r) + C_{lm}U_l(r)] Y_l(r) & \text{pour } r > R_a \end{cases}$$

Où : les coefficients C_{lm} sont déterminées tel que l'orbitale locale soit normalisé, et se rend nul en valeurs et en dérivées à la frontière des sphères MT. Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et des bandes de valence.

2.2.4 La méthode APW+lo (*Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals*) :

Dans la méthode APW+lo la base sera indépendante en énergie et a toujours la même taille que celui de la base APW. Les fonctions de base dans la méthode APW+lo [3] sont décomposées comme suit :

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

$$\begin{cases} \psi(r) = \sum_{lm} A_{lm}U_l(r)Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_a \\ \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_a \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} \psi(r) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_a \\ \psi(r) = 0 & \text{pour } r > R_a \end{cases}$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par la normalisation des orbitales locales et en considérant que l'orbitale locale a une valeur zéro en bord de sphère Muffin-Tin.

2.3 La méthode du Pseudopotentiel :

En 1959, Phillips et Kleinman [4,5] ont développé la méthode du pseudopotentiel largement utilisée pour calculer l'état fondamental des solides. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats efficaces ces dernières années.

La méthode des pseudopotentiels est introduite pour simplifier les calculs. Le principe du quel est inspirée l'approximation du pseudopotentiel est que les propriétés chimiques sont liées directement aux électrons de valence d'où on peut séparer les électrons en deux catégories : électrons de valence et électrons du cœur (cœur gélé).

Cette séparation suppose que les électrons du cœur peuvent être négligés dans la majorité des cas, c'est à dire les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine. "*cœur gélé*" est une approximation qui correspond au gel des orbitales de cœur trop profondes pour participer à la liaison chimique.

Le pseudopotentiel est construit à partir du potentiel atomique. Ainsi l'état propre du pseudopotentiel doit correspondre à l'état de valence du potentiel atomique. Il est possible d'utiliser un développement d'ondes planes dans les calculs des structures électroniques à cause de la présence d'un potentiel lisse dans la région du cœur.

Le remplacement du potentiel ionique par un faible potentiel permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en utilisant un certain nombre d'ondes planes. Ensuite, on a besoin de développer les fonctions d'ondes dans un potentiel ionique total. Les oscillations rapides des fonctions d'ondes de valence dans le cœur de l'atome ont été réduites et les états des électrons du petit cœur sont absents.

L'approximation du pseudopotentiel fournit une solution logique pour isoler le rôle fondamental joué par les électrons de valence dans le problème de la structure électronique.

Le pseudopotentiel d'un atome est caractérisé par :

- Le pseudopotentiel est relié seulement avec les électrons de valence.
- La valeur propre qui correspond à l'électron de valence est identique à celle du potentiel total.
- Les fonctions d'ondes sont identiques aux celles du potentiel total (tous les électrons).

2.3.1 Construction des Pseudopotentiels :

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel totale de plusieurs atomes est la somme des pseudopotentiel des atomes individuels.
- Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel.
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

Il existe quatre grands types de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudopotentiels à norme conservée (Norm-conserving NC) introduits par Hamman et al [6] .
- Les pseudopotentiels ultra-doux (Ultrasoft US) introduits par Vanderbilt [7], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP.
- Les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [8,9]
- Les pseudopotentiels projetés PAW, « Projector Augmented Wave » [10].

Tous les pseudopotentiels utilisés dans le cadre de cette étude sont les pseudopotentiels à norme conservée NC, les pseudopotentiels projetés PAW et les pseudopotentiels ultra-doux US qui ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code Quantum ESPRESSO [11,12].

Références bibliographiques :

- [1] J. C. Slater, *Physical Review*, 51(10) (1937) 846.
- [2] O. K. Andersen, *Physical Review B*, 12(8) (1975) 3060.
- [3] D. Singh, *Physical Review B*, 43(8) (1991) 6388.
- [4] J. C. Phillips, Kleinman, L. *Physical Review*, 116(2) (1959) 287.
- [5] L. Kleinman, J. C. Phillips, *Physical Review*, 118(5) (1960) 1153.
- [6] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Physical Review Letters*, 43(20) (1979) 1494.
- [7] D. Vanderbilt, *Physical review B*, 41(11) (1990) 7892.
- [8] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Physical Review B*, 54(3) (1996)1703.
- [9] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Physical Review B*, 58(7) (1998)3641.
- [10] G. Kresse, D. Joubert, *Physical review b*, 59(3), (1999) 1758.
- [11] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), (2009)395502.
- [12] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, (2001). *Reviews of modern Physics*, 73(2), 515.

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des propriétés physiques, telles que les propriétés structurales (paramètres de maille, le facteur d'incompressibilité et sa dérivée...), mécaniques (les constantes élastiques, le module d'incompressibilité, le mode de cisaillement ...), électroniques (la nature électronique, les bandes d'énergie...) et dynamiques (stabilités dynamiques, les fréquences de phonons...) de différents composés binaires et ternaires de terre rare à base d'azote.

Notre travail a été effectué par des études ab initio dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité DFT avec l'approximation GGA afin d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques. Pour les calculs des phonons, nous avons utilisé l'approximation de pseudo-potentiel (PP-PW) dans le cadre de la fonction densité de perturbation DFPT avec le code Quantum Espresso QE pour déterminer la stabilité dynamique de composés binaires et ternaires ainsi que la possibilité de les synthétiser expérimentalement.

3.2 Les structures cristallines des composés :

3.2.1 Les composés binaires :

Les matériaux nitrures de terre rare binaires sont formés à partir d'un élément de la colonne des éléments de terre rare Re et de l'azote N de la cinquième colonne. Généralement, les nitrures de terre rare sont nommés ReN. Les structures cubiques de ces composés sont divisées en trois phases :

a. La phase NaCl (type B1) :

Les composés binaires adoptent la structure "Rocksalt" (B1) dans le groupe spatial (225) F4-3m [1]. Dans cette maille cubique, les atomes de terre rare occupent les sommets du cube et les atomes de N sont situés au centre des faces avec les positions suivantes [2]:

Re : (0 0 0), ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0), (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)

N : ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}$ 0 0), (0 $\frac{1}{2}$ 0), (0 0 $\frac{1}{2}$)

b. La phase CsCl (type B2) :

Dans cette structure, les atomes de Re se trouvent aux huit coins du cube avec la position Re (0 0 0) [2], tandis que les atomes de N occupent le centre du cube ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). La phase cubique CsCl (nommée aussi Chlorure de Césium) est obtenue sous l'effet d'une compression de la phase B1 [2].

c. La phase de ZnS (type B3) :

La structure de ZnS (Zinc-Blende) est constituée sous l'effet d'une dilatation de la phase NaCl. Dans cette structure, les atomes Re forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), et les atomes N occupent un site tétraédrique dans ce réseau, avec un groupe spatial (216) F-43m. Les positions des atomes sont les suivantes [2] : Re (0 0 0), N ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$).

La figure (3.1) montre les structures cubiques B1, B2 et B3 de composé binaire YN.

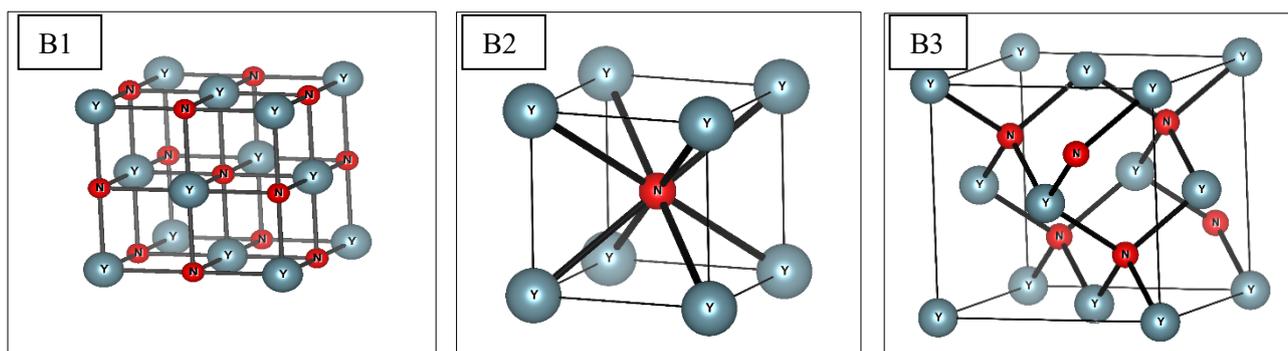


Figure 3.1 : Représentation de la structure des YN dans les trois phases cubiques B1, B2 et B3.

3.2.2 La structure cubique Antipérovskite :

Les antipérovskites, ou inverse pérovskites, sont des composés inorganiques ayant une structure de pérovskite, mais avec les cations remplacés par des anions et inversement [3]. Récemment, les chercheurs se sont intéressés à l'étude de structures équivalentes à la pérovskite, sous la forme AXM_3 , qui représente la formule générale de la structure antipérovskite. Dans cette structure, les atomes métalliques M occupent les centres des faces et les anions X sont situés au milieu du cube, tandis que les atomes A se trouvent aux sommets du cube. Ces atomes occupent et entourent les sommets d'un réseau octaédrique qui est relié entre eux pour constituer la structure antipérovskite.

Pour notre cas, les cations A sont les atomes de troisième colonne Al et Ga, les cations X sont l'Azote N et les atomes M sont Y ou La, alors les formules chimiques de ces composés sont : $AlNY_3$, $GaNY_3$, $AlNLa_3$ et $GaNLa_3$.

La figure (3.2) présente la structure antipérovskite ANX_3 . La structure antipérovskite idéale est adoptée par certains carbures et nitrures ternaires avec le groupe 221 Pm-3m [3].

Les composés antipérovskites, qu'il s'agisse d'antipérovskites à base de carbone ou d'azote, présentent plusieurs propriétés physiques et chimiques intéressantes. Par exemple : ils peuvent avoir des propriétés semi-conductrices, comme dans les composés $AsNMg_3$ et $SbNMg_3$ [4], ou des propriétés métalliques, comme dans les composés $AlCSc_3$ [5], $AlNLa_3$ [6] et $XYGd_3$ (X : Ga, In et Y=B, N)[7], De plus, certains antipérovskites sont des supraconducteurs, comme le composé $MgCNi_3$ [8].

En plus de ces propriétés, les antipérovskites possèdent également d'autres propriétés telles que des propriétés magnétiques, une stabilité mécanique et dynamique, ainsi qu'une grande stabilité et durabilité de leur structure.

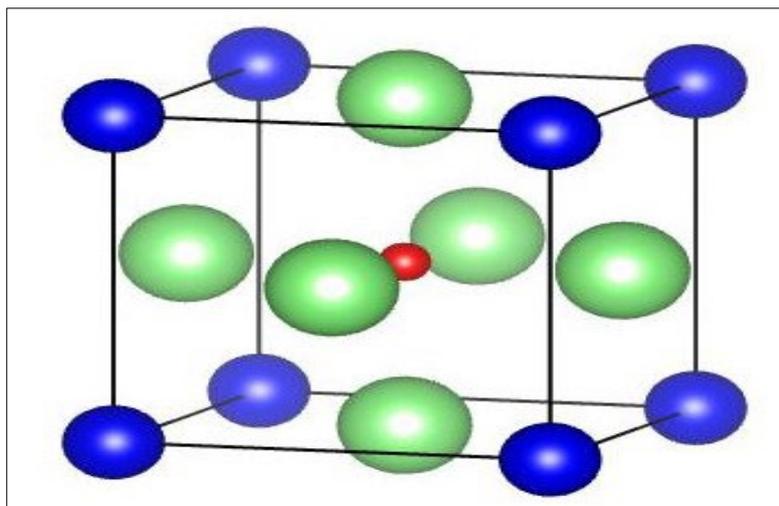


Figure 3.2 : Représentation de la structure antipérovskite cubique de type ANX_3 (les atomes bleus sont Al ou Ga, les atomes verts sont Y ou La, et l'atome rouge est N)

3.3 Détails de calculs (Considération technique) :

Les calculs dans notre travail sont effectués des calculs de premiers principes, les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des composés antipérovskites sont calculées en utilisant la méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k et la méthode des pseudo-potentiels (PP-PW) basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) implémentée dans le code Quantum-ESPRESSO (QE) pour les calculs des énergies de formation et les propriétés dynamiques du réseau.

Dans cette étude, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation.

3.3.1 La méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions d'onde, les densités d'électrons et le potentiel sont développées avec le moment cinétique $l_{\max} = 10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin (R_{MT}) et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de corpure $R_{MT}K_{\max} = 9.5$. Les calculs auto-cohérents (Self-Consistent) ont convergé avec une énergie de convergence à l'ordre 0.1 mRy.

Le rayon muffin-tin (R_{MT}) de chaque atome dans chaque composé a été choisi comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

	Y	N	La	Al	Ga
B ₁ (Rock Salt)	2.41	2.07			
B ₂ (Césium Chloride)	2.5	2.19			
B ₃ (ZincBlend)	2.24	1.93			
AlNY ₃	2.5	1.91		2.4	
GaNY ₃	2.5	2.08			2.3
AlNLa ₃		1.9	2.3	2.25	
GaNLa ₃		2.08	2.5		2.3

Tableau 3.1 : Les rayons muffin-tin (R_{MT}) en u.a choisis dans chaque composé en utilisant l'approximations GGA.

Le choix des points-K pour l'intégration irréductible dans la zone de Brillouin a été réalisé en utilisant la technique des points de Monkhorst-Pack [9]. Pour les trois phases cubiques binaires B₁, B₂ et B₃, un maillage de 10 x 10 x 10 avec 1000 points a été utilisé. Pour les quatre ternaires AlNY₃, GaNY₃, AlNLa₃ et GaNLa₃, une grille de 1000 points-K avec une maille de (10x10x10) a été utilisée. En revanche, pour les calculs des propriétés élastiques et électroniques de tous les composés étudiés, une grille de 5000 points-K avec une maille de (17x17x17) a été utilisée.

Les configurations électroniques de valence des éléments Al, N, Y, Ga et La prise dans ce travail sont les suivantes :

Aluminium (Al): $3s^2 3p^1$

Azote (N): $2s^2 2p^3$

Yttrium (Y): $4d^1 5s^2$

Gallium (Ga): $4s^2 4p^1$

Lanthane (La): $5d^1 6s^2$.

3.3.2 La méthode (PP-PW) :

Les calculs de phonons et d'énergie de formation ont été réalisés avec le code QE (Quantum- ESPRESSO) basée sur la méthode PP-PW. Les pseudo-potentiels utilisés dans les calculs ont été sélectionnés dans la bibliothèque fournie par le code QE.

Avant de lancer les calculs, nous avons effectué un test de convergence pour l'énergie de coupure (cutoff) $E_{cut-off}$. Les résultats de convergence de l' $E_{cut-off}$ pour chaque composé sont présentés dans le tableau suivant.

	YN-B1	YN-B2	YN-B3	AlNY ₃	GaNY ₃	AlNLa ₃	GaNLa ₃
$E_{cut-off}$	80	80	80	80	80	170	170

Tableau 3.2: Les valeurs de l'énergie de coupure ($E_{cut-off}$) utilisées en Ry.

Nous avons également effectué un test de convergence du nombre de points dans la première zone de Brillouin. Après avoir effectué les tests, nous avons utilisé une maille de points-K de 10x10x10 pour les structures des composés binaires, et 11x11x11 pour les structures des composés ternaires, nous avons utilisé une grille de points q de 4x4x4 pour les calculs de phonon, avec un seuil de convergence d'auto cohérence SCF de 10^{-10} Ry pour les systèmes binaires et 10^{-09} Ry pour les systèmes ternaires.

3.4 Les propriétés structurales :

3.4.1 Système binaires YN :

Tout d'abord, nous allons déterminer les propriétés structurales du composé YN dans les trois phases cubiques B1 (Rock Salt NaCl), B2 (Césium Chloride CsCl) et B3 (Zinc Blend ZnS) (Figure 3.1), à savoir le paramètre de maille a , le module d'incompressibilité B_0 et sa dérivée B' . Les études de stabilité et de propriétés structurales des matériaux sont très

importantes pour déterminer et préciser d'autres propriétés physiques telles que l'élasticité, l'électronique, etc.

Les paramètres structuraux ont été calculés en ajustant l'énergie totale E_{tot} du système en fonction des différentes valeurs de volume V , en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [10]. Cette équation prend la forme suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{(V_0)^{B'}}{B'-1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (3.1)$$

Où :

E_0 : l'énergie totale

V_0 : le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

B_0 : le module d'incompressibilité

B : la dérivée première de B

Le module d'incompressibilité B_0 est donné par :

$$B = \gamma \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3-2)$$

Le paramètre de maille a est déduit à partir du volume équivalent au minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. La figure 3.3 illustre cette variation de l'énergie totale dans les trois structures cubiques en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour YN. Les résultats des grandeurs de propriétés structurales du nitrure YN calculées dans les trois phases ont été reportés dans le tableau (3-3).

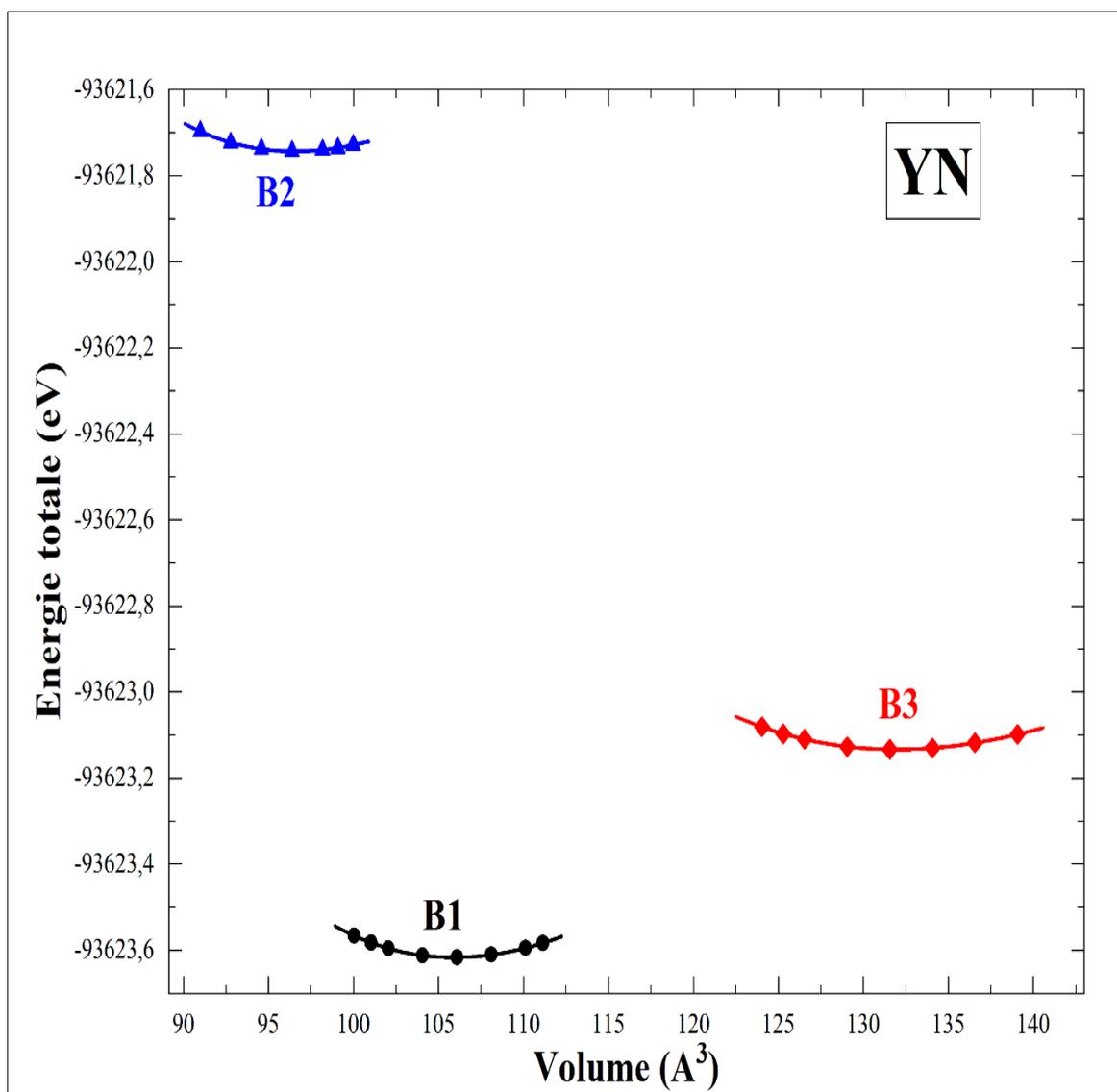


Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé YN dans les trois structures cubiques B1, B2 et B3 en utilisant l'approche de GGA.

	a	B ₀	B'
YN-B1	4.912	158.99	4.2336
	4.88 ^a , 4.93 ^b ,	157 ^b	3.5 ^b
	4.88 ^c ,	170.56 ^d	3.824 ^d
	4.837 ^d	144.7 ^d	3.72 ^d
	4.9348 ^d ,		
YN-B2	3.00	147.092	4.4647
	3.01 ^b	136 ^b	4.11 ^b
	2.9327 ^d	164.99 ^d	4.57815 ^d
	3.009 ^d	132.15 ^d	4.06 ^d
YN-B3	5.286	113.459	4.013
	5.28 ^b	110 ^b	4.39 ^b
	5.19669 ^d	121 ^d	3.74965 ^d
	5.294 ^d	107.07 ^d	3.60269 ^d

^aRéf [11], ^bRéf [12], ^cRéf [14], ^dRéf [13]

Tableau 3.3 : Paramètre de maille a (Å), le module d'incompressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B' de YN dans les phases cubiques B1, B2 et B3, comparés aux valeurs expérimentales et théoriques.

Il est clair que la phase B1 est la plus stable à l'équilibre. Cette observation est en accord avec les résultats théoriques de L. Mancera et al. [12] ainsi que ceux de Chercheb et al. [13]. Les résultats des propriétés dynamiques (phonons) confirment ultérieurement cette observation. Par comparaison, nos résultats concernant le paramètre de maille dans les trois phases sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [11] ainsi que les résultats théoriques [12,13,14].

De plus, les valeurs du facteur d'incompressibilité calculées pour le composé YN sont généralement en bon accord avec les autres références, avec une différence moyenne de 7.2 %, 12 % et 6.64 % par rapport aux résultats de Cherchab et al. [13] calculés par la méthode LDA, et une différence moyenne de 8.9 %, 10 % et 5.6 % par rapport à celles calculées par la méthode GGA pour les trois phases B1, B2 et B3 respectivement.

De même, nos résultats pour les valeurs de la dérivée B' calculées sont en accord avec les résultats de Mancera et al. [12] ainsi que ceux de Cherchab et al. [13].

3.4.2 Système ternaire ANX_3 :

Les paramètres des propriétés structurales, tel que la constante de réseau, le module d'incompressibilité et sa dérivée, ainsi que l'énergie de formation, sont données dans le tableau (3.4), d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles sont aussi présentés.

Dans les figures (3.3, 3.4, 3.5, 3.6), nous présentons les courbes de la variation de l'énergie totale E des composés ANX_3 ($A=Al, Ga, X = Y, La$) pour différentes valeurs du volume.

Comme le montre le tableau (3.4), les valeurs des constantes de réseau de $AlNY_3$ et $GaNY_3$ sont en parfait accord avec les données théoriques [15].

Le paramètre de maille de l'antipérovskite $AlNLa_3$ calculé par la méthode FP-LAPW diffère de 0,3% de la valeur expérimentale [16] et de 0,05% du calcul théorique [17] utilisant la méthode FP-LAW, ce qui constitue le résultat le plus proche.

En outre, la différence entre nos calculs et le paramètre de maille calculé par Berri et al [17] (4.859 Å) en utilisant la méthode du pseudo-potentiel (PP-PW) avec l'approximation GGa est de 4.8 %. Cette différence est due aux différences entre les deux méthodes de calcul utilisées.

Pour les valeurs du module d'incompressibilité, nos résultats sont comparés à des données théoriques en raison de l'absence de données expérimentales. Nous remarquons que notre valeur du module d'incompressibilité du composé $AlNY_3$ est environ 2.7% inférieure à la valeur théorique [15]. Dans le cas du composé $GaNY_3$, le module B calculé est en bon accord avec la valeur calculée par Ghule et al. [15].

Pour le composé $AlNLa_3$, nous avons observé une différence plus faible entre notre valeur de B calculé et la valeur de 65.336 GPa calculée par la méthode FP-LAPW prédite dans la référence [17]. Cependant, notre valeur calculée du module d'incompressibilité est inférieure de 14.8 % à celle de 78,378 GPa calculée par la méthode PP-PW [17].

Les valeurs de la dérivée B' calculées sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la référence [15], avec une différence moyenne de 10% et 2,4% respectivement pour les composés $AlNY_3$ et $GaNY_3$. De plus, en ce qui concerne le composé $AlNLa_3$.

Les différences entre nos résultats et ceux calculés par la méthode FP-LAPW et la méthode PP-PW [17] sont respectivement de 16.2% et 3.5%.

Nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas de travaux expérimentaux ou théoriques sur les propriétés de composé antipérovskite $GaNLa_3$.

En addition, nous avons évalué l'énergie de formation des composés ternaires ANX_3 (A= Al, Ga, X= Y, La) afin d'étudier la stabilité énergétique et la possibilité de leur synthétiser expérimentale, en utilisant les relations suivants :

$$E_{formation}^{(Al,Ga)NY_3} = E_{crystal}^{(Al,Ga)NY_3} - (E^{(Al,Ga)} + E^N + 3E^Y) \quad (3.3)$$

$$E_{formation}^{(Al,Ga)NLa_3} = E_{crystal}^{(Al,Ga)NLa_3} - (E^{(Al,Ga)} + E^N + 3E^{La}) \quad (3.4)$$

Où :

$E_{crystal}^{(Al,Ga),NY_3}$: l'énergie de composé (Al, Ga) NY_3 .

$E_{crystal}^{(Al,Ga),NLa_3}$: l'énergie de composé (Al, Ga) La_3 .

E^{Al} , E^{Ga} , E^N , E^Y , et E^{La} : l'énergie des éléments Al, Ga, N, Y et La respectivement.

Les énergies de formation ont été calculées par la méthode PP-PW dans le code QE. Comme le montre le tableau, tous les composés antiperovskites ont une énergie de formation négative, ces résultats confirment que les composés $AlNY_3$, $GaNY_3$ et $GaNLa_3$ sont énergétiquement stables et peuvent être donc synthétisés expérimentalement.

	a	B	B'	E _f
AlNY ₃	4.778	87.882	3.989	-6.294
	4.779 ^a	90.4 ^a	3.59 ^a	
GaNY ₃	4.752	88.179	4.127	-6.588
	4.754 ^a	88 ^a	4.23 ^a	
AlNLa ₃	5.106	66.706	4.251	-4.42
	5.094 ^b	65.336 [FP] ^c	3.559 [FP] ^c	
	5.103 [FP] ^c	78.378 [PP] ^c	4.102 [PP] ^c	
	4.859 [PP] ^c			
GaNLa ₃	5.079	67.321	3.736	-4.81

^aRéf [15], ^bRéf [16], ^cRéf [17].

Tableau 3.4 : Paramètre de maille a (Å), module d'incompressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie de formation E_f (eV) des antipérovskites AlNY₃, GaNY₃, AlNLa₃ et GaNLa₃, comparés aux valeurs expérimentales et théoriques.

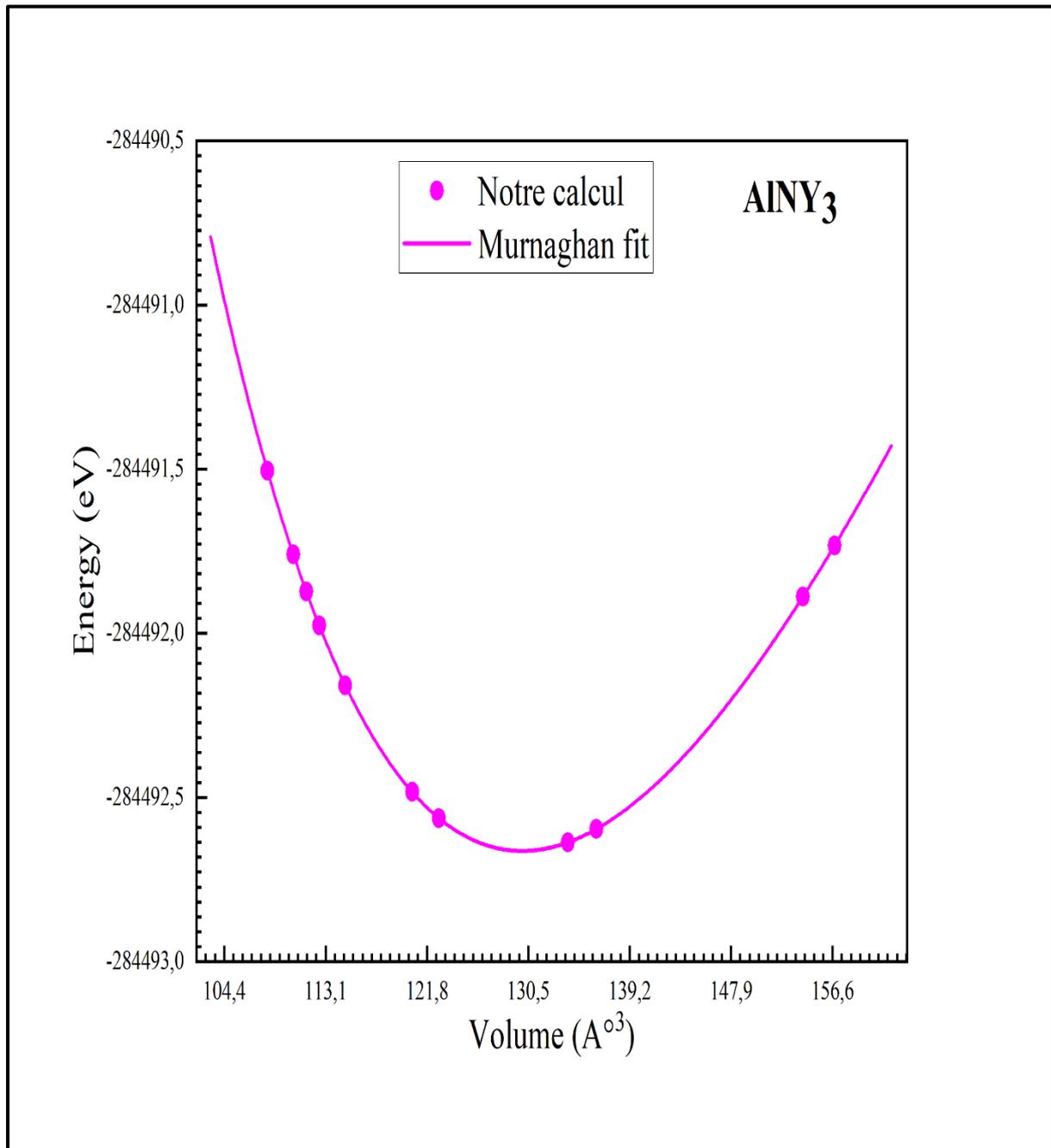


Figure 3.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé AlNY_3 .

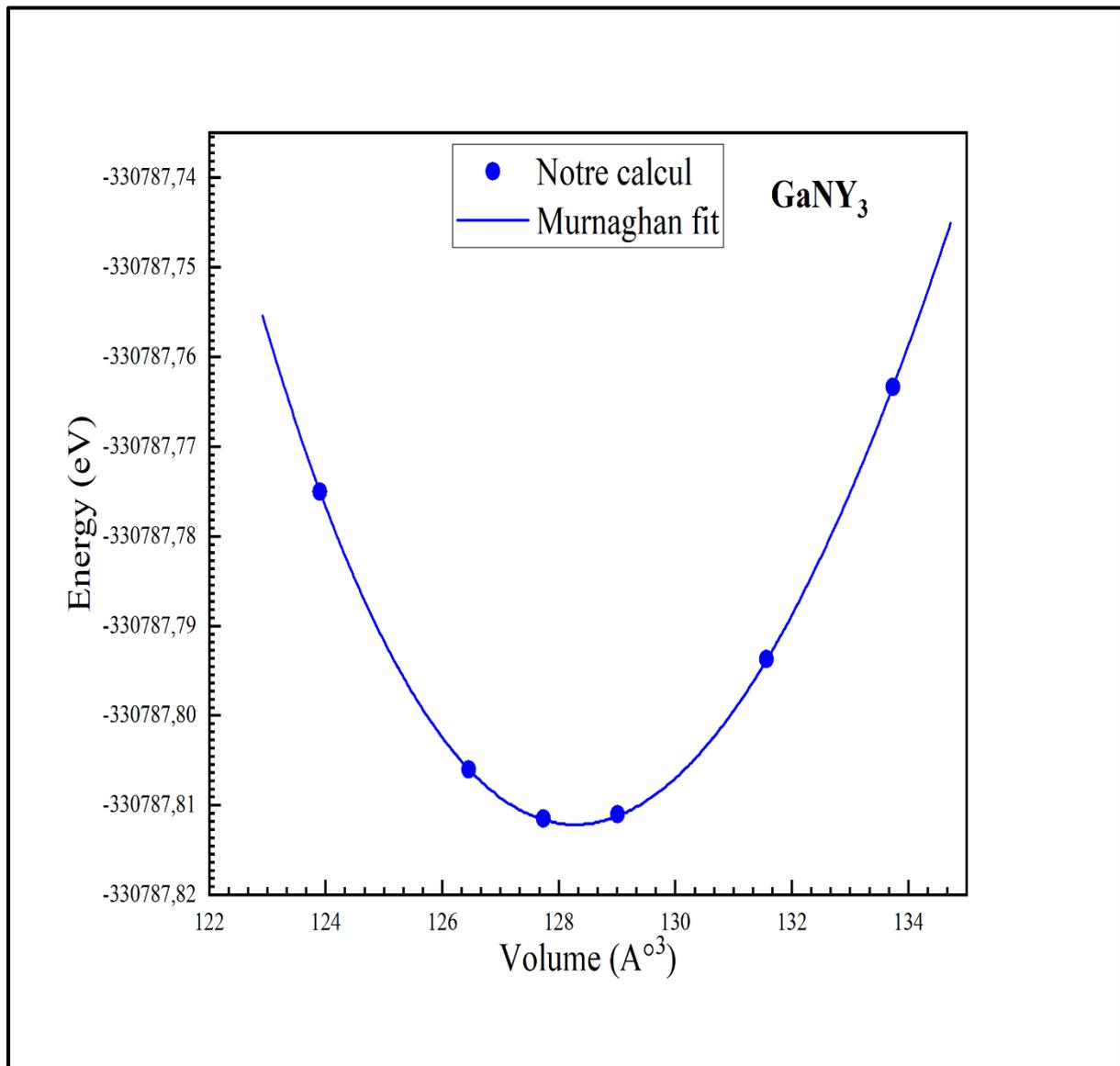


Figure 3.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé GaNY₃.

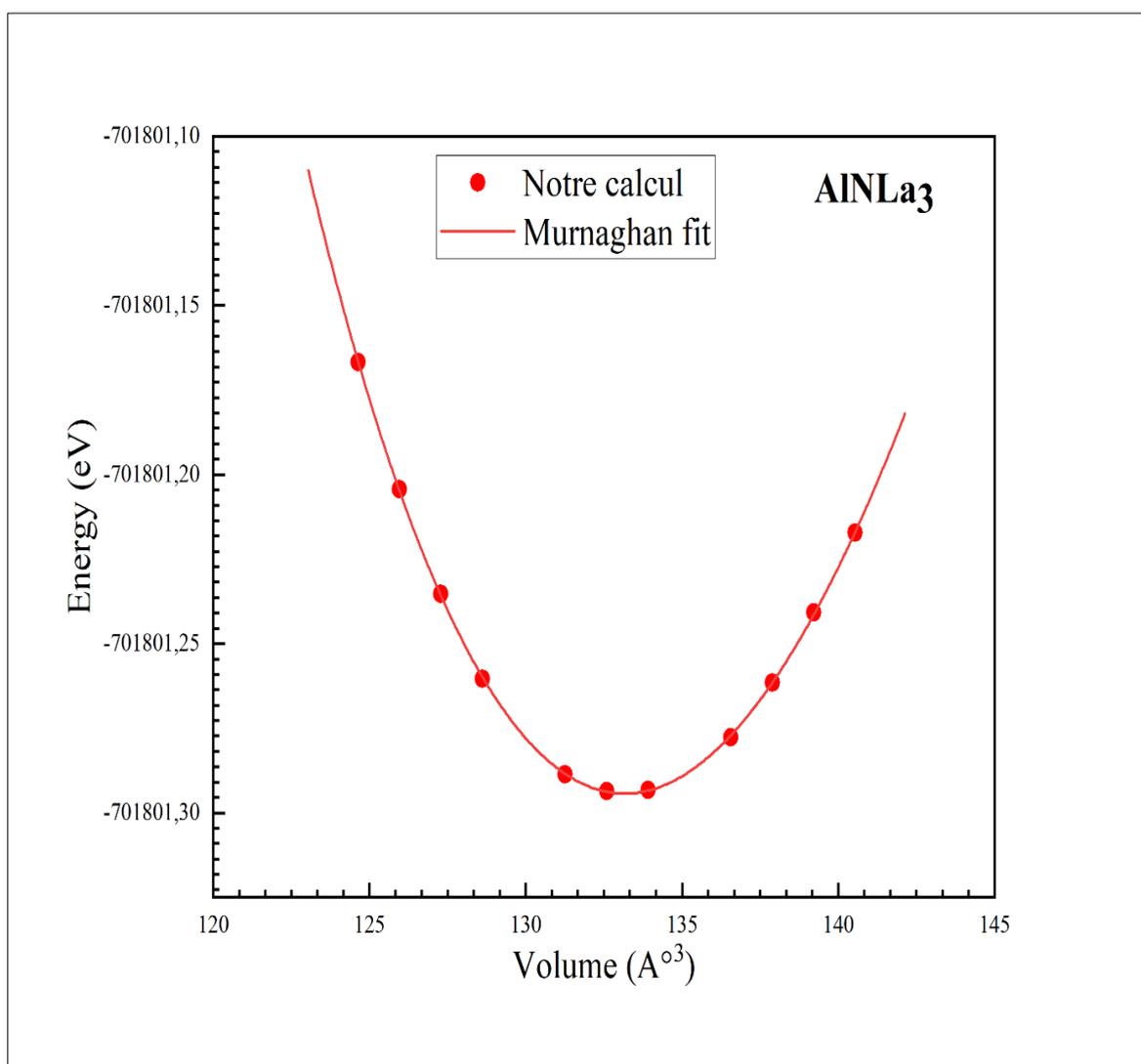


Figure 3.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé AlNLa₃.

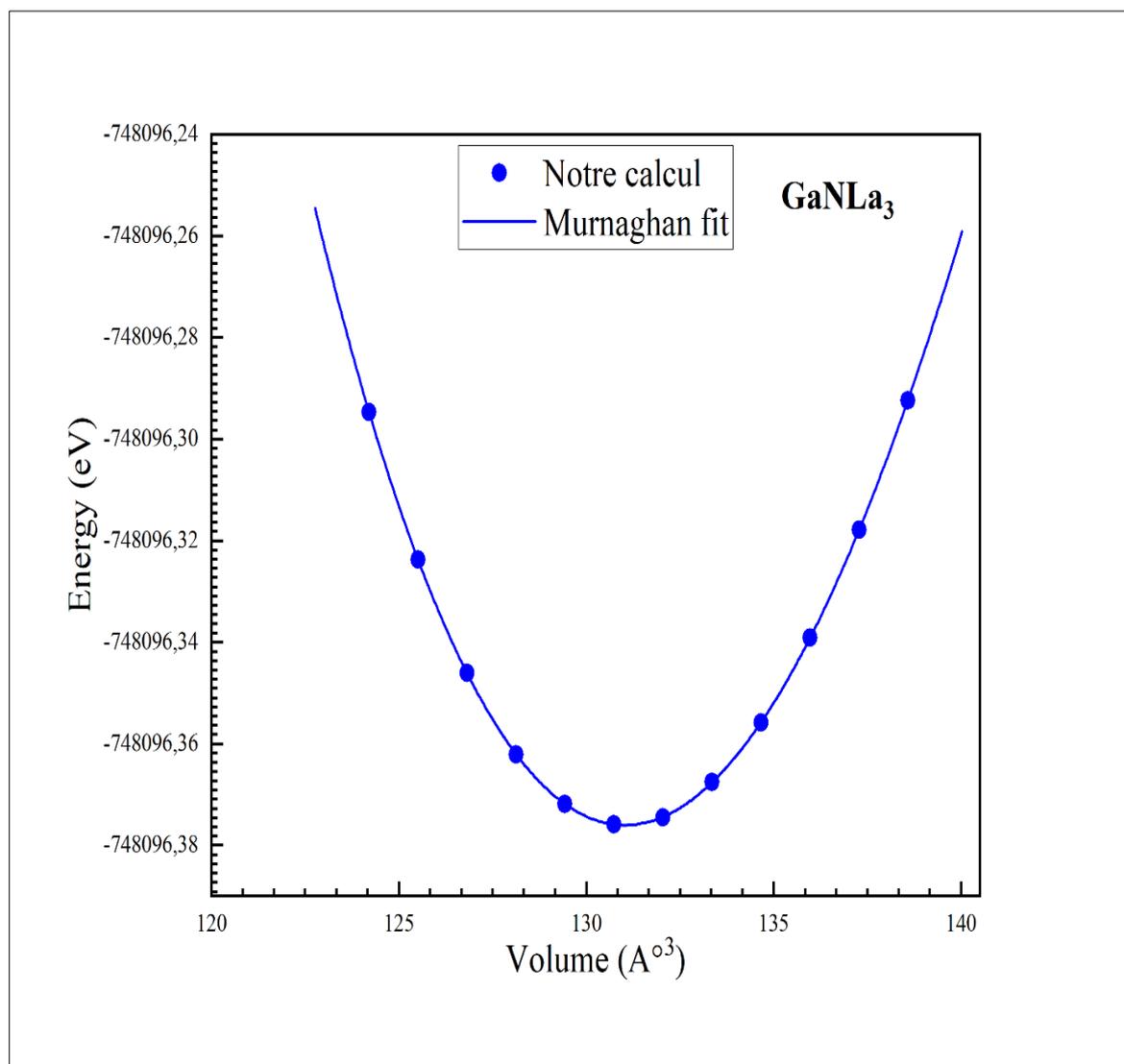


Figure 3.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé GaNLa₃.

3.5 Les Propriétés Élastiques :

L'étude des propriétés élastiques est essentielle pour comprendre les propriétés physiques d'un solide, car elle fournit des informations sur sa dureté, sa stabilité élastique, sa résistance à la compression et sa capacité à se déformer sous l'application d'une contrainte.

La stabilité élastique est également représentée par l'élasticité, qui est la capacité d'un corps à résister à une déformation légère et à reprendre sa forme initiale une fois que cette influence a disparu. La loi de HOOK stipule que la déformation d'un matériau élastique est linéairement proportionnelle à la contrainte qui lui est appliqué.

Les constantes élastiques sont basées sur des estimations de la déformation d'un matériau en réponse à une contrainte donnée dans la région de déformation élastique. Dans le cas des matériaux à symétrie cubique, il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La condition de stabilité mécanique pour ces matériaux cubiques a été définie par Born et Huang [18]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

Le module d'incompressibilité est écrit en fonction de C_{11} et C_{12} par l'équation :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.5)$$

Les constantes élastiques sont liées à des paramètres mécaniques importants tels que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le coefficient d'anisotropie A . Les formules pour calculer ces paramètres sont les suivantes :

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

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (3.7)$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (3.8)$$

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

- Le module d'incompressibilité B mesure la résistance à une modification du volume dans les solides.
- Le module de cisaillement G : décrit la rigidité de cisaillement élastique d'un matériau, Plus G est élevé, plus le matériau est résistant à la déformation sous contrainte de cisaillement [19].
- Le module de Young E mesure la rigidité en traction ou en compression d'un solide lorsque la force est appliqué dans le sens de la longueur.
- Le coefficient de poisson ν est caractérisé la contraction du matériau perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué.
- Facteur d'anisotropie A : le cristal est isotrope tandis que $A = 1$, Si $A \neq 1$ (supérieur ou inférieur à 1), le cristal est anisotrope.

3.5.1 Système binaires YN :

Nos résultats obtenus concernant les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module d'incompressibilité B, de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de poisson ν et le facteur d'anisotropie A pour le matériau YN dans les trois phases cubiques, ainsi d'autre résultats théoriques, sont présentés dans le tableau (3.5).

D'après le tableau, on peut remarquer que les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} du composé YN sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [18], à l'exception des constantes élastiques dans la phase B2. De plus, les constantes C_{ij} dans la phase B1 sont en accord avec les résultats obtenus par les méthodes ab initio (les deux méthodes GGA et LDA) présentés dans la référence [20] et celles de la méthode GGA+U présentées dans la référence [21].

Pour la structure B3, nos valeurs de constants élastiques sont en accord avec les valeurs obtenues par les trois méthodes GGA, LDA et GGA-PBESOL de Ghebouli et al. [22].

Le module d'incompressibilité, calculé à partir des constantes élastiques avec la méthode GGA, est en accord avec les valeurs obtenues par la minimisation de l'énergie totale (EOS) dans les trois phases cubiques, comme indiqué dans le tableau (3.4).

L'indice B/G de ductilité de Pugh [23] permet de déterminer la nature ductile ou fragile d'un matériau, on peut différencier le comportement des matériau, ductile fragile par la relation :

$$\text{Fragile} < B/G = 1.75 < \text{ductilité}$$

Ceci montre que le matériau YN est fragile dans la phase B1 et ductile dans la phase B3. Ces résultats sont en bon accord avec les autres résultats théoriques

Le module de Young est le module de rigidité qui mesure la rigidité d'un solide, c'est-à-dire que le matériau dont le module de Young est particulièrement élevé est rigide. A partir de nos résultats, on remarque que le module de Young E de YN dans la phase B1 (317.713 GPa) est le plus élevé. Cela indique que le matériau YN est rigide dans la phase Rocksalt. Toutes les valeurs de référence pour le module de Young dans le tableau confirment cette observation.

Les valeurs obtenues pour le coefficient d'anisotropie (A) sont classées dans le tableau. On peut observer que $A < 1$ dans les phases B2 et B3. Pour la phase B1, la valeur de A approche de l'unité, ce qui nous permet de dire que le composé YN est proche de la limite isotrope dans la phase Zinc Blend. Le résultat obtenu dans la phase B3 est conforme aux résultats de Ghebouli et al. [22].

	B1	B2	B3
C ₁₁	365.377 289 [GGA] ^a , 445[LDA] ^a 309.963 [GGA+U] ^c	451.715	136.2489 180 [GGA] ^b 145.77 [LDA] ^b 136.74 [GGA-SOL] ^b
C ₁₂	84.236 91[GGA] ^a , 52[LDA] ^a 75.42 [GGA+U] ^c	-1.072	103.485 108.94 [GGA] ^b 115.98 [LDA] ^b 106.4 [GGA-SOL] ^b
C ₄₄	126.759 128 [GGA] ^a , 137[LDA] ^a 122.707 [GGA+U] ^c	-74.541	76.83 48.61 [GGA] ^b 54.21 [LDA] ^b 56.32 [GGA-SOL] ^b
B _H	177.949 157 [GGA] ^a , 183[LDA] ^a 153.601 [GGA+U] ^c	149.856	114.406 119.56 [GGA] ^b 125.91 [LDA] ^b 56.32 [GGA-SOL] ^b
B _R	177.949	149.856	114.406
B _V	177.95	149.856	114.406
G _H	132.113 99 [GGA] ^a , 196 [LDA] ^a 120.503 [GGA+U] ^c	-56.67	41.839 31.12 [GGA] ^b 38.48 [LDA] ^b 33.43 [GGA-SOL] ^b
G _R	131.944	-159.174	31.029
G _V	132.283	45.833	52.650
E _H	317.113 246 [GGA] ^a , 434[LDA] ^a 286.57 [GGA+U] ^c	-194.531	111.878 85.92 [GGA] ^b 89.59 [LDA] ^b 91.55 [GGA-SOL] ^b
E _R	317.387	-739.266	85.369
E _V	318.041	124.778	136.942
ν _H	0.202 0.189 [GGA+U] ^c 0.197 [GGA] ^c	0.716	0.337 0.38 [GGA] ^b 0.38 [LDA] ^b 0.37 [GGA-SOL] ^b
ν _R	0.202	1.322	0.375
ν _V	0.202	0.361	0.3
A _H	0.901	-0.329	4.69 3.052 [GGA] ^b 3.639 [LDA] ^b 3.712 [GGA-SOL] ^b
B _H /G _H	1.346 1.585 [GGA] ^a , 1.08[LDA] ^a 1.274 [GGA+U] ^c		2.734 3.841 [GGA] ^b 3.272 [LDA] ^b 3.485 [GGA-SOL] ^b

^aRéf [20], ^bRéf [22], ^cRéf [21]

Tableau 3.5 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module d'incompressibilité B (GPa), le module cisaillement G (GPa), le module de Young E , le coefficient de poisson ν , le facteur d'Anisotropie A et le rapport B/G pour le matériau YN dans les trois phases cubiques B1, B2 et B3.

3.5.2 Système ternaire ANX₃ :

Les paramètres calculés des propriétés élastiques liées des composés ANX₃ avec (A= Al, Ga, X=Y, La) sont données dans le tableau (3.6).

Il est important de souligner que, jusqu'à présent, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques disponibles pour les composés AlNY₃, GaNY₃, et GaNLa₃, à l'exception des résultats théoriques de S. Berri et al. [6] pour AlNLa₃.

D'après le tableau (3-6), on peut observer que les constantes élastiques des composés antipérovskites ANX₃ satisfont tous les critères de stabilité mécanique précédemment cités [18]. Cela indique que ces composés sont mécaniquement stables.

En comparant les constants élastiques calculés pour AlNLa₃ avec les résultats théoriques disponibles, nous observons un bon accord. La constante C₁₁ calculée est inférieure de 26,59 % et 36,81 % par rapport aux résultats obtenus par la méthode FP-LAPW et PP-PW, respectivement. Pour la constante C₁₂, elle est inférieure de 65,96 % et supérieure de 7,7 % par rapport aux données de Berri et al. [6], obtenues par les méthodes FP-LAPW et PP-PW respectivement. Nos résultats calculés de C₄₄ sont supérieurs de 22,29 % pour la méthode FP-LAPW et de 25,92 % pour la méthode PP-PW, par rapport aux résultats théoriques disponibles.

Les valeurs du module d'incompressibilité de tous les composés antipérovskites ANX₃ (A=Al, Ga, X=Y et La), calculées à partir des constantes élastiques (tableau 4.6), sont presque identiques à celles obtenues à partir de l'équation de Murnaghan (EOS) (tableau 3.4).

Comme mentionnée dans la section précédente, la valeur du rapport B/G (Pugh) est utilisé comme critère permettant de distinguer la ductilité et la fragilité des matériaux [23]. A partir du tableau 3.6, nous pouvons conclure que les matériaux antipérovskites à base d'Azote ANX₃ (A= Al, Ga, X= Y et La) sont des matériaux fragiles.

À travers de nos résultats concernant le module de Young, le composé anti pérovskite qui présente la valeur la plus élevée de E est AlNY₃ (161.167 GPa), et la plus basse valeur est celle de GaNLa₃ (102.807 GPa). Nous remarquons également, à partir du tableau, qu'il y a une corrélation entre le module de Young E et le facteur de Pugh (ductilité) B/G : lorsque le module de Young augmente, la ductilité B/G diminue et vice versa. Les valeurs obtenues des coefficients de poisson ν dans le tableau sont variées entre 0.196 et 0.24, ceci indique que la liaison entre les atomes des composés sont de type ionique.

Les valeurs calculées du coefficient d'anisotropie A pour les composés ANX_3 ($A=Al, Ga, X=Y$ ou La) sont toutes inférieures à 1, indiquant que ces composés ont une nature anisotrope en termes d'élasticité.

	AlNY ₃	GaNY ₃	AlNLa ₃	GaNLa ₃
C ₁₁	187.7414	189.007	132.138 180 [FP] ^a 209.441 [PP] ^a	135.391
C ₁₂	41.3531	38.883	33.46 98.31 [FP] ^a 31.065 [PP] ^a	32.648
C ₄₄	64.0274	60.129	38.432 47 [FP] ^a 48.397 [PP] ^a	32.648
B _H	90.149	88.629	66.353	66.896
B _R	90.149	88.629	66.353	66.896
B _V	90.149	88.629	66.353	
G _H	67.548	65.756	42.477 44.6 [FP] ^a 48.397 [PP] ^a	41.329
G _R	67.404	65.411	42.160	40.675
G _V	67.693	66.1009	42.794	41.978
E _H	162.145	158.154	105.02 108.998 [FP] ^a 201.417 [PP] ^a	102.807
E _R	161.869	157.489	104.373	101.461
E _V	162.424	158.819	105.665	104.149
ν _H	0.2	0.202	0.236 0.221 [FP] ^a 0.129 [PP] ^a	0.243
ν _R	0.2	0.203	0.237	0.247
ν _V	0.199	0.201	0.234	0.24
A	0.874	0.801	0.778	0.635
B/G	1.33	1.35	1.56	1.61

^aRéf [6]

Tableau 3.6 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module d'incompressibilité B , de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le rapport B/G pour les antipérovskites ANX_3 avec ($A=Al, Ga$ et $X= Y$ ou La).

3.6 Les Propriétés Electroniques :

Les propriétés électroniques jouent un rôle important pour comprendre la nature du matériau utilisé dans diverses industries, car ces propriétés sont constituées la base pour la sélection des matériaux des appareils de haute technologie.

Il est bien connu que la méthode GGA sous-estimer les bands gaps dans les systèmes contenant des atomes de transition avec des couches d et f partiellement remplies. Pour étudier le système binaire YN, nous avons utilisé deux approximations, à savoir l'approximation de Beche-Johnson modifiée (mBj) [24] et la fonctionnelle hybride d'échange-corrélation YS-PBE0 [25]. L'approximation mBj (mBJ : **m**odifie **B**eche et **J**onhson [24]) a été modifiée par Tram et Blaha [25-26]], pour donner des valeurs de gap énergétique plus proches des valeurs expérimentales et de celles obtenues par la méthode coûteuse en calcul GW [27, 28]. Les fonctionnelles hybrides sont basées sur une combinaison empirique entre une partie de l'énergie d'échange de type Hartree-Fock et l'énergie de fonctionnelles de densité, ces fonctionnelles sont devenues très populaires ces dernières années, surtout pour les calculs des gaps d'énergie, car elles donnent des résultats relativement meilleurs par rapport à LDA ou PBE (GGA) (Il est important de noter que les fonctionnelles hybrides sont généralement employées pour calculer les valeurs du gap d'énergie et non pour tracer la structure de bande).

3.6.1 Système binaires YN :

Les calculs des propriétés électroniques ont été effectués avec les paramètres de réseau d'équilibre obtenus dans le paragraphe (III. 1), les structures de bandes d'énergie ont été tracées suivant les lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin (ZB) :

$$(W \rightarrow L \rightarrow F \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow K)$$

Les structures de bande d'énergie de composé YN dans les deux phases B1 et B3, obtenues par les trois méthodes de calcul, sont illustrées dans les figures comme suit :

Figure (3.8) : les structures de bande de YN obtenues par les méthodes GGA et mBJ dans la phase B1.

Figure (3.9) : les structures de bande de YN obtenues par les méthodes GGA et YS-PBE0 dans la phase B1.

Figure (3.10) : Zoom de la structure de bandes de YN dans la phase B1 obtenue par GGA, mBJ et YS-PBE0.

Figure (3.11) : les structures de bande de YN obtenues par les méthodes GGA et mBJ dans la phase B3.

Figure (3.12) : les structures de bande de YN obtenues par les méthodes GGA et YS-PBE0 dans la phase B3.

Figure (3.13) : Zoom de la structure de bandes de YN dans la phase B3 obtenue par GGA, mBJ et YS-PBE0.

On peut remarquer que le YN est un matériau semi-conducteur avec un gap indirect ($X-\Gamma$). La bande de valence passe légèrement au-dessus du niveau de Fermi, ce qui confère un caractère un peu semi-métallique à ce composé dans la phase B1. Les résultats concernant les gaps d'énergie obtenus par les méthodes GGA, mBJ et YS-PBO sont regroupés dans le tableau (3-6), qui contient également les données théoriques disponibles dans la littérature. La structure de bande de YN montre un gap indirect dans la direction de l'ordre de 0,241 eV avec l'approximation GGA, 1,269 eV avec l'approche mBJ et 1,17 eV obtenus par la fonctionnelle hybride YS-PBE0. En comparant les valeurs des gaps d'énergie, il est clair que la valeur obtenue par GGA est clairement sous-estimée, tandis que celles obtenues par l'approximation mBJ et YS-PBE0 sont les plus fiables.

D'après le tableau, on remarque un très bon accord avec nos valeurs obtenue dans la phase B1 par la méthode GGA et celles obtenues par la même approximation [13], [20], [29], et [21].

Concernant les gaps indirects et directs obtenus par l'approximation mBj, nos résultats concordent bien avec ceux de Bakhtiar et al. [30]. Nos valeurs obtenues par la méthode YS-PBE0 sont également comparables aux calculs de Rowberg et al. [14] qui ont également utilisé la méthode de la fonctionnelle hybride HSE. Les résultats de cette méthode pour le gap indirect ($E^{X-\Gamma}$) et le gap direct (E^{X-X}) sont raisonnablement proches.

Pour comparer les résultats obtenus par les trois méthodes de calcul, nous avons tracé un zoom de la structure de bande de YN de -3 à 3 eV. D'après la figure, on peut constater que l'approche mBJ donne un meilleur gap énergétique comparativement aux autres approximations.

En ce qui concerne YN dans la phase B3, nous avons comparé nos calculs à la seule référence disponible dans la littérature [20]. Dans cette phase, le matériau YN est un semi-conducteur avec un gap direct au point W calculé par la méthode mBJ, mais avec GGA et YS-PBE0, c'est un semi-conducteur avec un gap indirect. Cette observation est en accord

avec les résultats de Ghebouli et al [22]. Pour cette raison, l'approximation mBJ est une méthode efficace pour le calcul et l'amélioration des gaps énergétiques utilisée pour les semi-conducteurs.

	$E^{\Gamma-X}$			E^{X-X}			$E^{\Gamma-\Gamma}$		
	GGA	mBJ	YS-PBE0	GGA	mBJ	YS-PBE0	GGA	mBJ	YS-PBE0
B1	0.241 0.2 ^a 0.78 ^b 0.22 ^c 0.293 ^d	1.269 1.38 ^e	1.17 1.08 ^f	0.617 0.686 ^d	1.627	1.627 1.55 ^f	3.12 2.981 ^d	3.81	4.25
B3	$E^{W-\Gamma}$			E^{W-W}			3.508	5.328	4.841
	2.05	3.9	3.135	2.244 2.01 ^g	3.734	3.34	4.99		3.71

^aRéf [13], ^bRéf [20]^cRéf [29], ^dRéf [21], ^eRéf [30], ^fRéf [14], ^gRéf[22]

Tableau 3.7 : Les valeurs d'énergies de gap direct et indirect (en eV) de YN dans les phases cubiques B1 et B3.

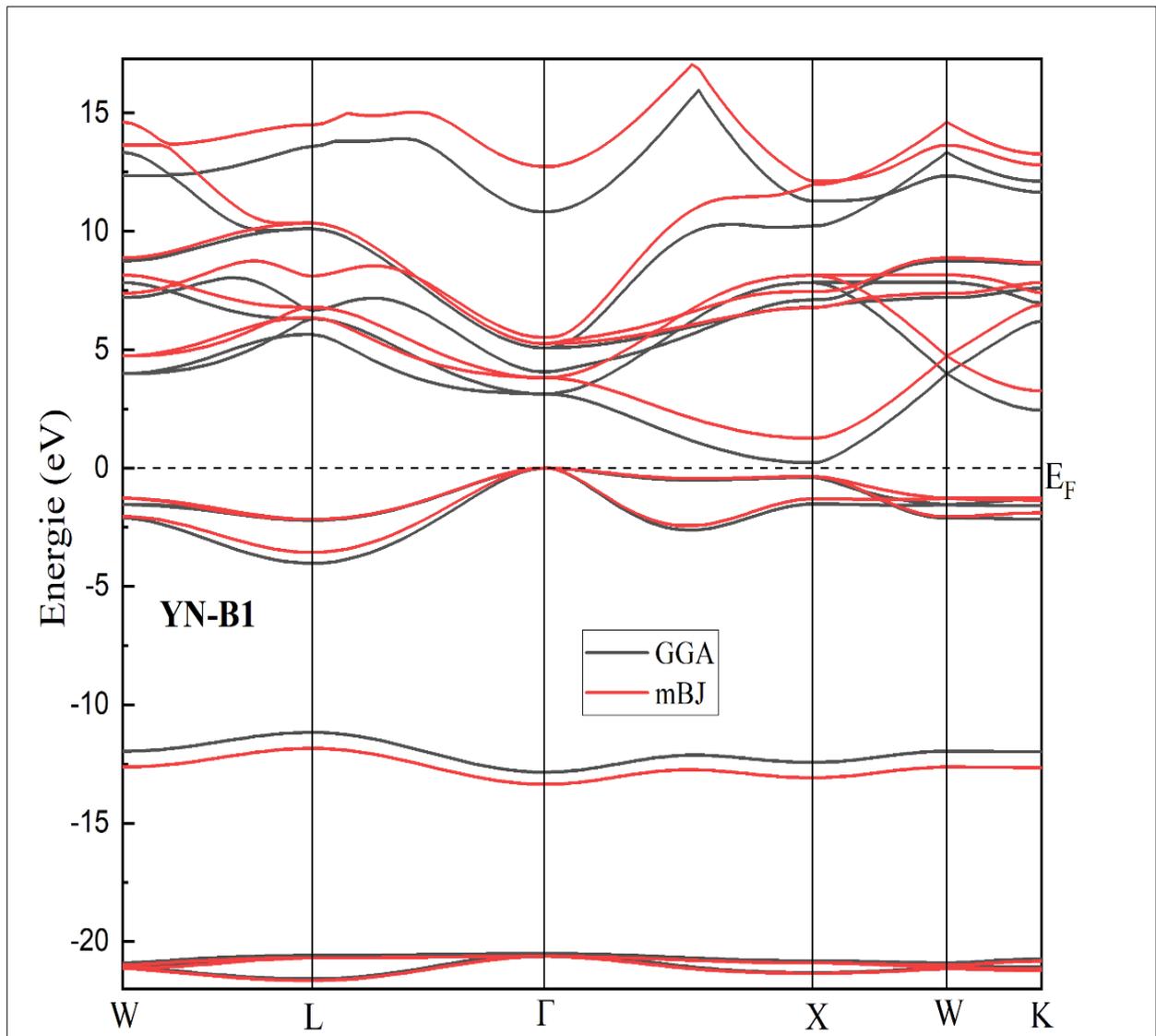


Figure 3.8 : Structure de bandes de YN dans la phase B1 obtenue par GGA et mBJ..

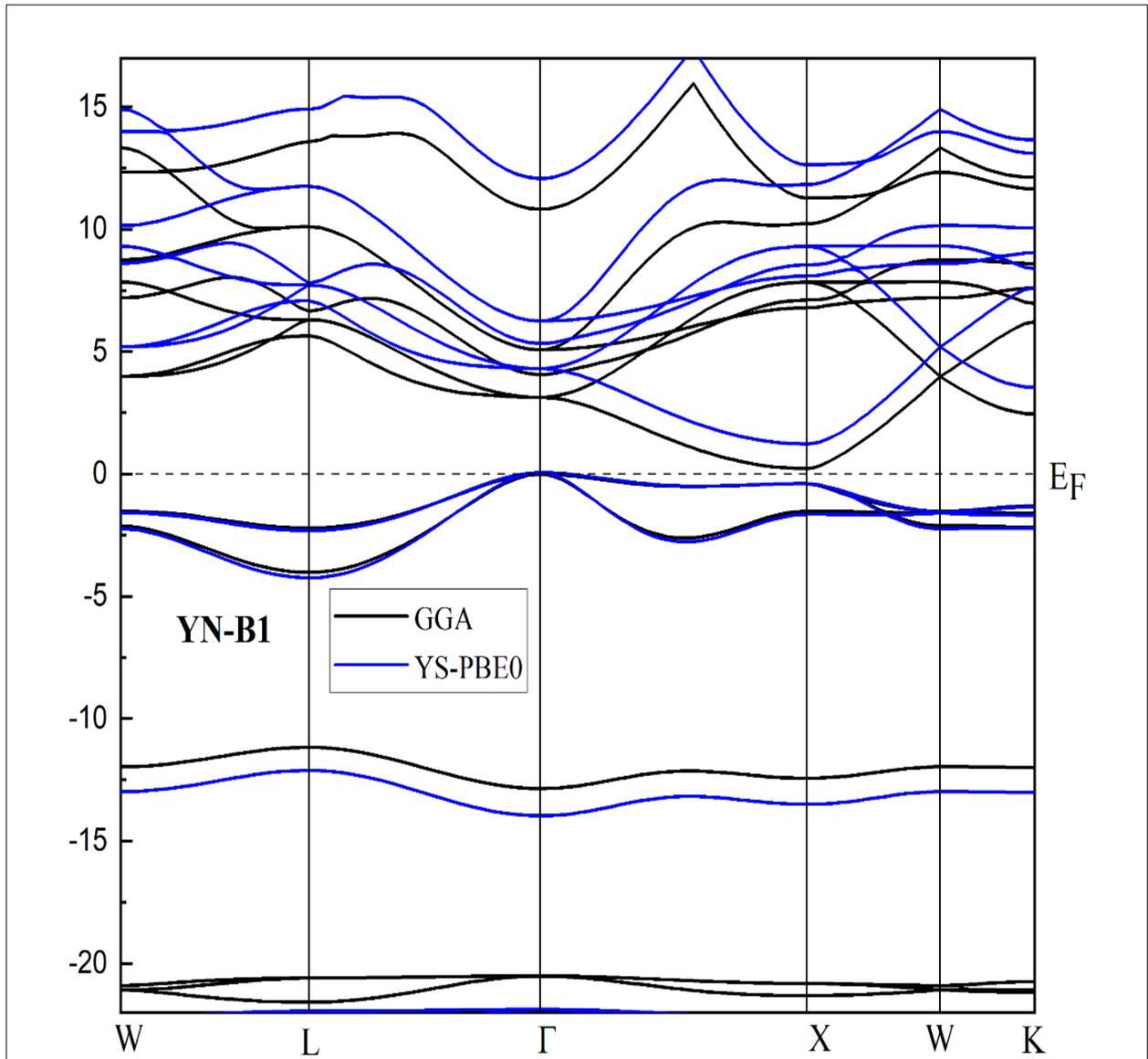


Figure 3.9 : Structure de bandes de YN dans la phase B1 obtenue par GGA et YS-PBE0.

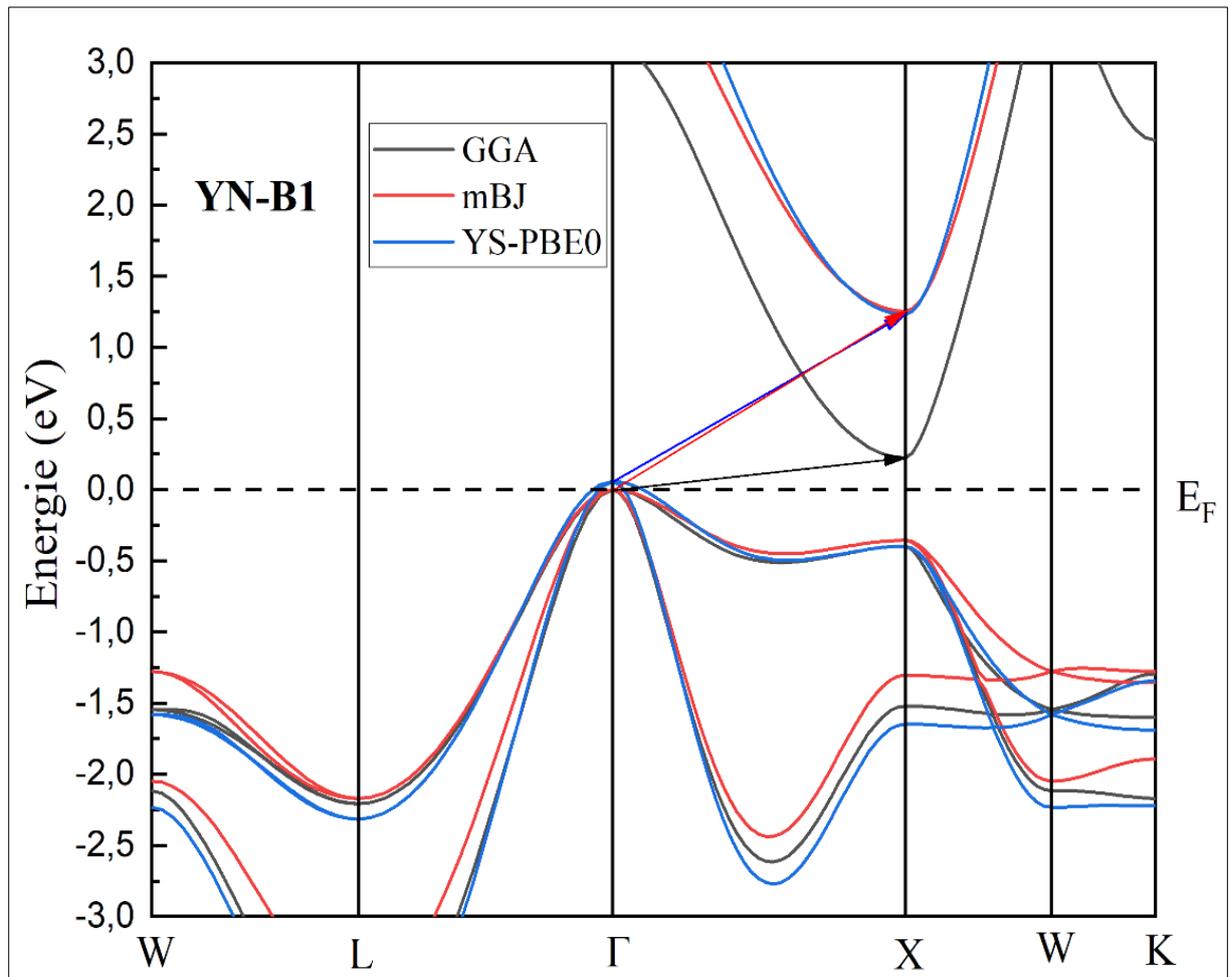


Figure 3. 10 : Zoom de la structure de bandes de YN dans la phase B1 obtenue par GGA, mBJ et YS-PBE0.

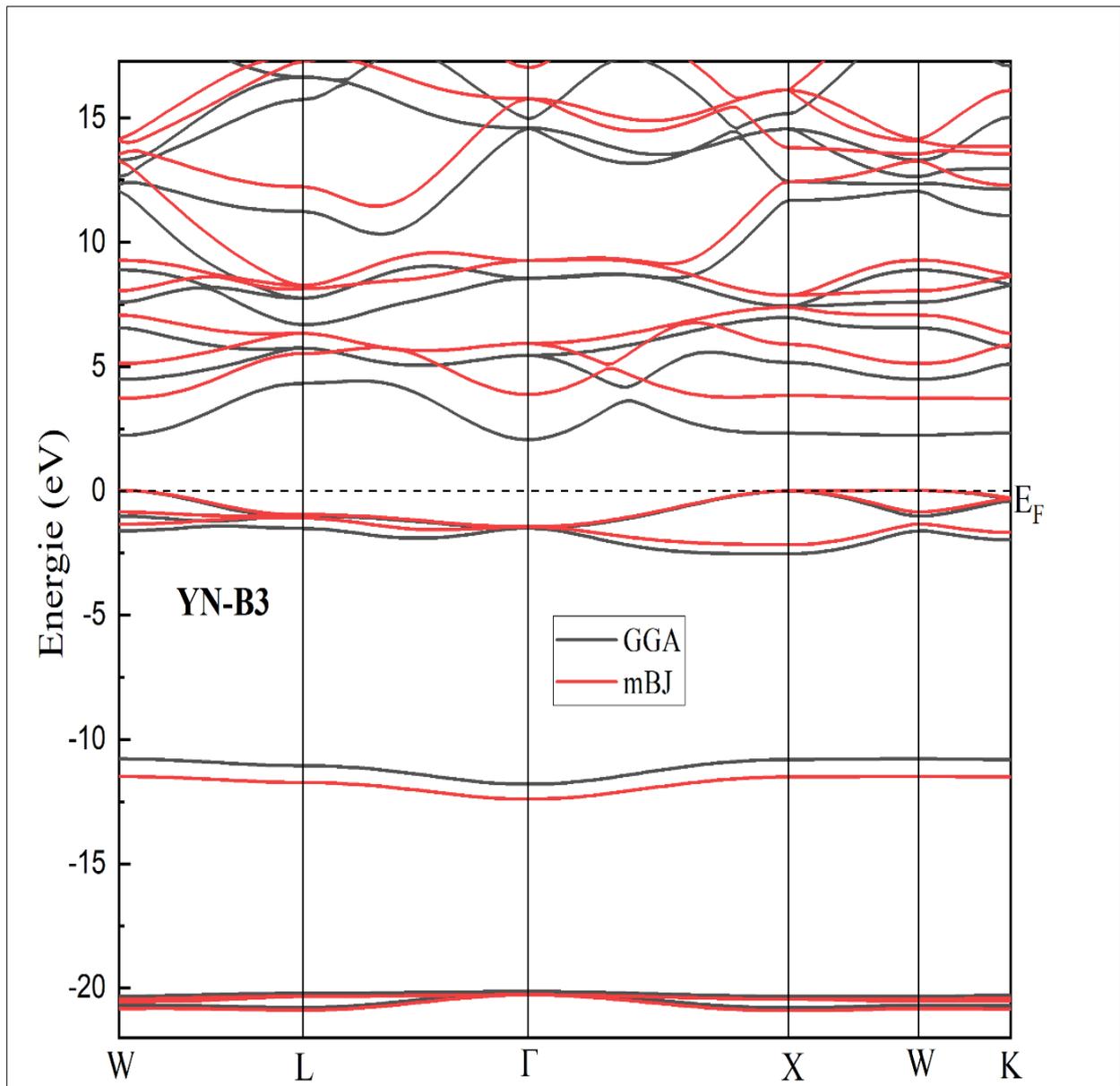


Figure 3.11 : Structure de bandes de YN dans la phase B3 obtenue par GGA et mBJ.

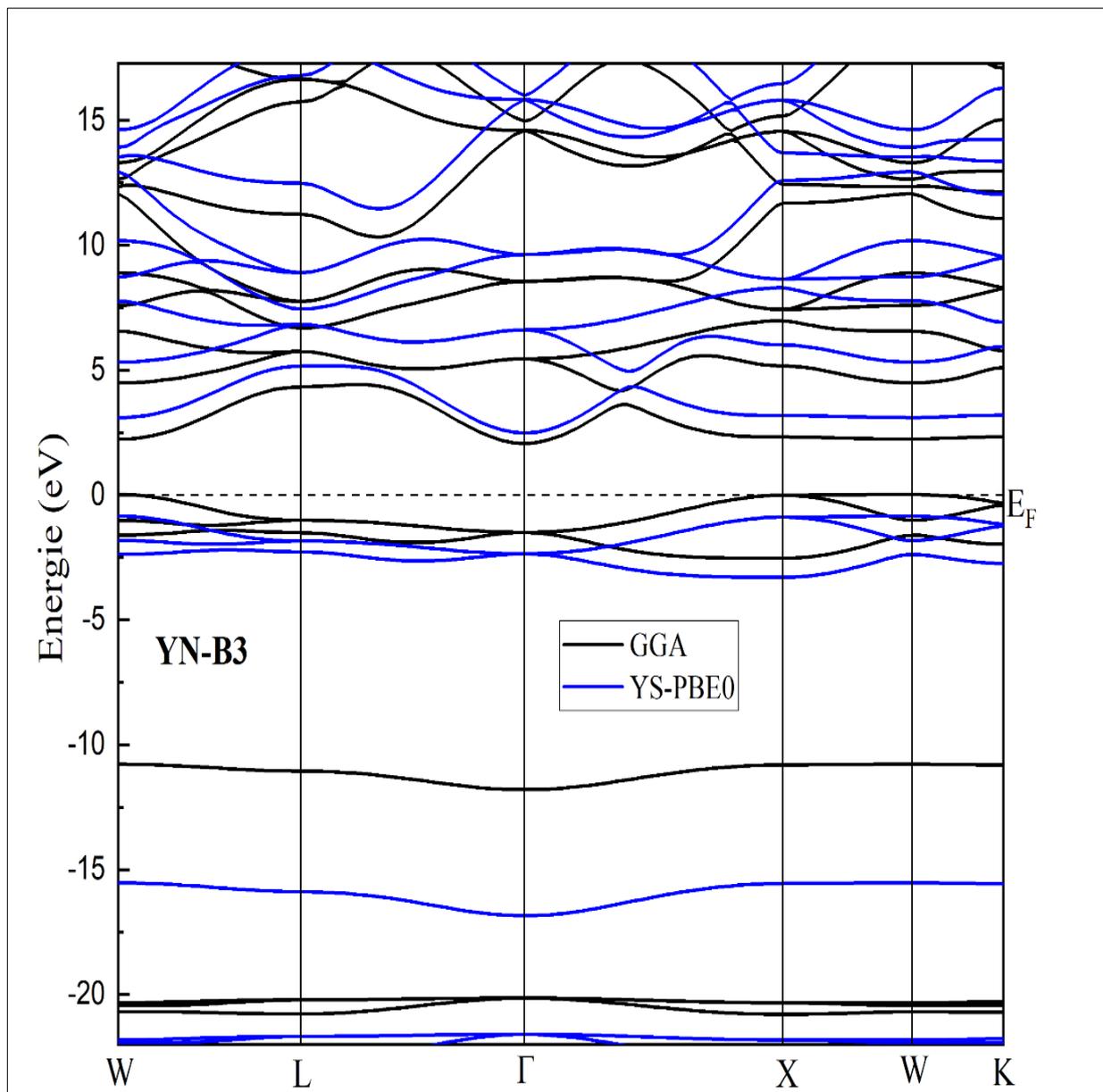


Figure 3. 12 : Structure de bandes de YN dans la phase B3 obtenue par GGA et YS-PBE0.

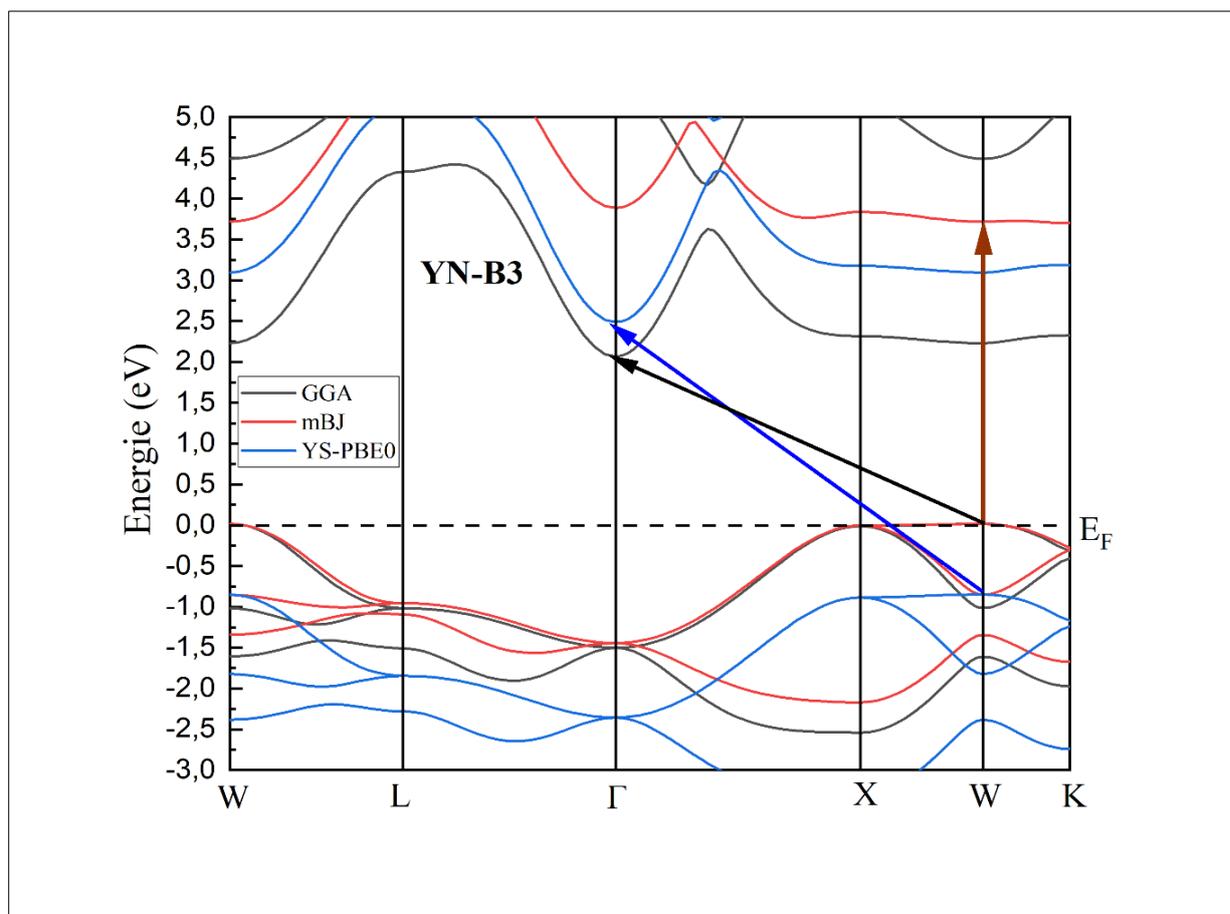


Figure 3.13 : Zoom de la structure de bandes de YN dans la phase B3 obtenue par GGA, mBJ et YS-PBE0.

En outre, afin de comprendre et d'expliquer la contribution des états dans la structure de bande et d'analyser le type d'hybridation, nous avons calculé les spectres de densités d'états (DOS) totale et partielle de YN dans les structures B1 et B3 en utilisant les approximations GGA, mBJ et YS-PBE0.

Les résultats de la totale (TDOS) et partielle DOS (PDOS) de YN dans les structures B1 et B3 sont représentées dans les figures (3.13-3.19).

Les spectres de densités d'états YN pour la phase B1 sont très similaires pour les trois méthodes, comme on peut le constater à partir des figures (3.13-3.16). Nous avons observé trois régions de valence importantes. La première région, la plus profonde, est dominée par l'état p de l'atome Y, avec une forte contribution. La deuxième région est dominée par l'état s de l'atome N (largeur de -13eV à -11eV). La troisième région est le maximum de la bande de valence, avec une largeur de 4 eV pour les trois méthodes. Cette région est caractérisée par

une forte présence d'états p de l'atome N, avec une légère contribution des états d et p de l'atome Y.

La région de la bande inférieure de conduction, située dans la gamme d'énergie de 2 à 8 eV, est principalement formée par l'état d de l'atome Y et l'état p de l'atome N, avec une légère contribution de l'état s de l'atome N.

Les résultats de la densité d'états sont en accord avec ceux obtenus par Stampfl et al. [27] pour la méthode GGA, ainsi qu'avec ceux obtenus par Rowberg et al. [14] pour la méthode de fonctionnelle hybride HSE.

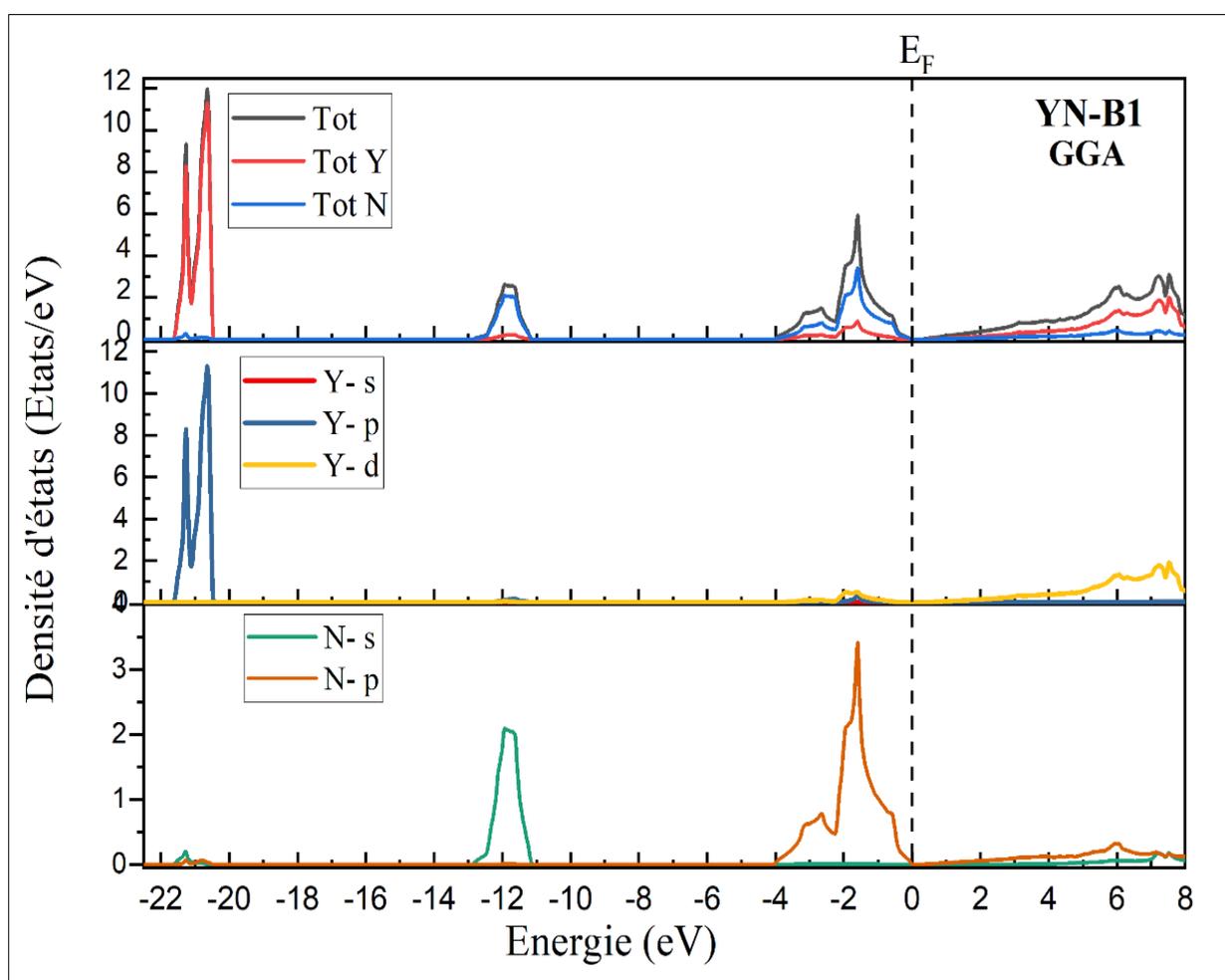


Figure 3.14 : Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B1 obtenue par GGA.

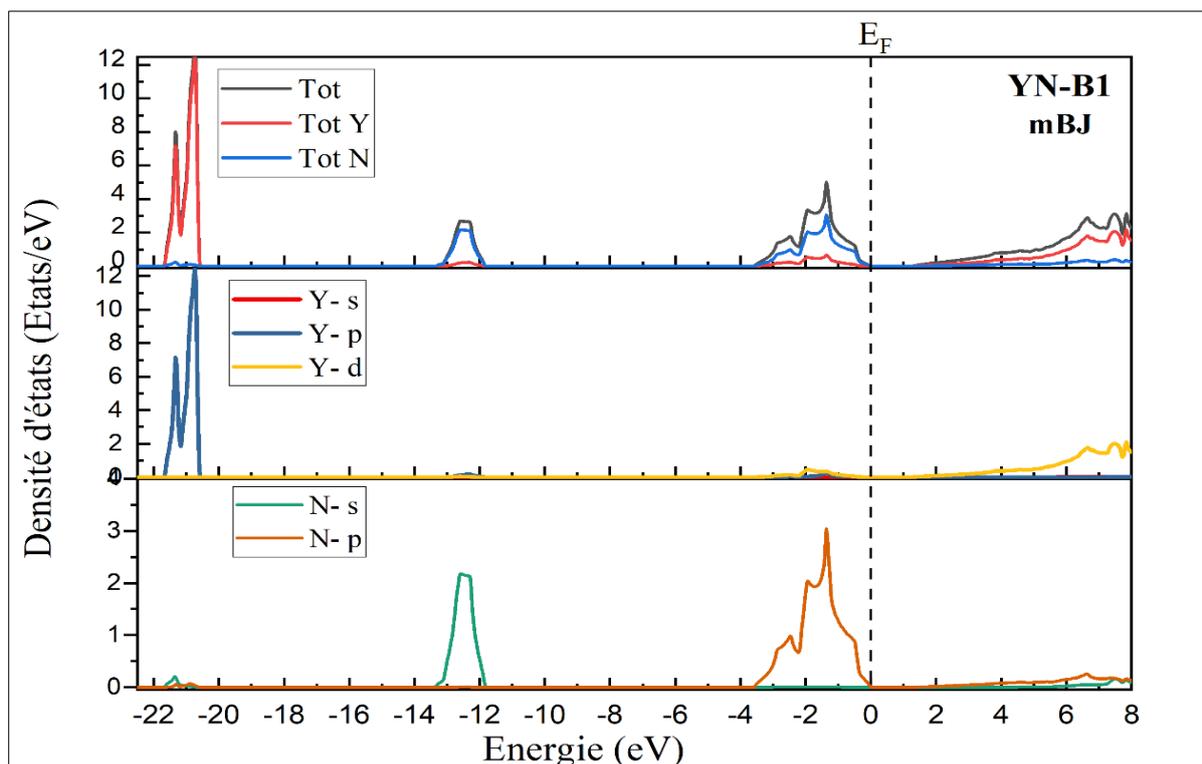


Figure 3.15 : Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B1 obtenue par mBJ.

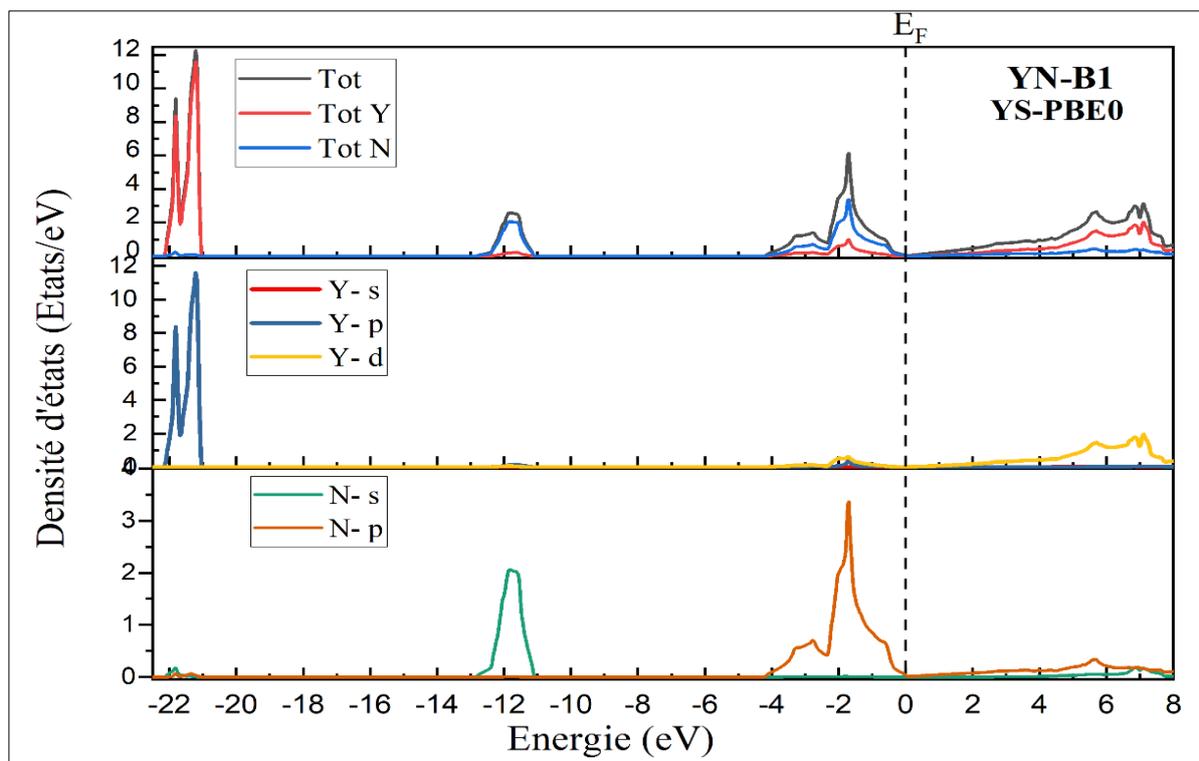


Figure 3.16 : Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B1 obtenue par YS-PBE0.

Concernant le YN pour la phase B3, les spectres de densités d'états sont similaires pour les trois méthodes de calculs, comme on peut le constater à partir des figures (3.16-3.17). Nous avons observé trois régions de valence importantes. La première région, la plus profonde, est dominée par l'état p de l'atome Y, avec une forte contribution. La deuxième région est dominée par l'état s de l'atome N (largeur de $\sim -13\text{eV}$ à $\sim -11\text{eV}$). La troisième région est le maximum de la bande de valence, avec une largeur de $\sim 2.5\text{ eV}$ pour les trois méthodes. Cette région est caractérisée par une forte présence d'états p de l'atome N, avec une légère contribution des états d et p de l'atome Y. La région de la bande inférieure de conduction se situe dans la gamme d'énergie de 2 à 8 eV pour les deux méthodes GGA et YS-PBE0, $\sim 3.7\text{ eV}$ à 8 eV pour la méthode mBJ, elle est principalement formée par l'état d de l'atome Y et l'état p de l'atome N, avec une légère contribution des états s de l'atome N et de l'état d de l'atome Y.

Les résultats de la densité d'états sont en accord avec ceux obtenus par Ghebouli et al. [22] calculées par les méthodes GGA et HSE Hybride.

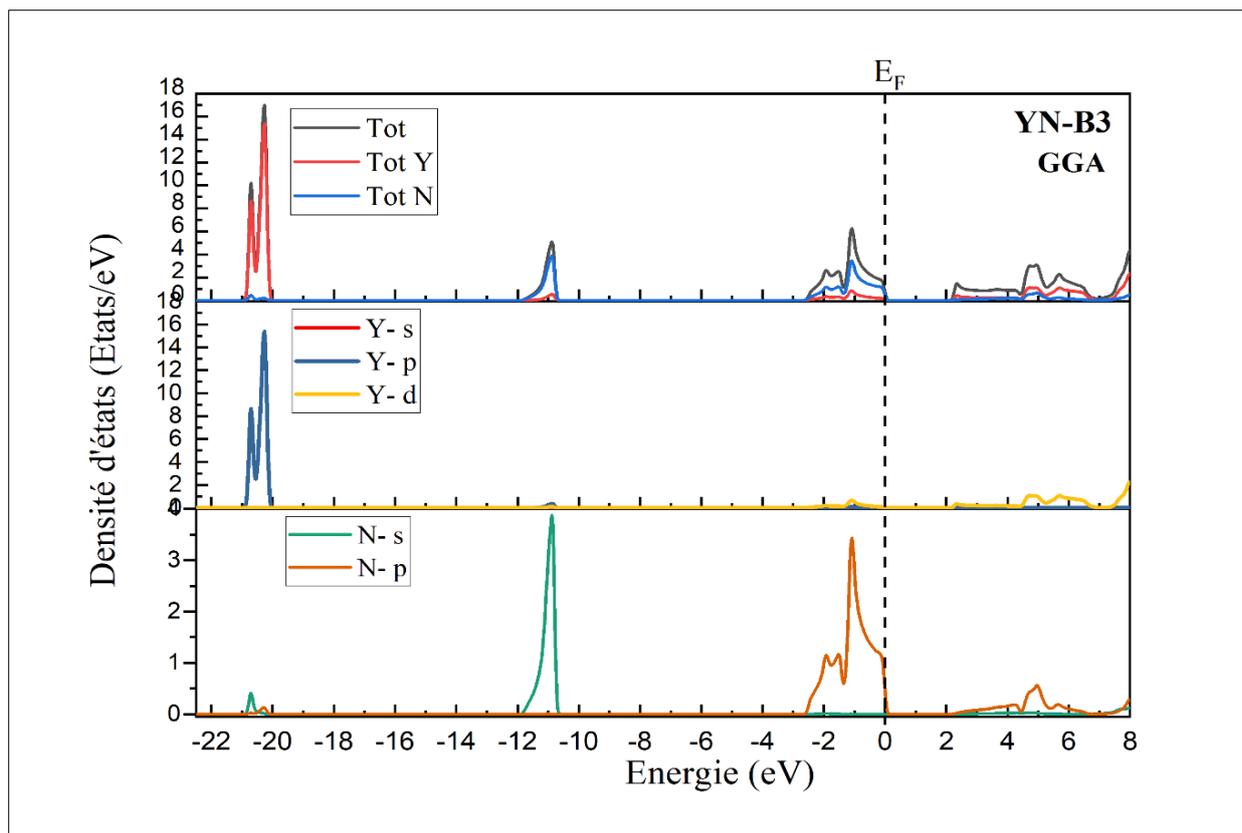


Figure 3.17 : Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B3 obtenue par GGA.

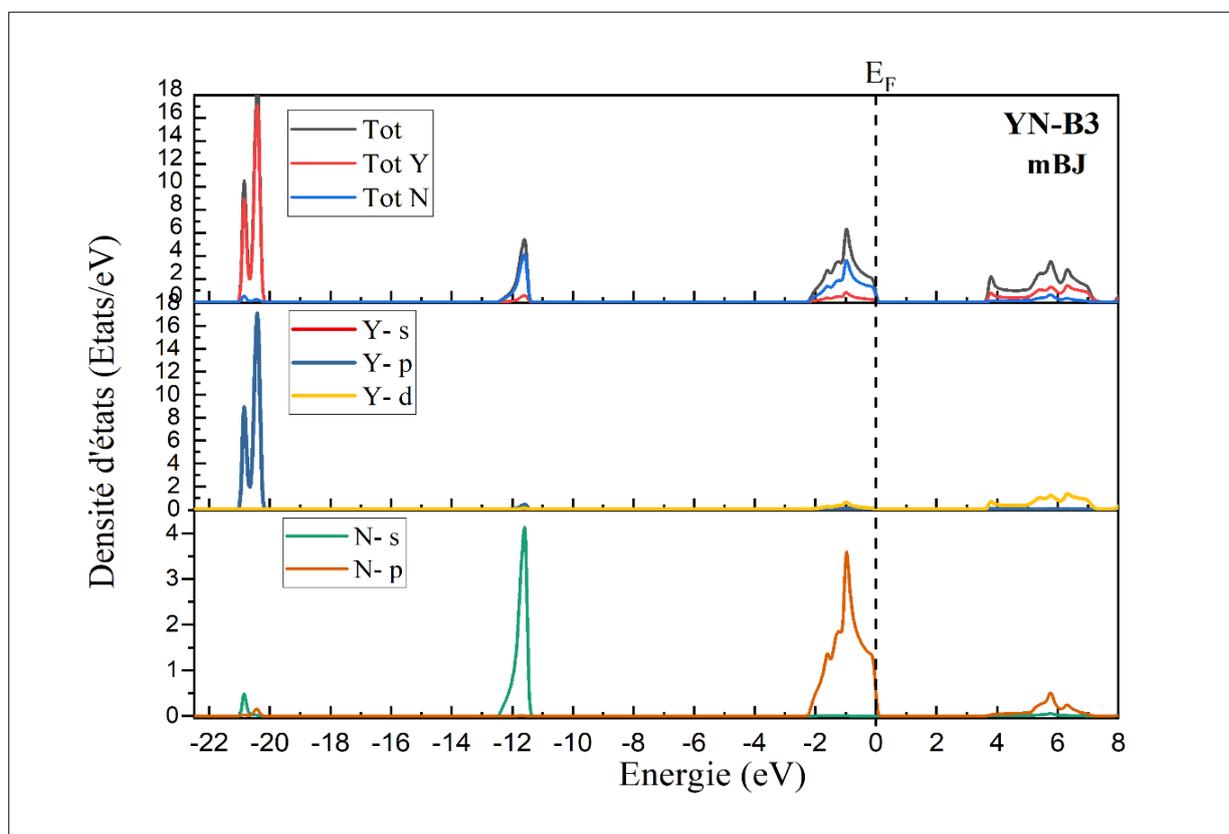


Figure 3.18 : Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B3 obtenue par mBJ.

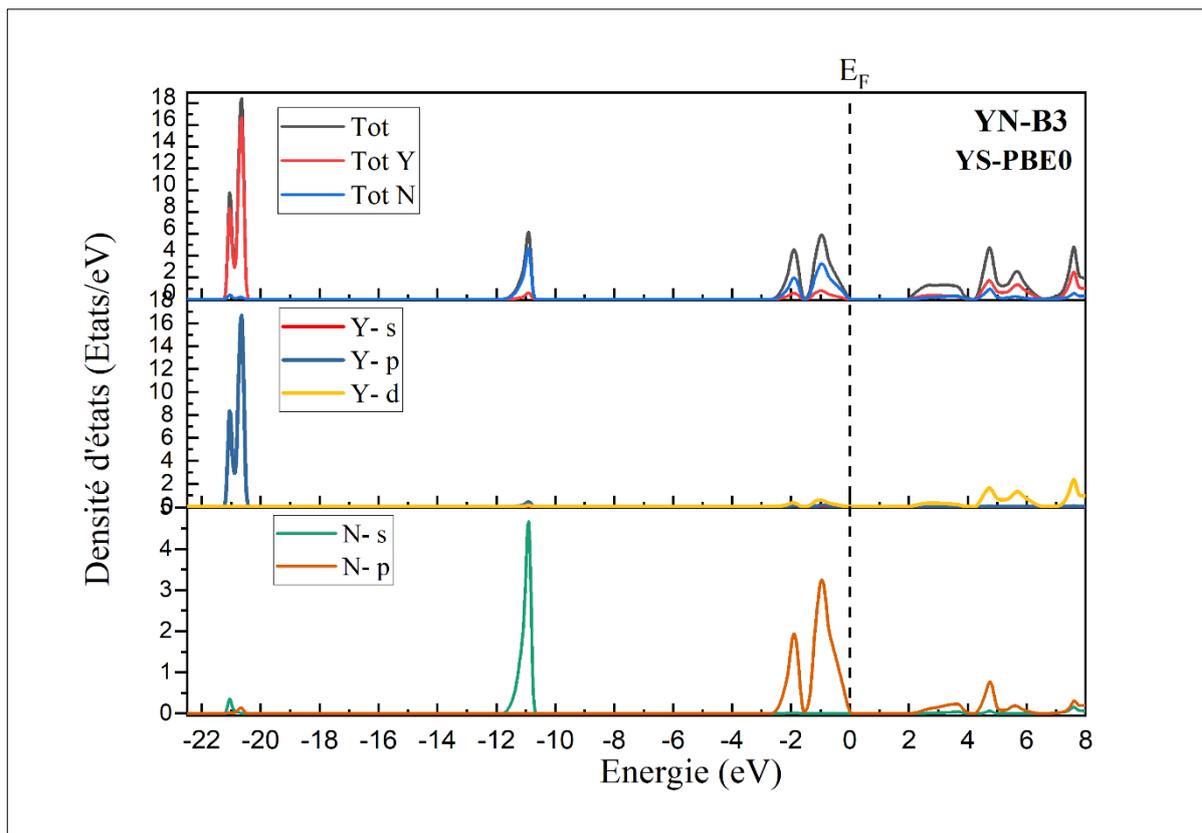


Figure 3.19 : Densité d'états totale et partielle de YN dans la phase B3 obtenue par YS-PBE0.

3.6.2 Système ternaire ANX₃ :

Les calculs des structures de bandes des antipérovskites AlNY₃, GaNY₃, AlNLa₃ et GaNLa₃ ont été réalisés en utilisant la méthode PP-LAPW avec l'approximation GGA. Nous avons calculé les bandes d'énergie de nos composés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (R - Γ - X - M - R) à une pression de 0 GPa, en utilisant les paramètres de maille obtenus.

Les figures (3.19-3.22) représentent les structures de bande des matériaux ANX₃ avec (A : Al, Ga et X= Y, La).

On observe une ressemblance topologique entre les structures de bandes obtenues par la méthode de calcul GGA dans les quatre cas présentés dans les figures.

On peut clairement remarquer l'absence d'un gap d'énergie pour tous les antipérovskites. De plus, nous observons un chevauchement des bandes de valence et de conduction, et le niveau de Fermi se situe entre ces deux bandes. En conséquence, les quatre antipérovskites ANX₃ (A : Al, Ga et X = Y, La) sont des matériaux métalliques. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques calculés (APW+lo) par Ghule et al [15] pour AlNY₃ et GaNY₃.

Le résultat obtenu pour le matériau AlNLa₃ est bien confirmé par les calculs théoriques (GGA) de Berri et al. [6] ainsi que par les calculs expérimentaux de Kirchner et al. [16].

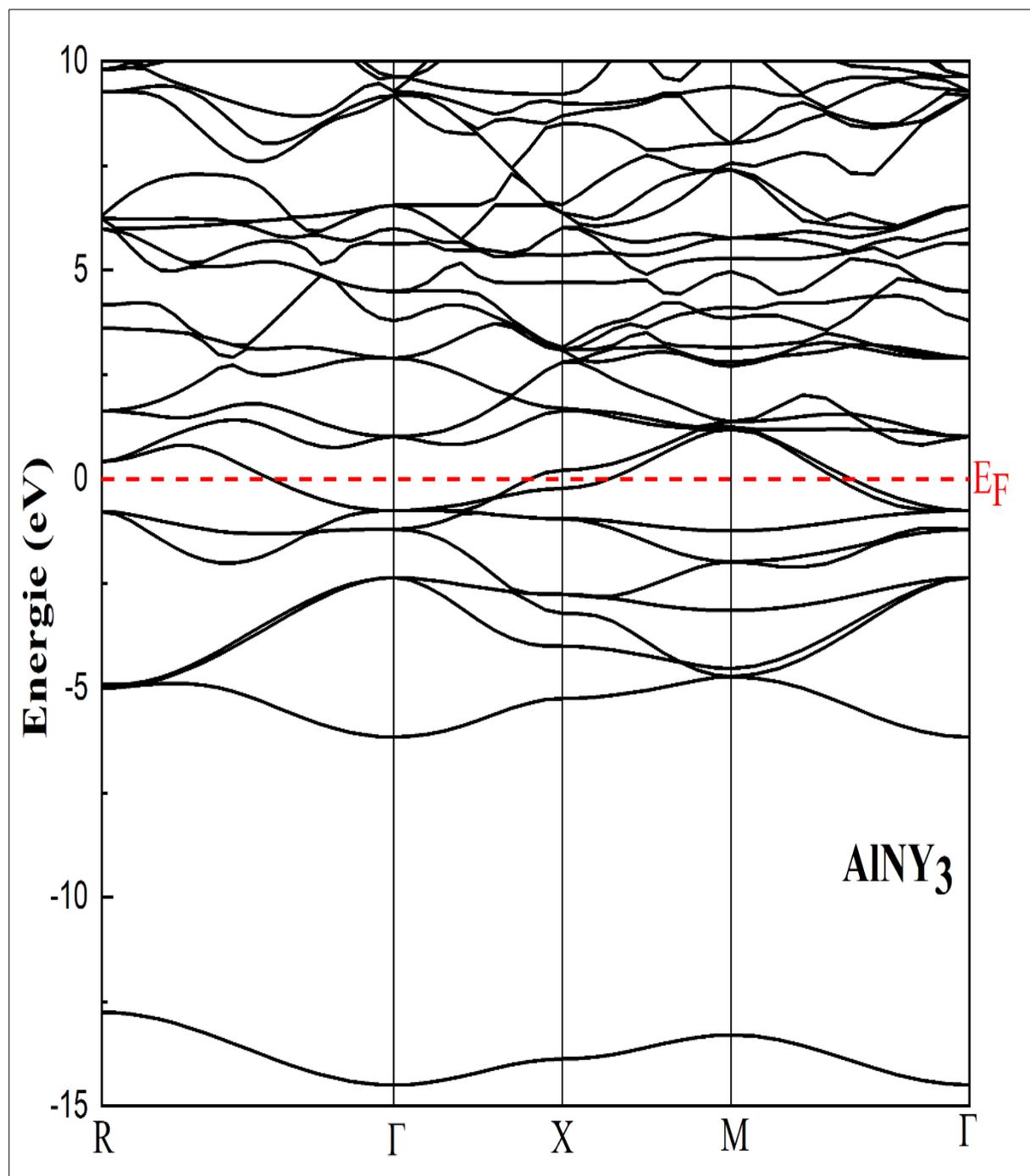


Figure 3. 20 : Structure de bandes de AlNY_3 obtenue par GGA.

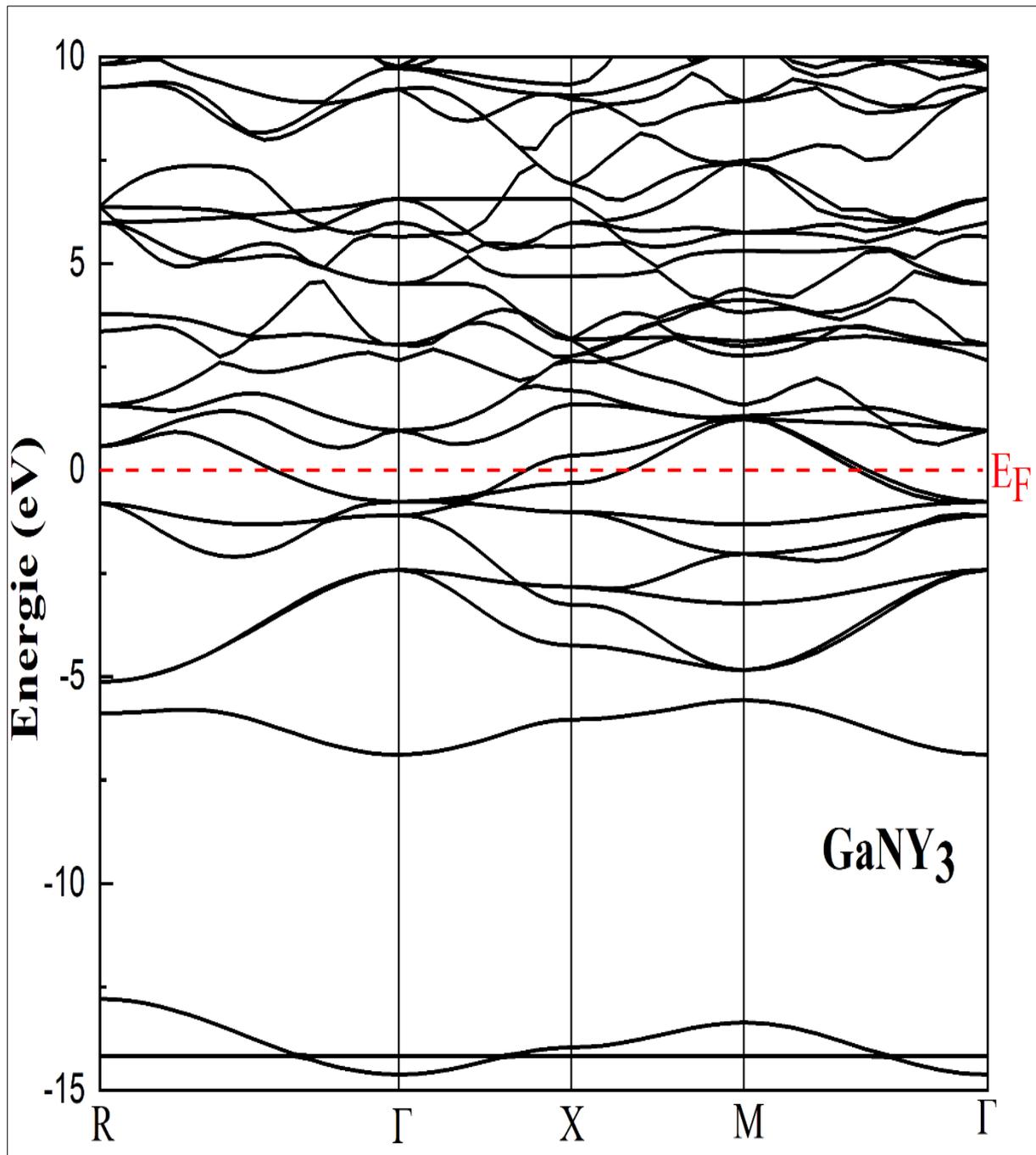


Figure 3.21 : Structure de bandes de GaNY₃ obtenue par GGA.

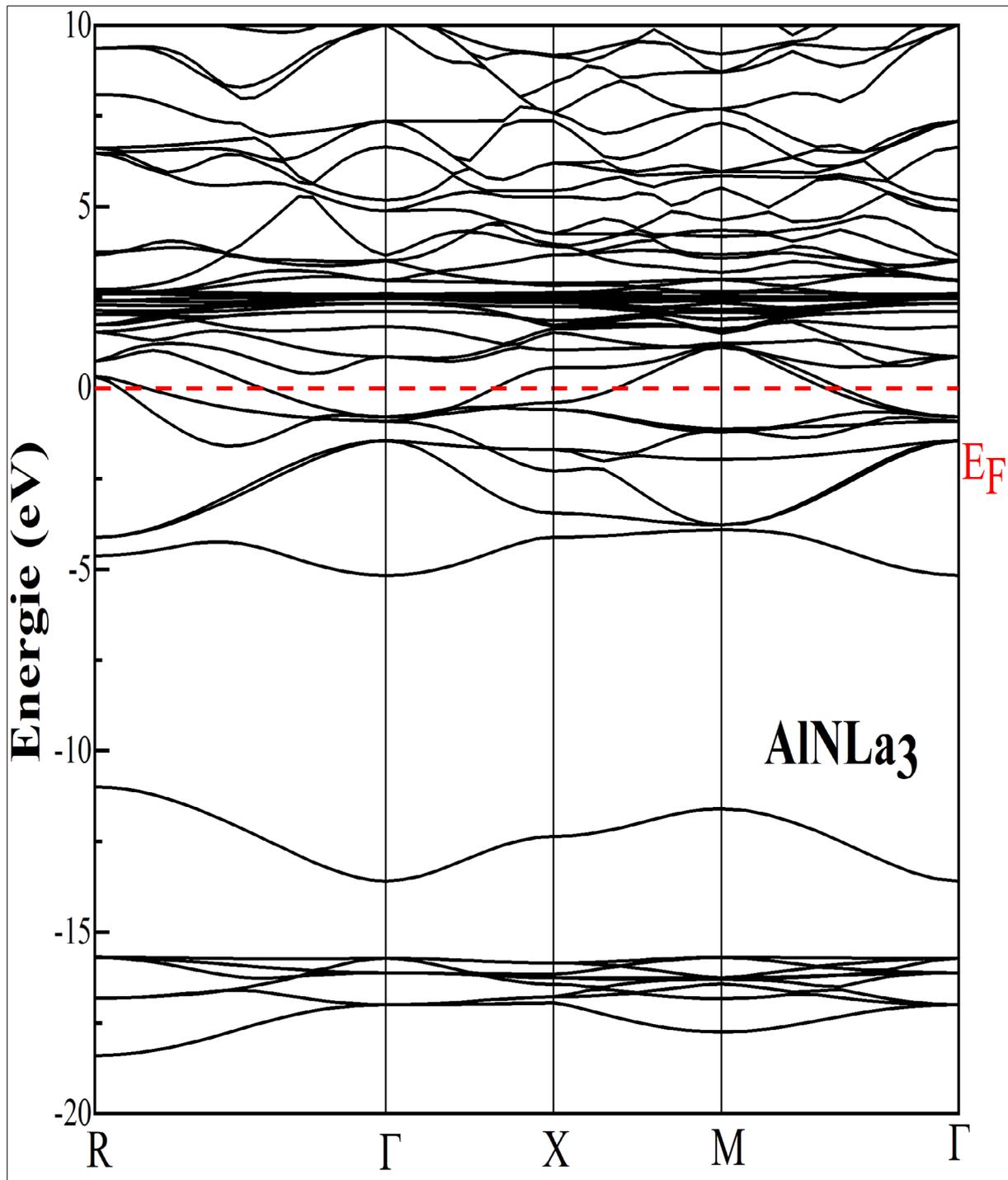


Figure 3.22 : Structure de bandes de AlNLa_3 obtenue par GGA.

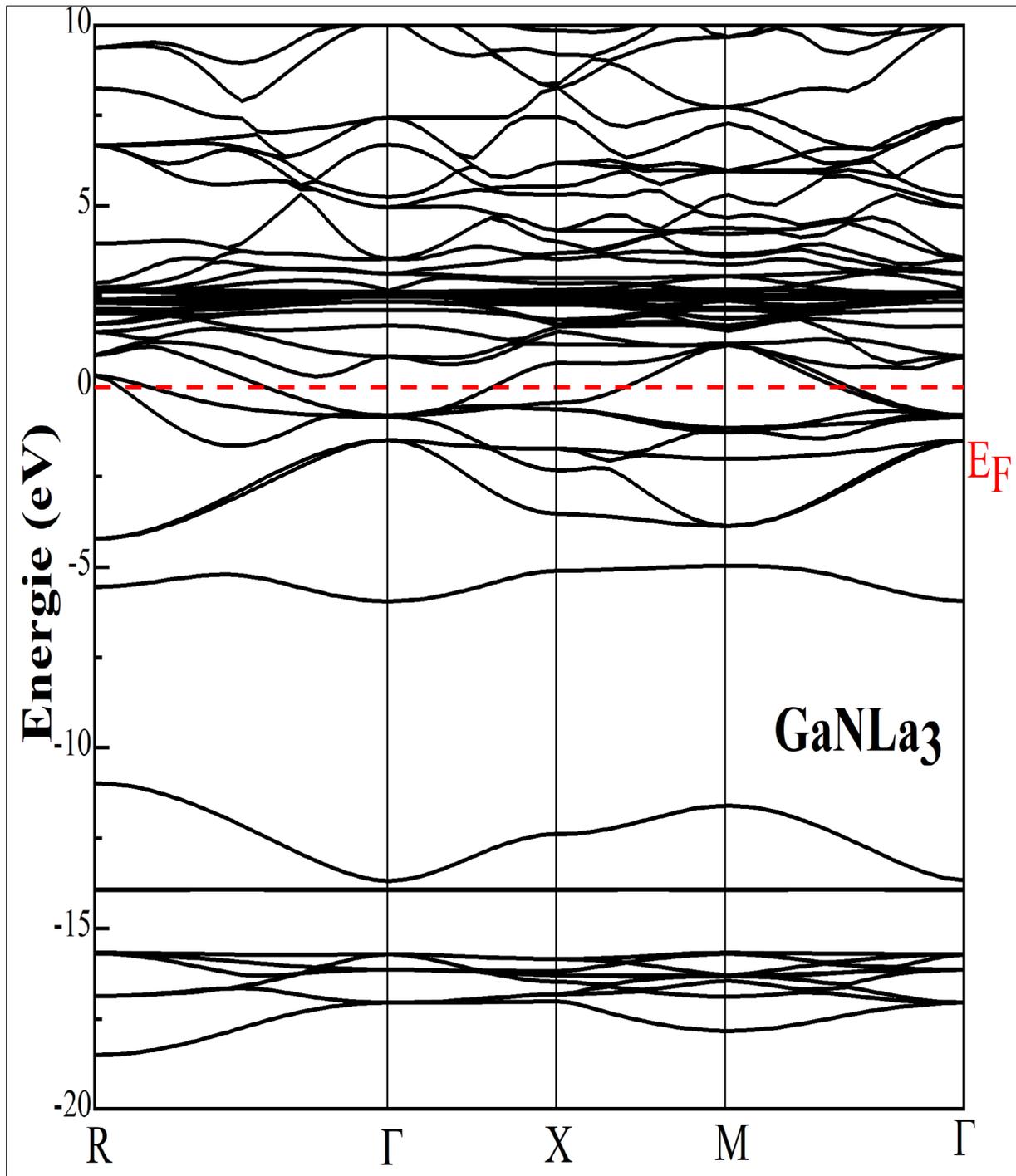


Figure 3.23 : Structure de bandes de GaNLa₃ obtenue par GGA.

Dans les figures (3.23-3.26), nous avons tracé les spectres des densités d'états totales (TDOS) et des densités d'états partiels (PDOS) pour AlNY_3 , GaNY_3 , AlNLa_3 et GaNLa_3 , calculés par la méthode GGA. Le niveau de Fermi est situé à l'énergie 0 eV.

À partir des figures de DOS, nous pouvons clairement voir que la partie la plus profonde de la bande de valence pour AlNY_3 et GaNY_3 est localisée dans l'intervalle (-14,51 eV \rightarrow -12,74 eV) et (-13,51 eV \rightarrow -10,96 eV) respectivement. Elle est principalement composée de l'état s de l'atome N, avec un pic intense dû à l'état p de l'atome La pour le matériau AlNLa_3 . Il est également clair que la deuxième partie de la bande de valence la plus haute pour les deux antipérovskites AlNY_3 et AlNLa_3 , avec une largeur de 6 eV et 5,1 eV respectivement, est dominée par les états p de l'atome N et les états s et p de l'aluminium pour les deux composés, avec une légère contribution de l'état d de l'atome Y pour AlNY_3 et de l'atome La pour AlNLa_3 . Les bandes de conduction sont principalement dominées par l'état d de l'atome Y et l'état f de l'atome La pour AlNY_3 et AlNLa_3 , avec une faible contribution des états d de l'atome La pour AlNLa_3 ainsi que des états p de l'atome Al et des états p de l'atome N pour les deux composés.

En conséquence, ces résultats sont parfaitement en accord avec celle de Ghule et al [15] pour le composé AlNY_3 et avec ceux de Kirchner et al [16] et Berri et al [6] pour le composé AlNLa_3 .

Prenons maintenant le cas des matériaux GaNY_3 et GaNLa_3 , nous remarquons qu'il y a un pic important de l'état d de l'atome Ga (environ 551.07 states/eV pour GaNY_3 et 248.2 states/eV pour GaNLa_3), ainsi qu'un pic de l'état f de l'atome La pour GaNLa_3 . Les deux pics sont situés au niveau le plus profond de la bande de valence. La partie la plus basse de la bande de valence pour l'intervalle (-14.64 à -12.78 eV) pour GaNY_3 et (-13.57 à -10.93 eV) pour GaNLa_3 est composée essentiellement de l'état s de l'atome N.

Dans la région de la bande de valence proche du niveau de Fermi (-7 eV \rightarrow -1 eV pour GaNY_3 et -6 eV \rightarrow 0 eV pour GaNLa_3), les bandes sont dominées par les états s et p de l'atome Ga et l'état P pour les deux composés, avec une légère contribution de l'état d de l'atome Y pour GaNY_3 et de l'atome La pour GaNLa_3 . Dans la région autour du niveau de Fermi (-1 eV \rightarrow 1 eV), l'état d de l'atome Y est prédominant pour GaNY_3 .

Les bandes de conduction sont constituées essentiellement par l'état d de l'atome Y et la forte contribution de l'état f de l'atome La pour GaNLa_3 et GaNY_3 respectivement. La

faible contribution est réservée aux états d de l'atome La pour GaNY_3 , et s et p de l'atome Ga et P de l'atome N pour les deux composés.

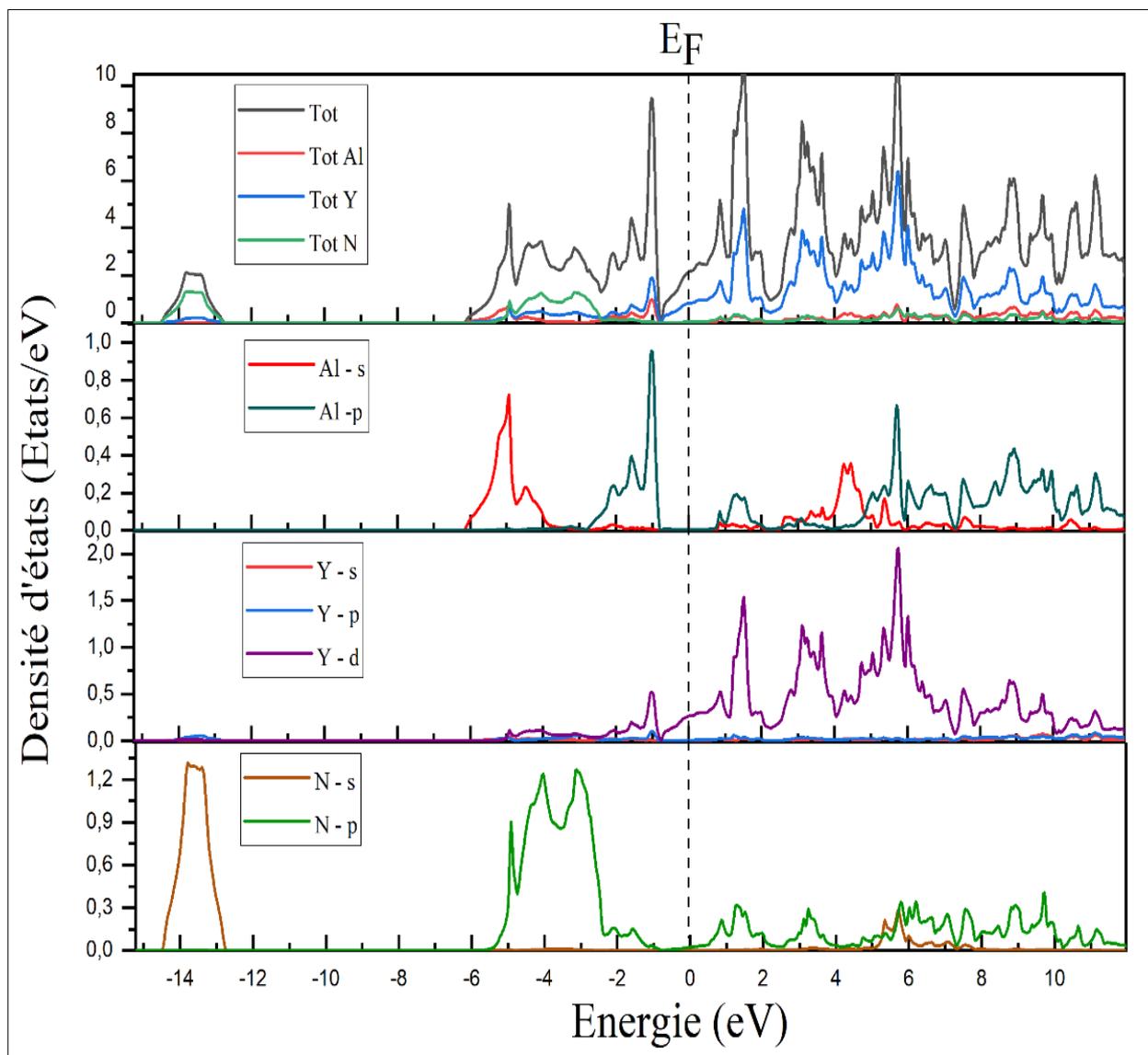


Figure 3.24 : Densité d'états totale et partielle du composé AlNY_3 .

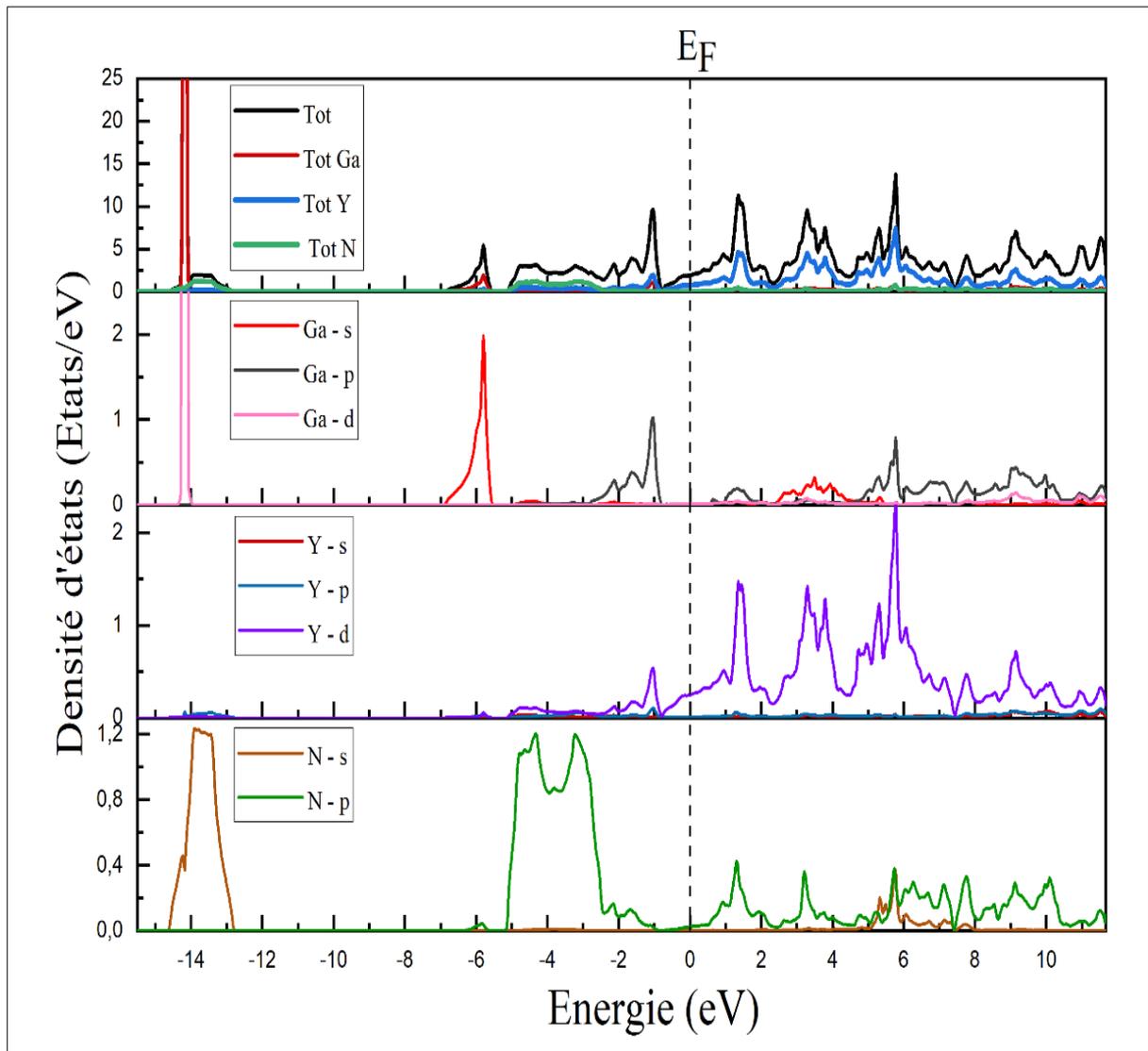


Figure 3.25 : Densité d'états totale et partielle du composé GaNY₃.

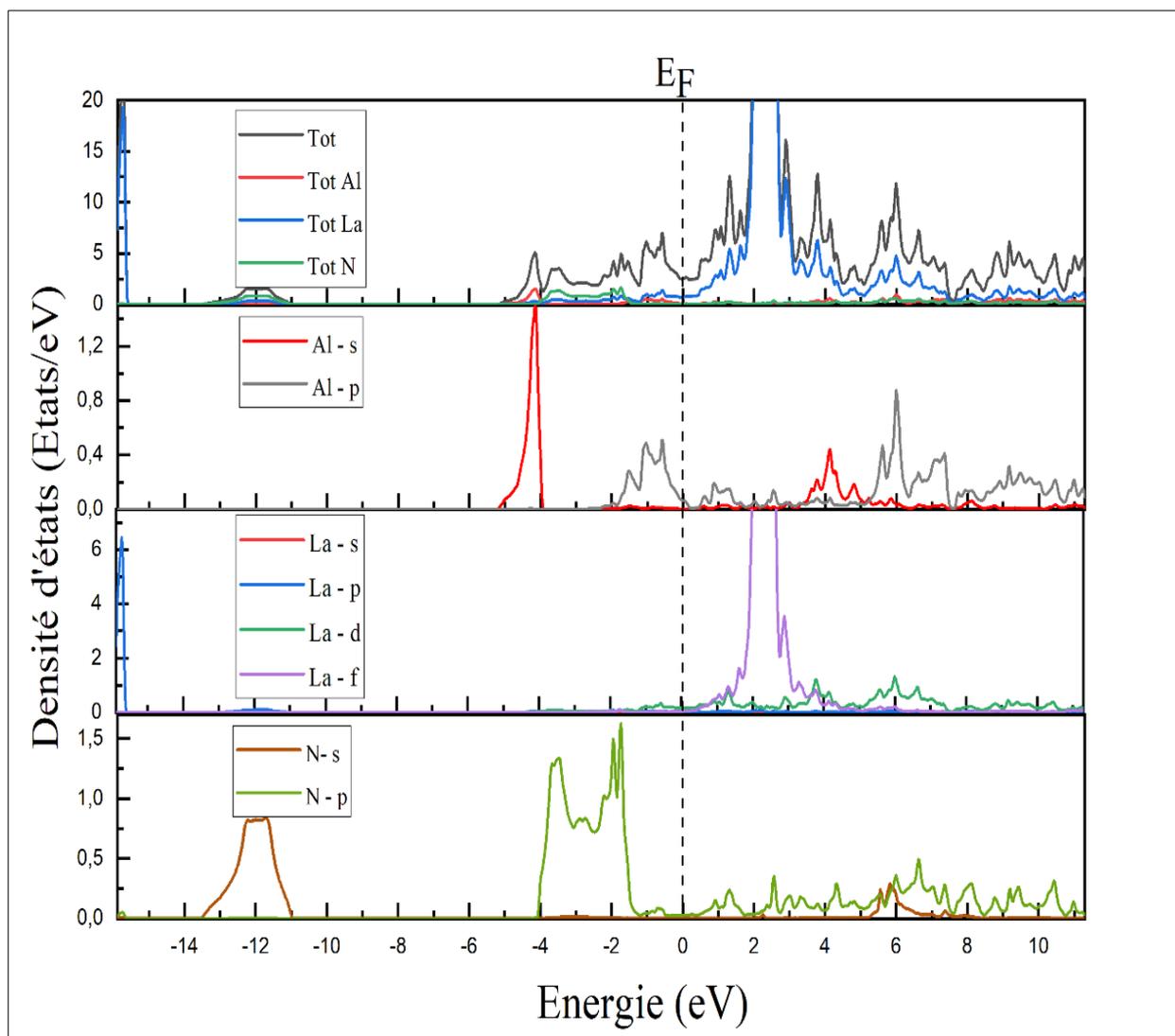


Figure 3.26 : Densité d'états totale et partielle du composé AlNLa₃.

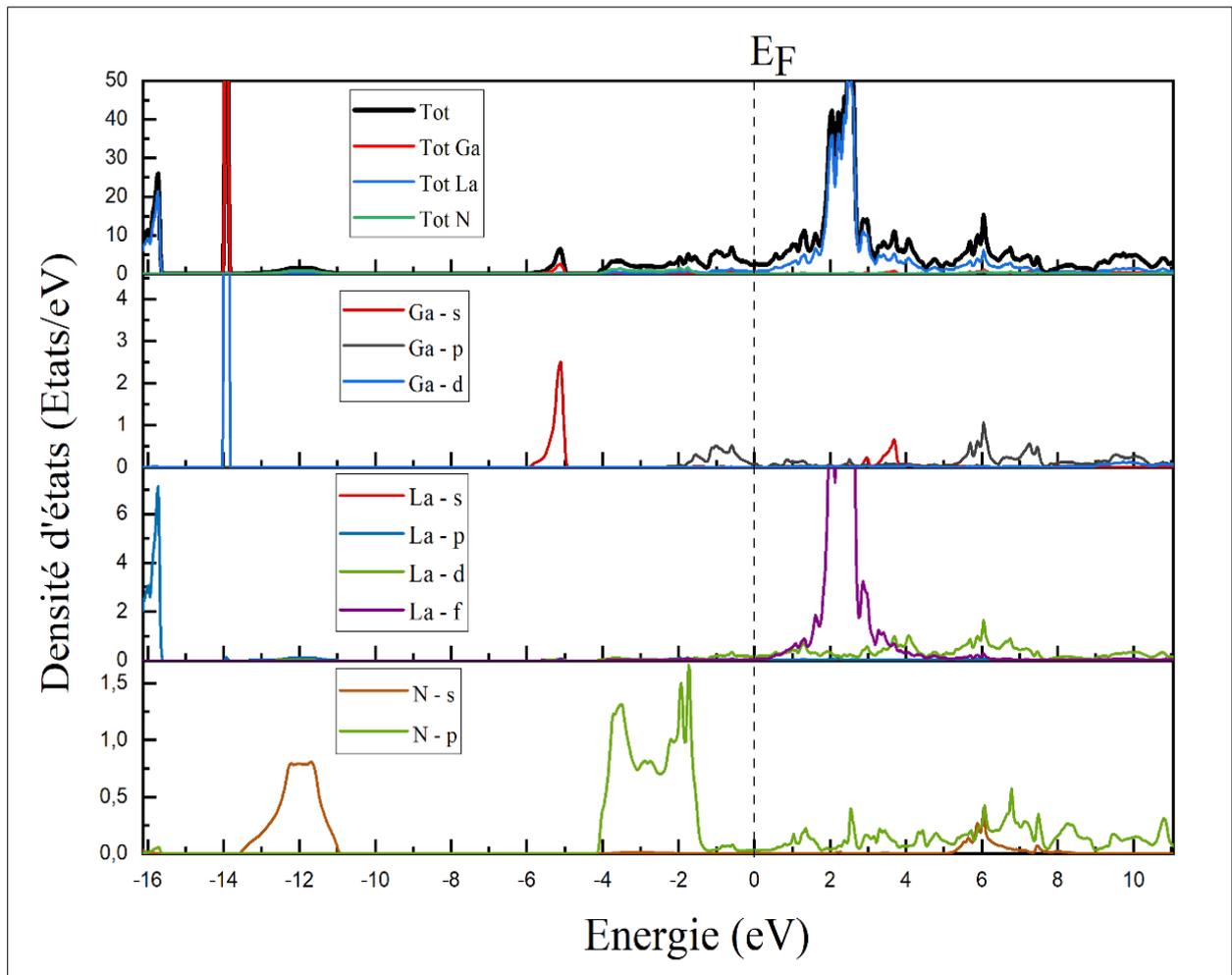


Figure 3.27 : Densité d'états totale et partielle du composé GaNLa₃.

3.7 Les Propriétés Dynamiques :

Les calculs des propriétés dynamiques sont importants dans de nombreux domaines scientifiques, en particulier en physique des solides, en physique atomique et en mécanique des fluides, etc. Les propriétés dynamiques des solides sont des caractéristiques qui décrivent le comportement d'un solide en réponse à une force extrême ou à une perturbation. De plus, ces propriétés sont essentielles pour analyser les performances et la fiabilité des matériaux/composites pour les applications structurelles [31].

Nous avons calculé les fréquences de vibration et tracé les courbes de dispersion des phonons du composé binaire YN dans les trois phases cubiques ainsi que des antipérovskites ANX_3 ($A = Al, Ga$ et $X = Y, La$), en utilisant la méthode de la réponse linéaire dans le cadre de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) [32] [33] et le code quantum ESPRESSO [34,32]. Nous avons également utilisé la méthode du gradient généralisé pour le potentiel d'échange et de corrélation.

Tous nos résultats ont été obtenus après des tests de convergence, notamment pour :

- ➔ L'énergie cinétique de coupure E_{cutoff} utilisée pour la description des fonctions d'onde électroniques.
- ➔ Le nombre de points K utilisé pour le maillage de la zone Brillouin.

Les types de pseudo potentiel utilisés dans ce travail sont présenté dans le chapitre précédent.

Notre travail vise à analyser les courbes de dispersion des phonons de matériaux binaires et ternaires à base de terres rares pour déterminer leur stabilité dynamique. Nous allons vérifier la présence ou l'absence de modes de fréquences imaginaires (fréquences négatives) pour savoir si ces matériaux sont dynamiquement stables ou instables. De plus, nous allons étudier les modes phononiques au point gamma, qui est le centre de la zone de Brillouin, afin de mieux comprendre les modes de vibration des atomes et leur contribution au comportement dynamique des matériaux étudiés.

3.7.1 Système binaires YN :

Les courbes de dispersion des phonons avec les densités d'états correspondantes (DOS) de matériau YN pour les trois phases cubiques B1 (NaCl), B2 (CsCl) et B3 (ZnS) sont affichées sur les figures 3.26, 3.27 et 3.28 respectivement.

Les fréquences de phonons sont calculées aux points de haute symétrie de la phase cubique dans la zone de Brillouin.

D'après les figures, on remarque qu'aucun mode de phonon imaginaire n'a été trouvé dans toute la zone de Brillouin pour les deux structures B1 et B3. Les fréquences des phonons calculées pour la structure B2 sont presque toutes négatives (phonons imaginaires) aux points de haute symétrie. Par conséquent, nous pouvons conclure que le matériau YN dans les structures B1 et B3 est dynamiquement stable.

Dans les structures cubiques B1, B2 et B3, la maille élémentaire contient deux atomes ($N=2$), donc il y'a 6 ($3N$) modes de vibration, trois d'entre eux sont acoustiques, et 3 ($3N-3$) sont des modes optiques.

Les branches acoustiques sont les trois premières branches, qui correspondent à la fréquence à laquelle les atomes dans un réseau cristallin vibrent collectivement dans le même mode de vibration, les deux premières branches sont des branches acoustiques transversales (TA) et la troisième est longitudinale (LA). En générale, la branche longitudinale est la branche acoustique de fréquence la plus basse et correspond aux vibrations des atomes dans la direction de l'onde de la propagation. Les fréquences acoustiques les plus élevées sont les branches transversales, et elle correspond aux vibrations des atomes perpendiculairement à la direction de l'onde de propagation.

Dans la branche optique, la direction de la vibration des atomes dépend de la symétrie de la structure et la nature de la matériau isotrope ou anisotrope.

Pour approfondir l'étude des propriétés vibrationnelles de ce matériau, il est crucial d'effectuer des calculs des propriétés diélectriques. Ces propriétés sont liées à la réaction du système sous l'influence d'un champ et ont un impact significatif près du centre de la zone de Brillouin. Cette influence conduit à la séparation (le splitting) du mode optique longitudinal (LO) et transversal (TO) au point (Γ) de la courbe de dispersion. Pour modéliser cet effet, il est nécessaire d'introduire une non-analyticité dans les constantes de force au point $q=0$. Dans

le cadre de calculs des premiers principes, la contribution analytique prend en compte toutes les forces dans les conditions aux limites périodiques restantes, où le champ électrique moyen est supposé nul, la condition non analytique prend en compte les forces supplémentaires dues à un champ électrique moyen non nul [35]. Le terme non analytique est déterminé par la charge effective de Born et la constante de diélectrique, qui donne par la relation [36] :

$$D_{\alpha\beta}^{non-analytic} = \frac{1}{\Omega} \frac{(qZ_i^\alpha)(qZ_j^\beta)}{q^T \epsilon q} e^{-\alpha q^2} \quad (3-10)$$

Avec :

i et j : Les indices atomiques.

$\alpha\beta$: La direction du déplacement.

Ω : le volume de la maille unitaire.

Z_i^α : la charge effective de Born de l'atome i .

Z_j^α : la charge effective de Born de l'atome j .

ϵ : le tenseur de constant diélectrique.

- la charge effective de Born est lié à la polarisation P induite par une distorsion de réseau, Z^* donné par la relation [37]:

$$Z^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\Delta P_\alpha}{\Delta U_\beta} \Big|_{(q=0)} \quad (3-11)$$

Avec :

e : la charge élémentaire.

ΔP_α : le changement de polarisation le long de la coordonnée α .

ΔU_β : le déplacement le long de la coordonnée β .

- le tenseur de constant diélectrique est lié à la polarisation induite par un champ électrique, qui donné par la relation [37]

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \Big|_{(q=0)} \quad (3-12)$$

Où :

$\delta_{\alpha\beta}$: le tenseur identité, qui reflète le fait que le champ électrique appliqué induit une réponse isotrope et homogène du matériau.

∂E_β : le déplacement de champ électrique le long de coordonné β .

∂P_α : le déplacement de polarisation le long de coordonné α .

Nous avons calculé la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique ϵ^∞ pour le nitrure YN dans les deux phases B1 et B3. Le tableau (3.8), résume tous nos résultats ainsi que d'autres résultats disponibles.

On peut déterminer l'ensemble des résultats concernant les propriétés dynamiques et les comparer avec d'autres résultats disponibles pour YN dans les deux phases cubiques aux éléments suivants :

- 1) Les branches acoustiques sont bien séparées avec les branches optiques avec des gaps 111.84 cm^{-1} pour la phase B3. Cette valeur est en bon accord avec la valeur calculée de 127 cm^{-1} dans la référence [22].
- 2) Il existe une grande séparation entre les modes optiques longitudinaux et transversaux au point (Γ), les écarts de fréquence entre la séparation LO-TO (splitting) sont 335.6 cm^{-1} et 158.98 cm^{-1} pour la structure B1 et B3 respectivement. Nos calculs sont en bon accord avec la valeur de 328.7 cm^{-1} calculée par Azzi et al [38] et de 335 cm^{-1} calculée par Saha et al [39] pour la phase B1. Le résultat de Ghebouli et al [22] (66.2 cm^{-1}) pour la phase B3 est inférieure 58.35% à notre résultat.
- 3) Les figures de PDOS pour les deux phases cubiques montrent que l'atome N contribue aux modes phonons haute fréquence (modes optiques) en raison de sa faible masse atomique, tandis que l'atome Y le plus lourd, domine les modes de phonons de basse fréquence (modes acoustiques).
- 4) Les modes optiques de vibrations au point (Γ) pour les phases B1 et B3 présentés dans le tableau (3.7) sont en accord avec les résultats obtenus dans d'autres références (voir le tableau).
- 5) Les vecteurs de polarisation (figures 3.31 et 3.32) des modes optiques au point (Γ) pour les deux phases montrent la grande contribution de l'atome N avec des polarisations de ($|P|= 0.98782$) et ($|P|= 0.98782$) pour B1 et B3 respectivement.
- 6) Notre résultat de la charge effective de YN dans la phase B1 est en bon accord avec les résultats [38 – 40].
- 7) Le calcul de la constante diélectrique est raisonnablement en accord avec d'autres résultats obtenus [38 – 41]
- 8) On note qu'il n'existe pas d'autres résultats disponibles concernant la charge effective de Born et la constante diélectrique de la phase Zinc-Blend B3 de YN.
- 9) Après le calcul des phonons de YN dans les phases B1 et B3, on constate que la vibration la plus élevée est celle du mode optique entre les deux points de haute

symétrie Γ -L de fréquence 597.7 cm^{-1} pour la phase B1 et au point Γ de fréquence 580.47 cm^{-1} pour la phase B3.

YN	B1	B3
Γ_{TO}	163.3 138.95 ^a , 172.3 ^b , 190 ^b , 175 ^c ,	421.45 369 ^d
Γ_{LO}	489.9 487.16 ^a , 508 ^b , 479 ^b , 503 ^c ,	850.48 540 ^d

^aRéf [21], ^bRéf [40], ^cRéf [38], ^dRéf [22].

Tableau 3.8 : Fréquences des modes optiques longitudinales (LO) et transversales (TO) en (cm^{-1}), au point (Γ) de YN dans les phases B1 et B3.

YN	B1	B3
Z^*	5.38 4.77 ^a , 4.5 ^b , 4.38 ^c	3.06
ϵ^∞	19.83 15.6 ^a , 13.1 ^b , 12.02 ^c , 12.5 ^d	6.49

^aRéf [40], ^bRéf [39], ^cRéf [38], ^dRéf [41]

Tableau 3.9 : la charge effective de Born Z^* (en Coulomb) et la constante diélectrique ϵ^∞ pour le nitrure YN dans les deux phases B1 et B3.

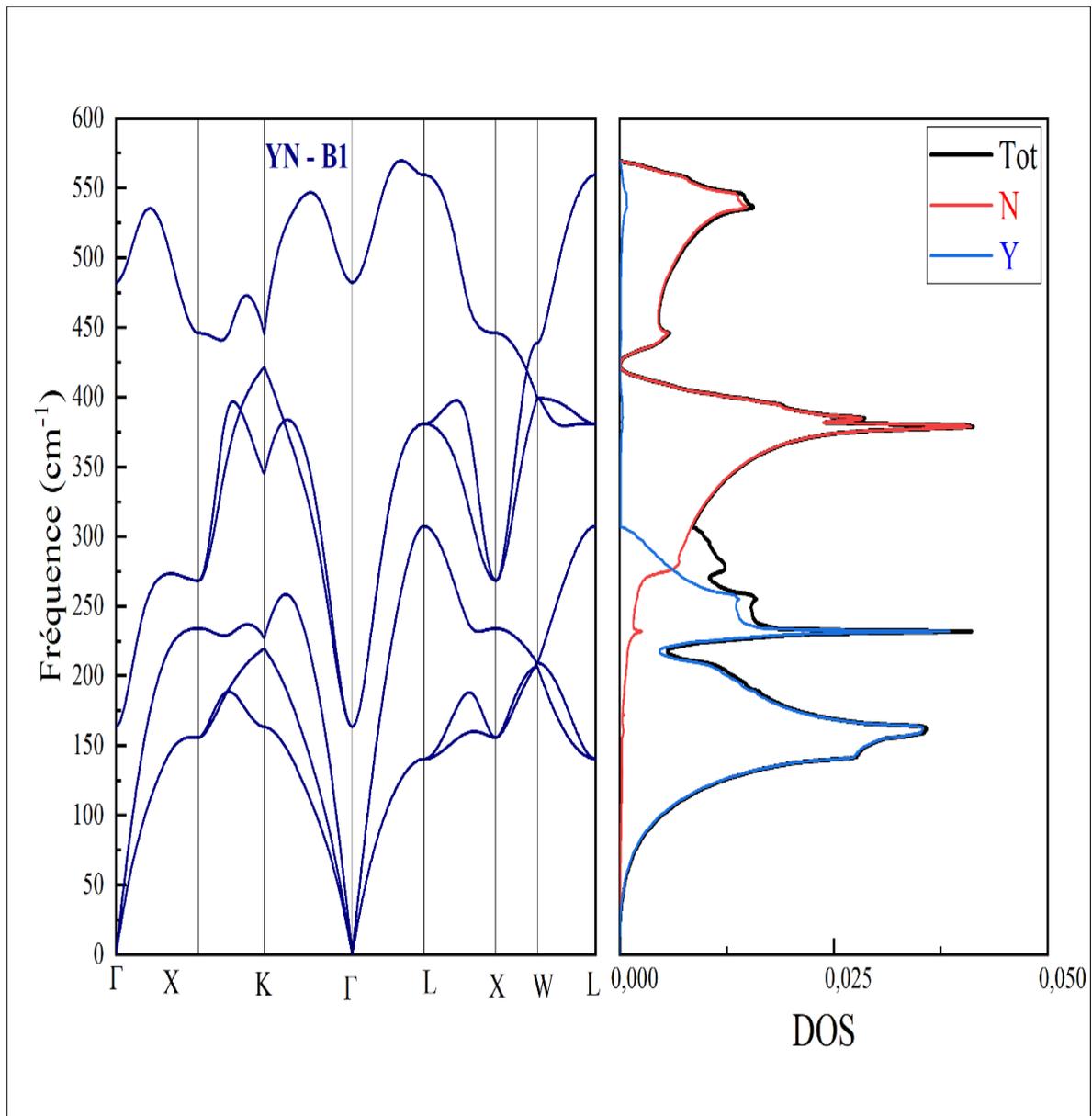


Figure 3.28 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) de YN dans la phase B1.

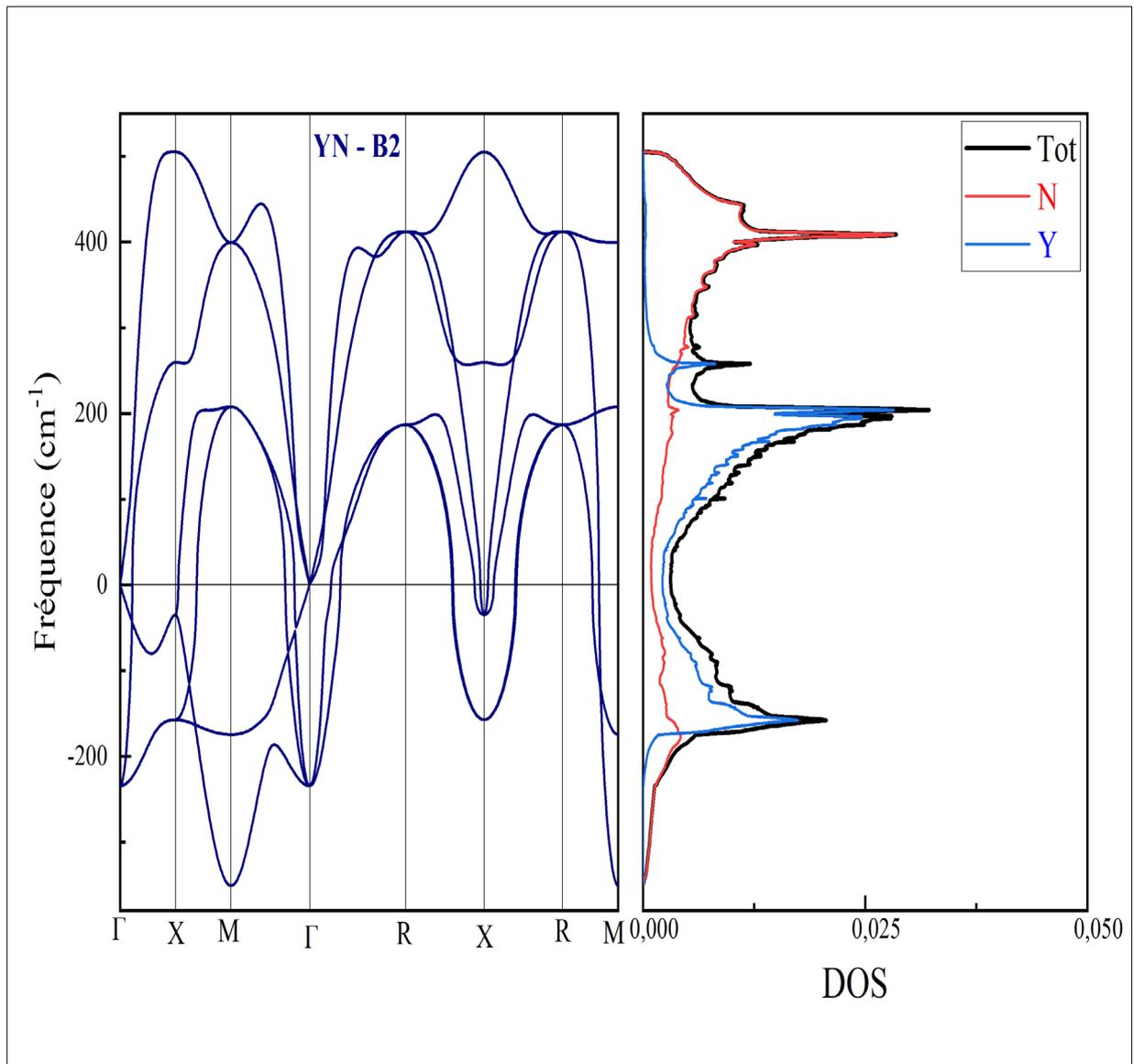


Figure 3.29 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) de YN dans la phase B2.

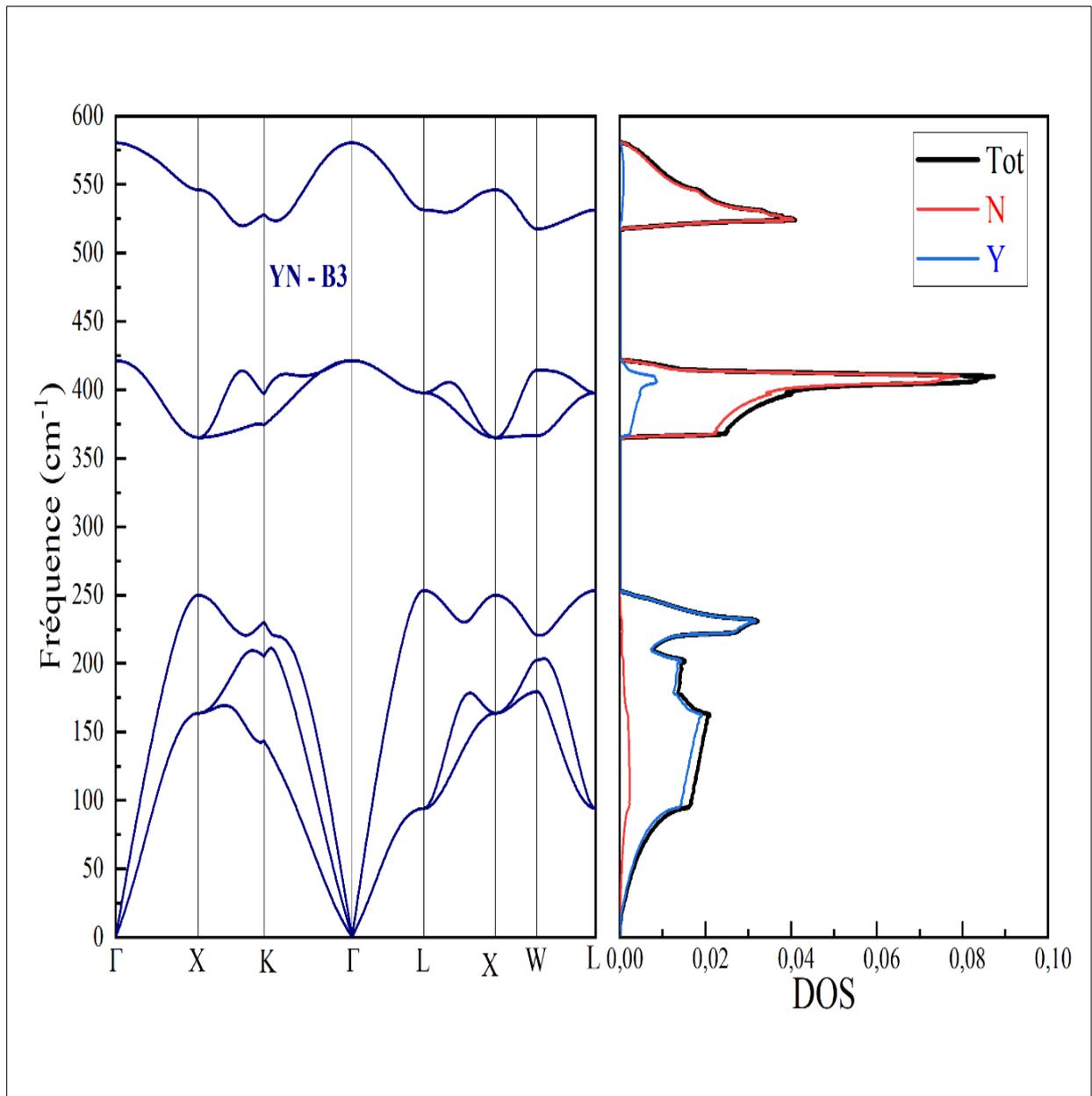


Figure 3. 30 : Courbe de dispersion des phonons et courbes de densité totale et partielle d'états (DOS) de YN dans la phase B3.

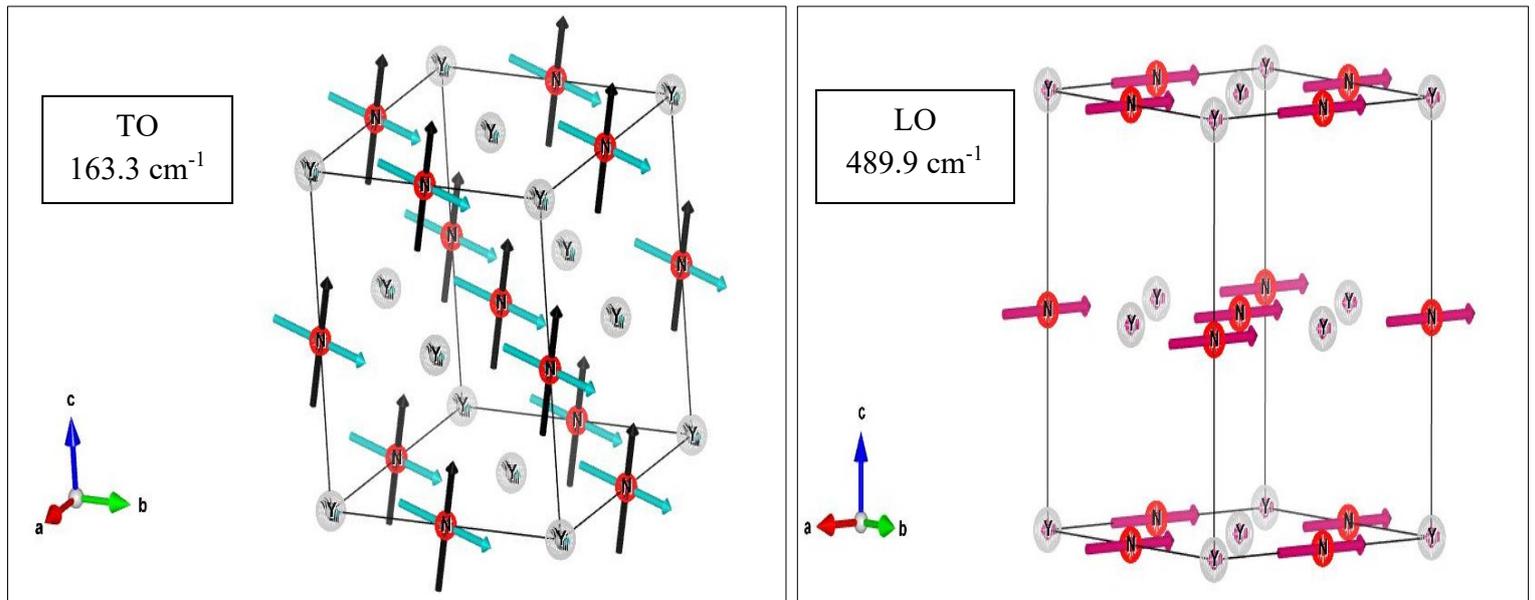


Figure 3. 31 Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques au point (Γ) du composé YN dans la phase B1.

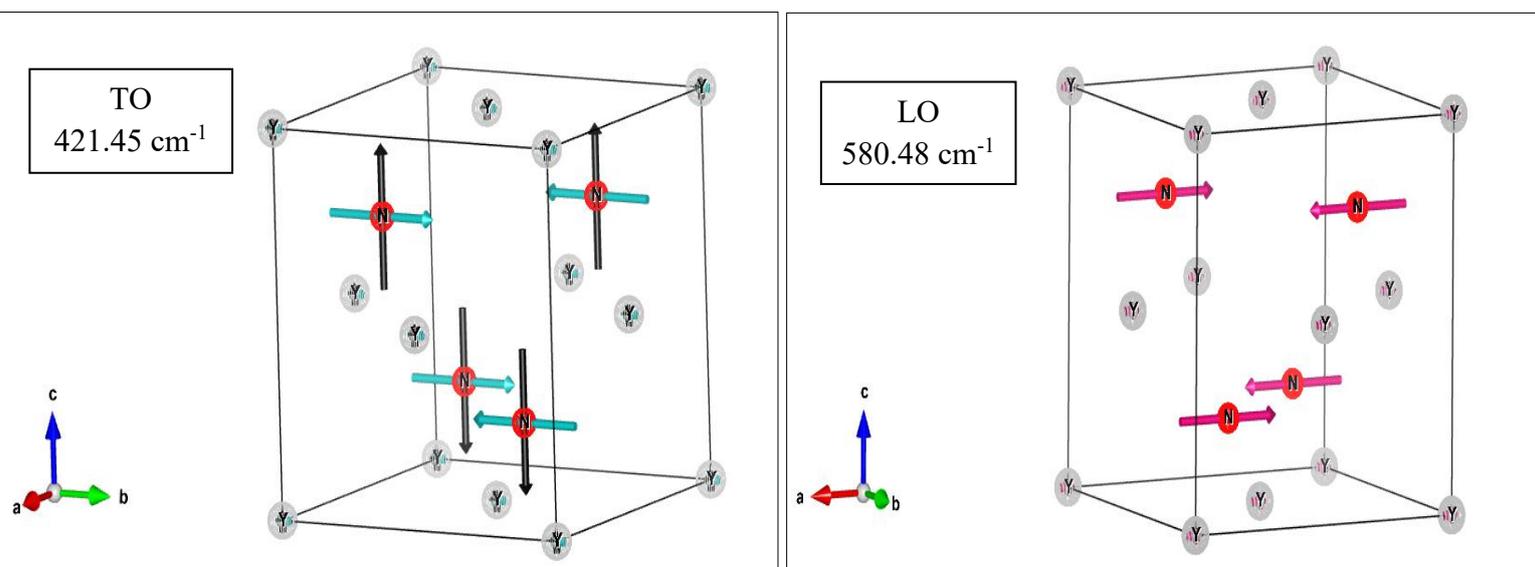


Figure 3. 32 Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques au point (Γ) du composé YN dans la phase B3.

3.7.2 Système ternaire ANX₃ :

Les courbes de dispersion des phonons avec les densités d'états correspondantes (DOS) calculées des antipérovskites AlNY₃, GaNY₃.AlNLa₃ et GaNLa₃ sont représentées sur les figures (3.25-3.28) respectivement.

Les courbes de dispersion sont calculées aux points de haute symétrie :

$$\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R \rightarrow X \rightarrow \Gamma \rightarrow R$$

D'après les figures, nous remarquons que les formes des courbes de dispersion des phonons de toutes les antipérovskites sont qualitativement similaires les unes aux autres.

Les quatre courbes de dispersion montrent l'absence totale de fréquences imaginaires dans toutes la zone de Brillouin ce qui confirme la stabilisé dynamique des antipérovskites ANX₃ (A=Al, Ga et X=Y, La), et la possibilité de d'exister expérimentalement dans la structure cubique antipérovskite.

Il est clairement visible sur la figure de DOS que les quatre matériaux présentent un large gap. Environ 115 cm⁻¹ pour AlNY₃, ~123 cm⁻¹ pour GaNY₃, ~63 cm⁻¹ pour AlNLa₃ et ~68cm⁻¹ pour GaNLa₃. Ce gap est principalement dû à la grande différence de masse entre l'atome N et les autres atomes.

Pour les cellules primitives des antipérovskites contiennent 5 atomes (N=5) seulement 15 (3N) modes de vibration existe, trois d'entre eux sont acoustiques 12(3N-3) sont des modes optiques. Le groupe d'espace 221 Pm-3m de la structure cubique antipérovskites appartient aux groupe ponctuel Oh qui donne les représentations irréductibles des modes optiques au centre de la zone de Brillouin (Γ) par la relation :

$$\Gamma_{Oh} = 3F_{1u} + 1F_{2u} + F_{1u} \quad (3-13)$$

$$\Gamma_{Oh(opt)} = 3F_{1u} + 1F_{2u} \quad (3-14)$$

Expérimentalement dans la phrase cubique les vibrations de type F_{1u} sont actives en Raman (observable en Raman spectroscopie) tandis que les modes de type F_{2u} sont silencieux S (inactifs) en Raman [42].

Le tableau (3.8) résume les résultats des représentations irréductibles des modes optiques au point de haut symétrie (Γ).

Les figures et les tableaux montrent que tous les modes optiques aux point Γ de quatre matériaux antipérovskites sont triplement dégénérés alors il y'a quatre modes optique, trois sont actives en Raman et un seul est silencieux S.

	Nombre de mode dégénères	AlNY ₃	GaNY ₃	AlNLa ₃	GaNLa ₃
F _{2u} (S)	3	138.32	99.58	76.5	70.51
F _{1u} (Raman actif)	3	177.33	131.5	133.77	71.13
	3	205.94	208.33	138.09	135.09
	3	410.57	422.68	229.83	305.39

Tableau 3.10 : Les fréquences des modes optiques (cm⁻¹) au point (Γ) pour ANX₃ (A=Al, Ga et X= Y, La).

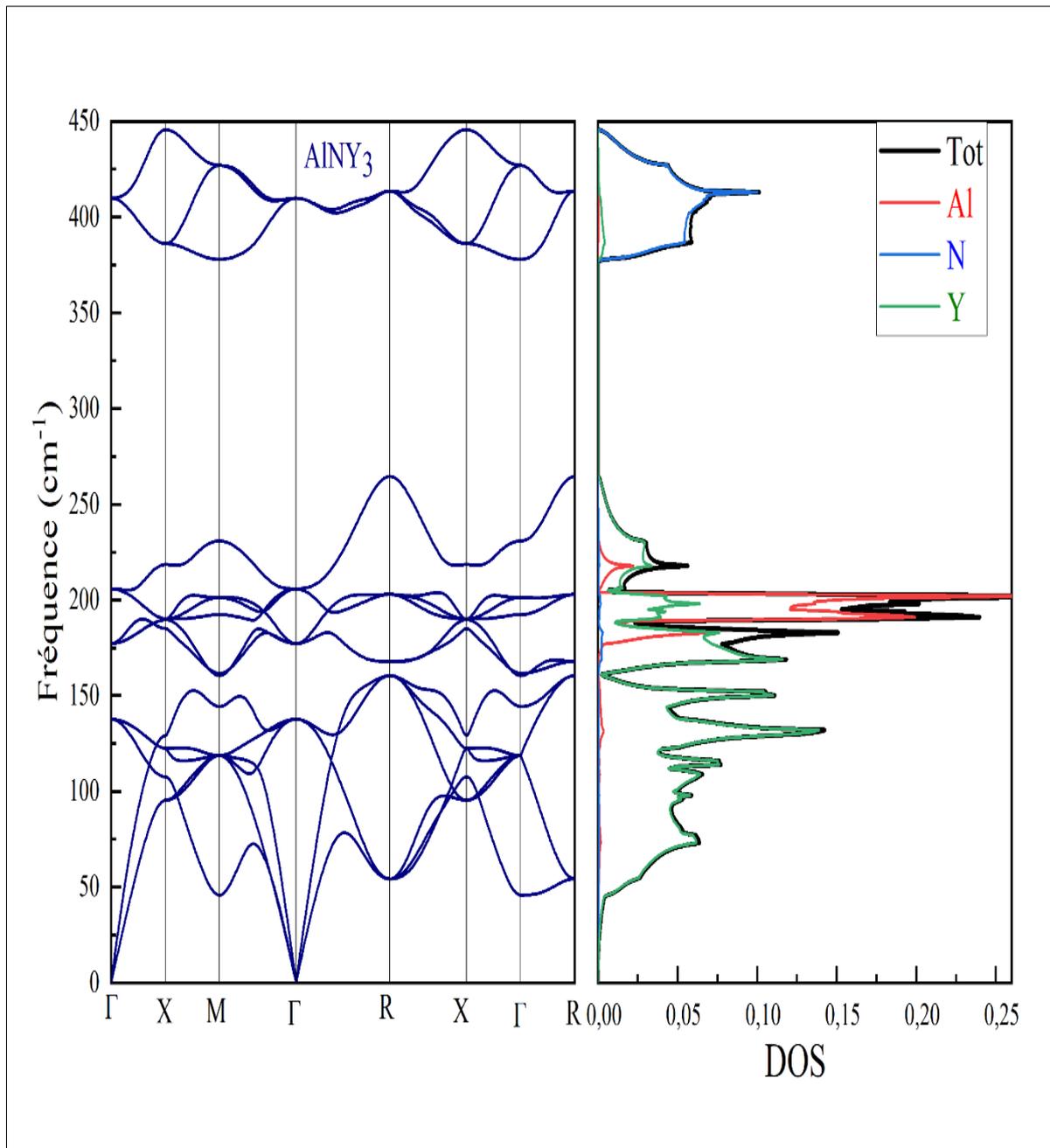


Figure 3.33 : Courbe de dispersion des phonons pour AlNY_3 .

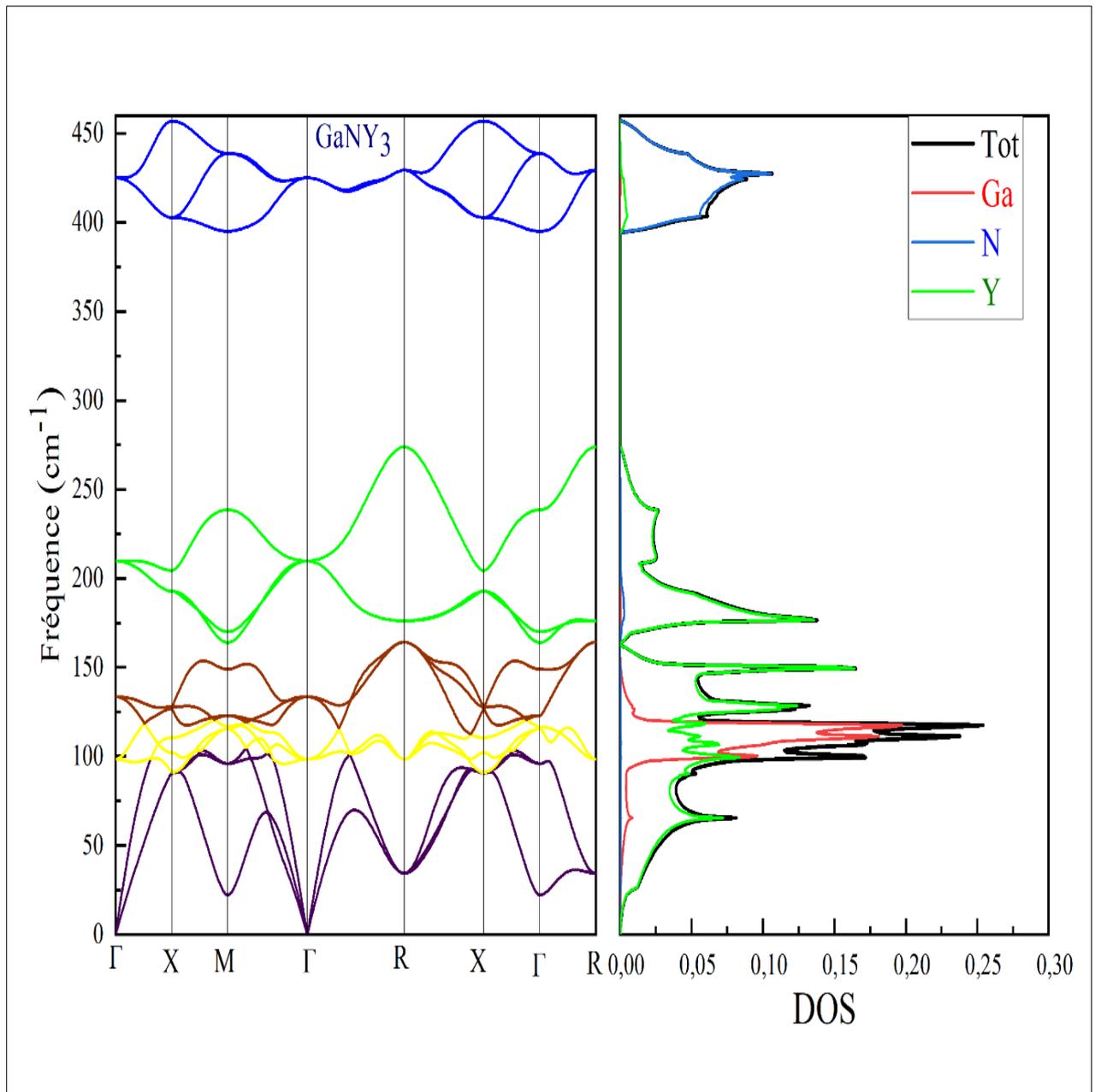


Figure 3.34 : Courbe de dispersion des phonons pour GaNY₃.

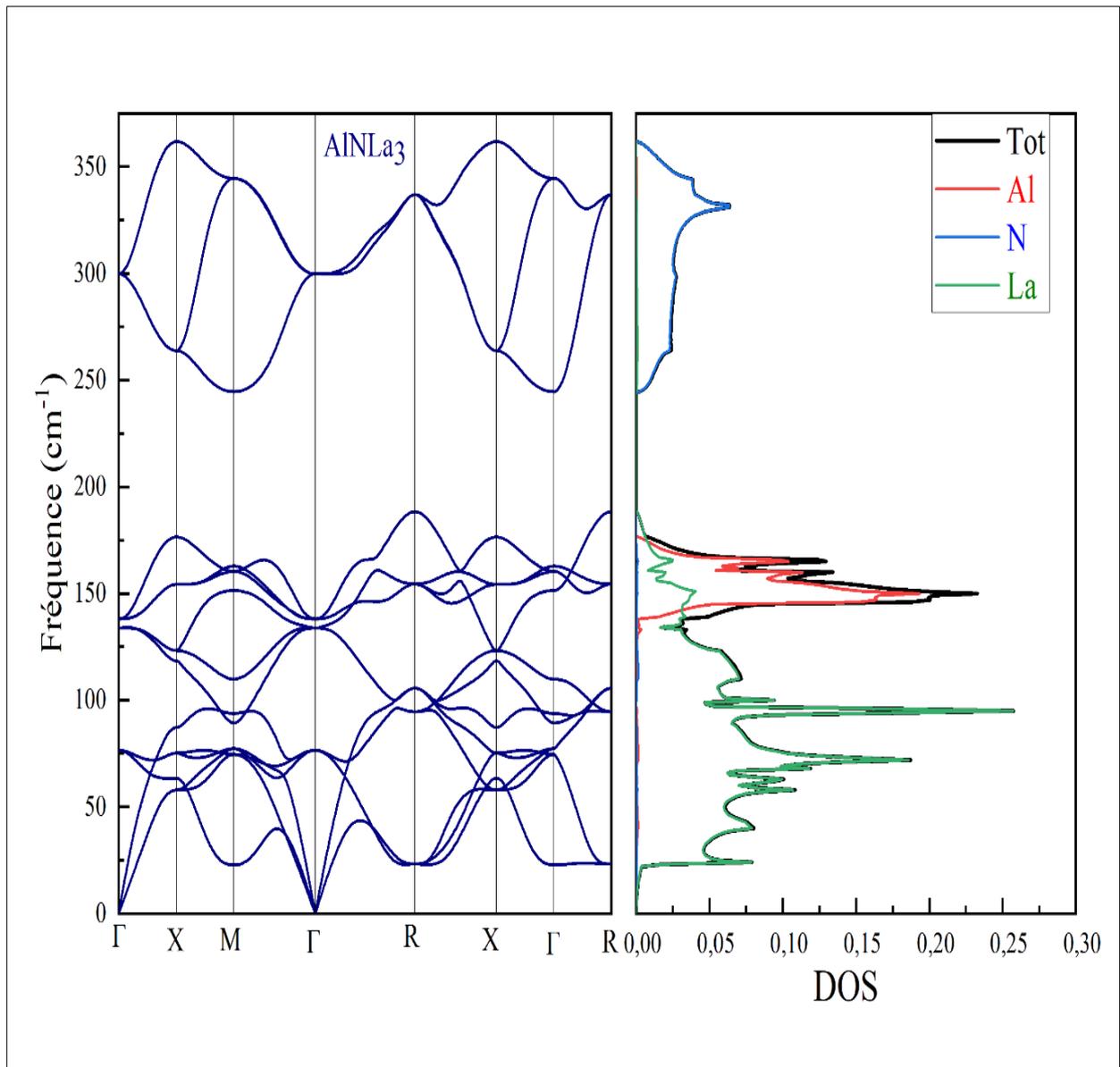


Figure 3.35 : Courbe de dispersion des phonons pour AlNLa_3 .

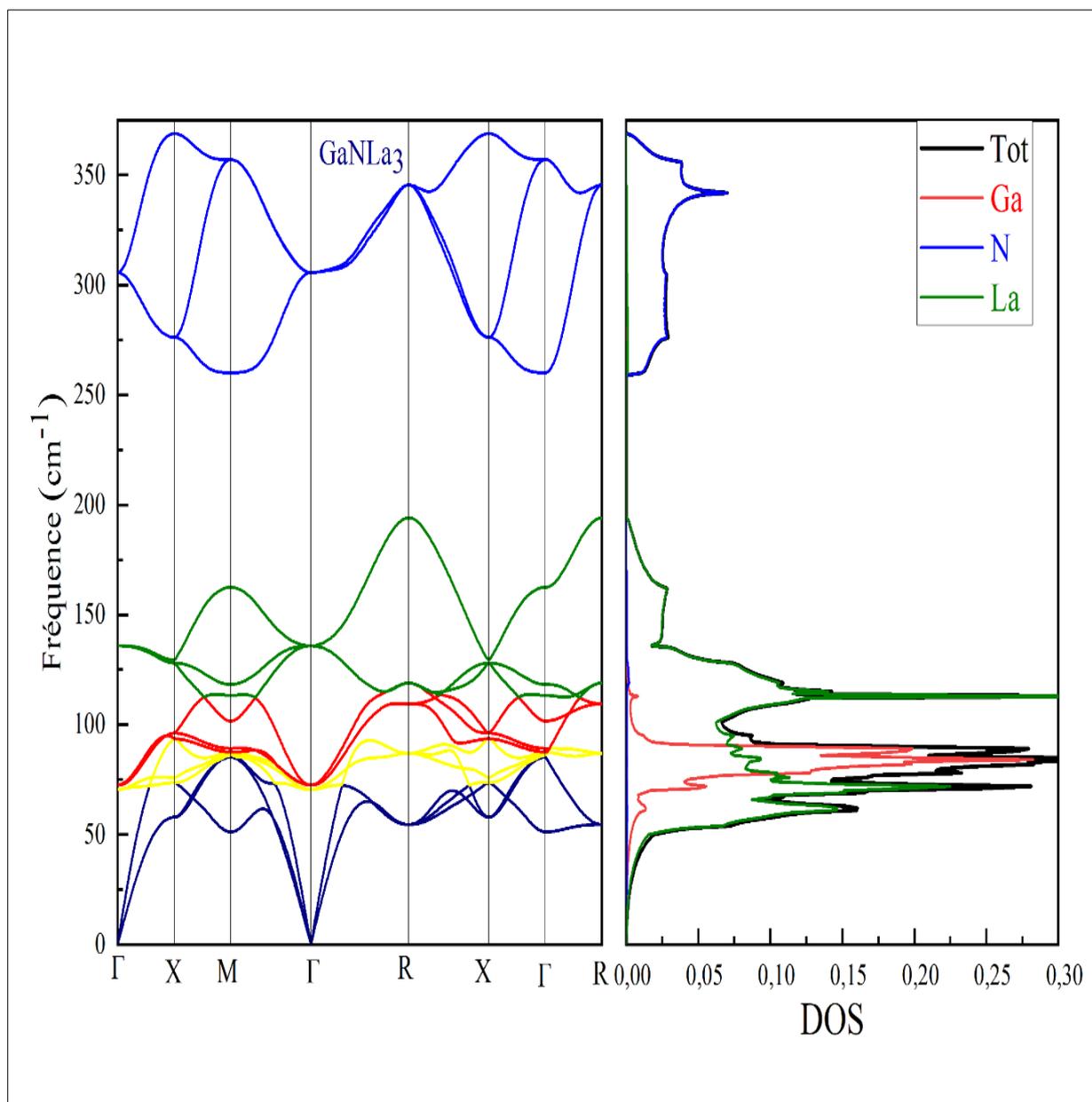


Figure 3.36 : Courbe de dispersion des phonons pour GaNLa₃.

Après les analyses des modes phononiques optiques LO et TO pour tous les matériaux étudiés, nous avons trouvés que chaque mode de représentation réductible au point symétrie (Γ) est composé de deux modes longitudinaux LO et d'un mode transversal (2LO+TO).

Les vecteurs de polarisation des vibrations optiques au point Γ sont représentés sur les figures (3.29-3.39) pour les quatre antipérovskites ANX₃.

Le mode dégénéré silencieux F_{2u} est le mode de vibration de l'atome Y pour les composés AlNY₃ et GaNY₃, et le mode de vibration de l'atome La pour les deux composés AlNLa₃ et GaNLa₃. Le module de plus grand vecteur de polarisation est celui de l'atome N pour les quatre matériaux étudiés en raison de leur masse plus faible. Cela représente le mode

F_{1u} actif en Raman le plus élevé dans le centre de la zone de Brillouin, avec $|P| = 0.992$ de fréquence 410.57cm^{-1} pour AlNY_3 , $|P| = 0.994$ de fréquence pour GaNY_3 et $|P| = 0.997$ de fréquence 299.88 cm^{-1} pour AlNLa_3 et $|P| = 0.998$ de fréquence 305.39 cm^{-1} pour GaNLa_3 .

Comme on peut le voir sur les figures des spectres de phonons, la fréquence de vibration la plus élevée correspond au mode optique (TO) au point de haute symétrie X, avec fréquence 445.66cm^{-1} pour AlNY_3 , 456.94 cm^{-1} , 361.77cm^{-1} et 368.88 cm^{-1} pour GaNY_3 , AlNLa_3 et GaNLa_3 respectivement.

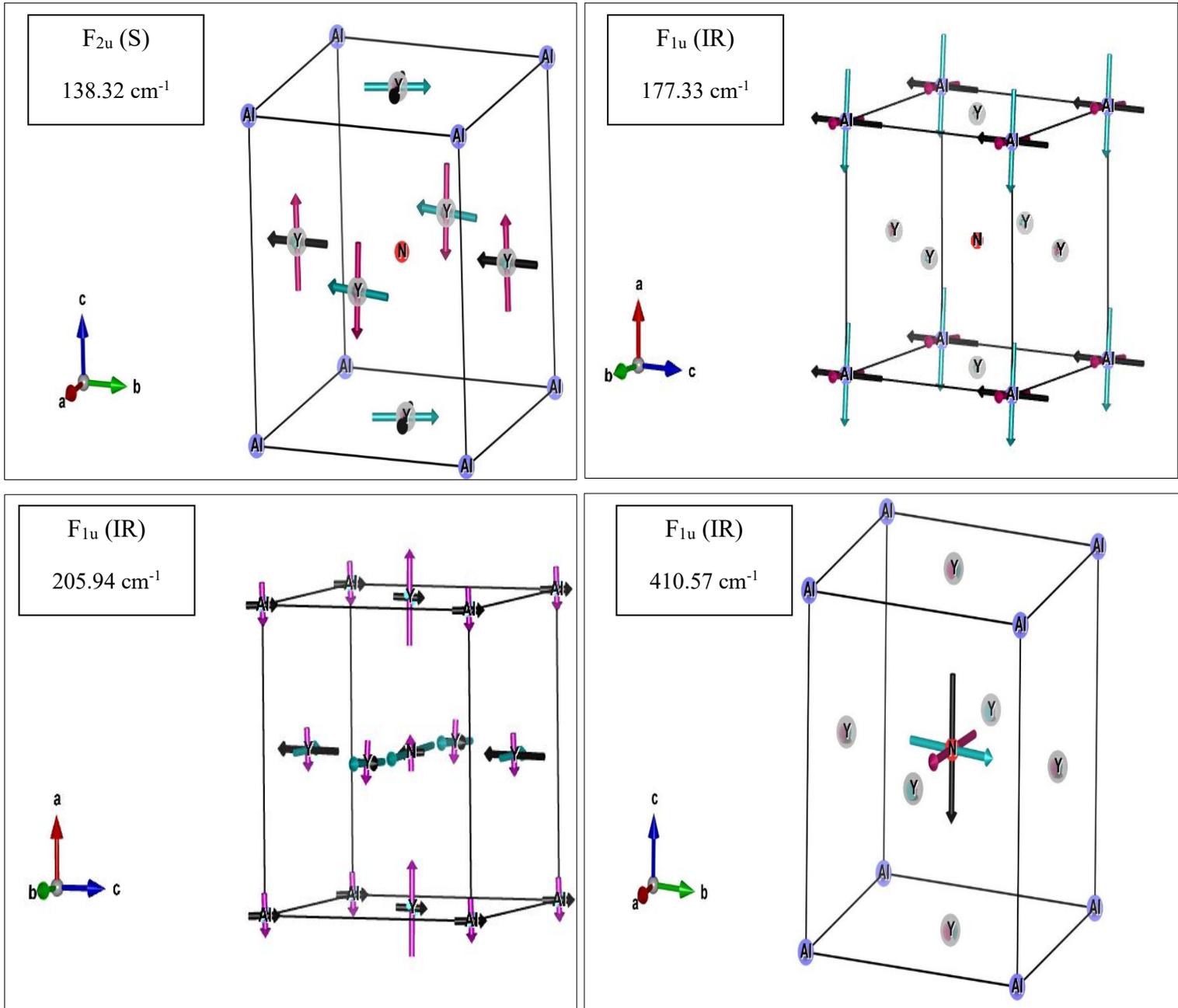


Figure 3.37 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour $AlNY_3$.

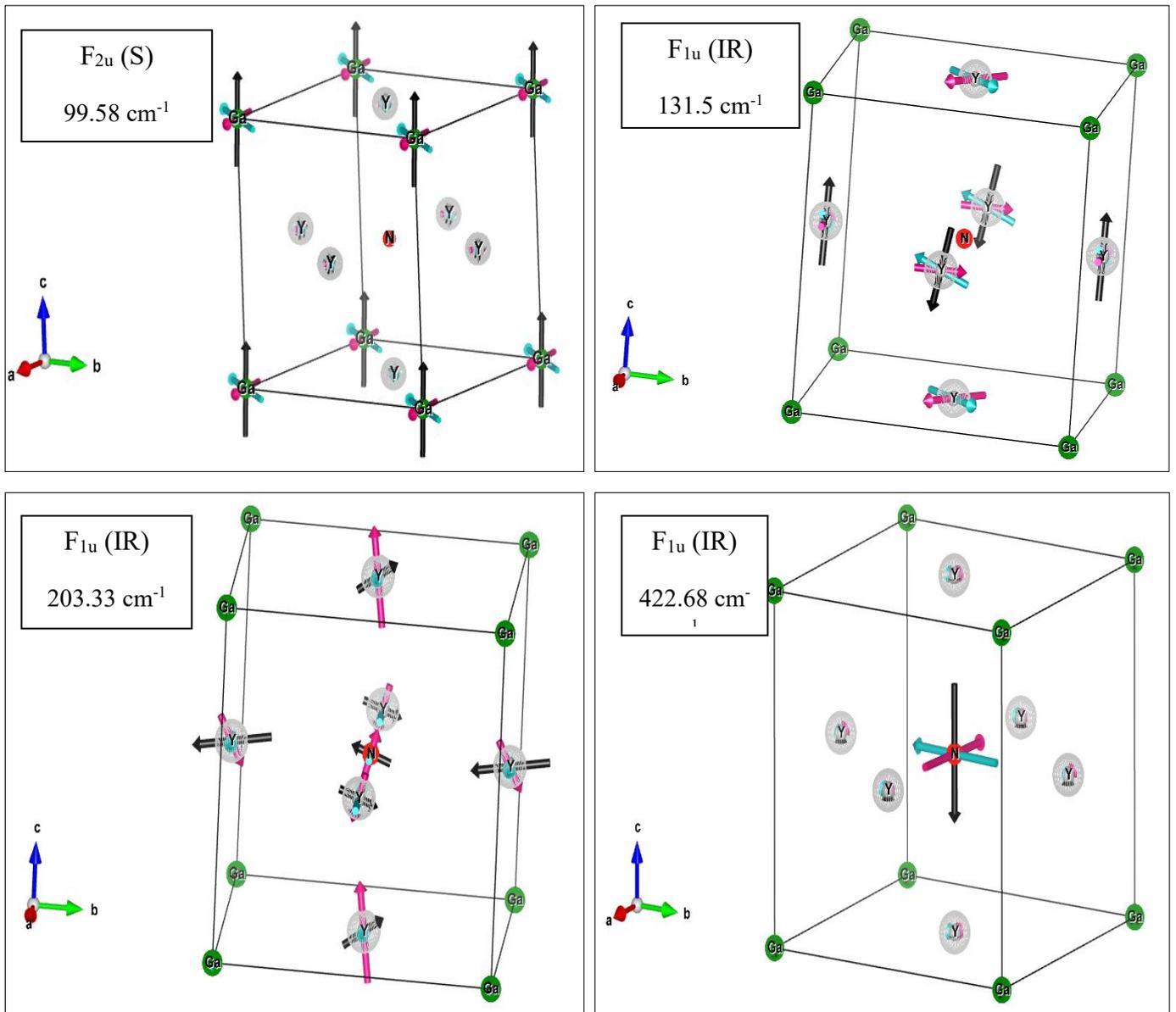


Figure 3. 38 Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour GaNY₃.

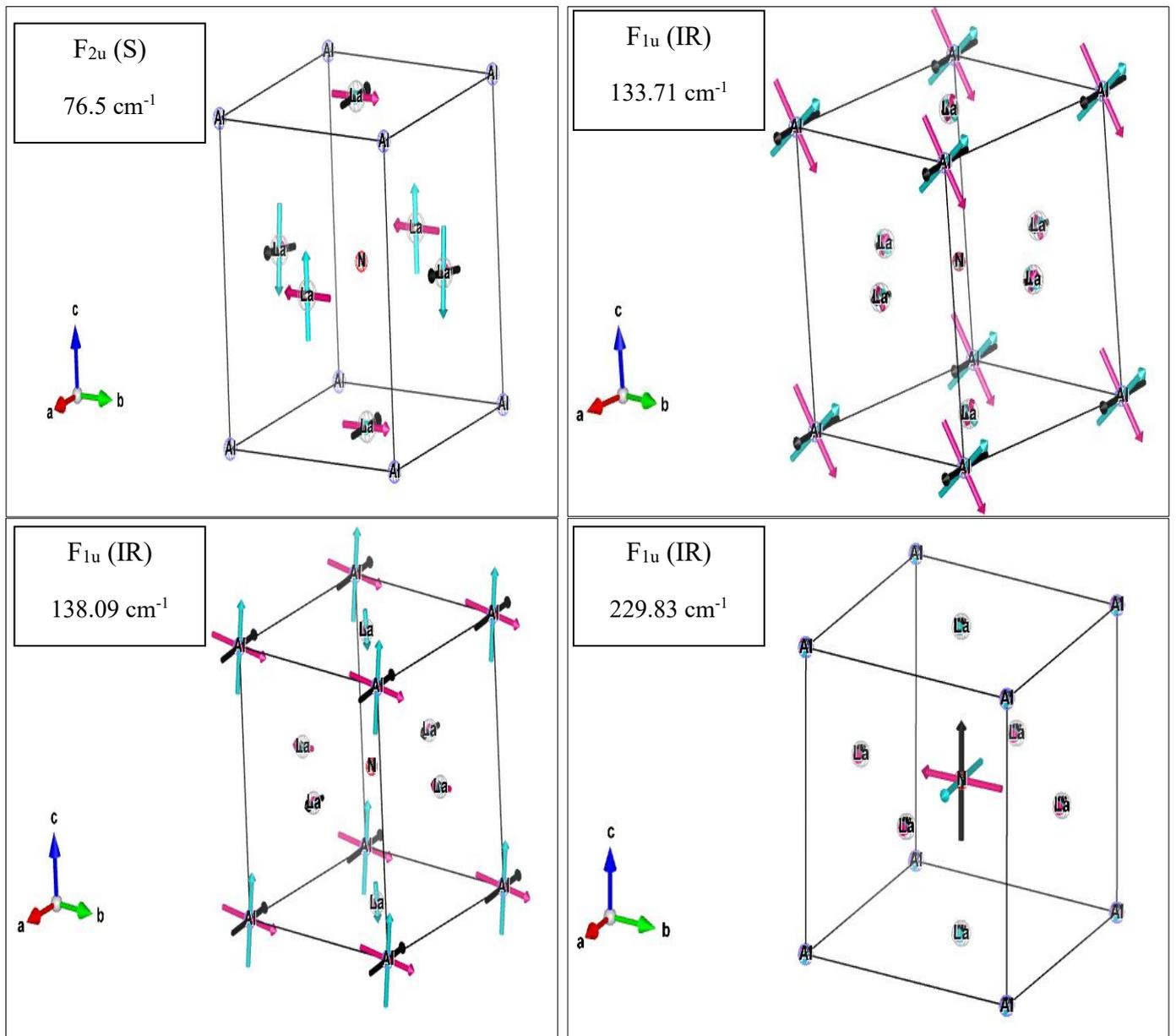


Figure 3.39 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour AlNLa_3 .

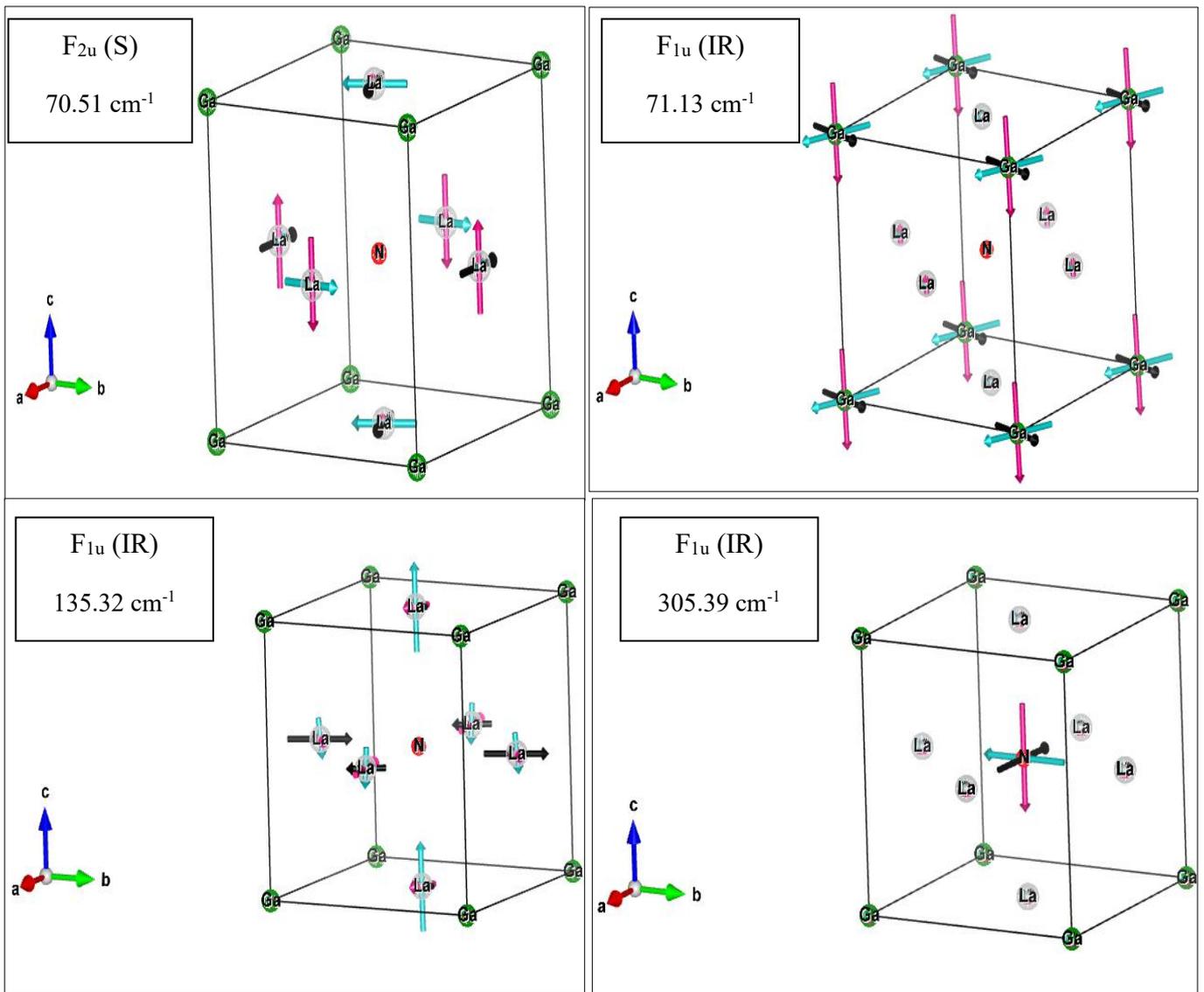


Figure 3.40 : Les vecteurs de polarisation des phonons des modes phonons optiques de (Γ) pour GaNLa₃.

Références bibliographiques :

- [1] W. L. Bragg, Series A, Containing papers of a mathematical and physical character, 89 (610), (1913) 248-277.
- [2] C. Kittel, P. McEuen, Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons. (2018).
- [3] S. V. Krivovichev, a review. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 223 (1-2), (2008)109-113.
- [4] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, Journal of Solid State Chemistry, 177(1), (2004) 61-64.
- [5] Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, A. Saoudi, Solid state communications, 149 (41-42), (2009) 1840-1842.
- [6] S. Berri, D. Maouche, , Y. Medkour,. Physica B: Condensed Matter, 407 (17), (2012) 3320-3327.
- [7] M. Nabi, D. C. Gupta, International Journal of Quantum Chemistry, 120(12), (2020) e26197.
- [8] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, R. J. Cava, Nature, 411(6833), (2001) 54-56.
- [9] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Physical review B, 13(12) (1976) 5188.
- [10] F. D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences, 30(9), (1944) 244-247.
- [11] C. Lohnes, "RC 174-252 GIFT OF."
- [12] L. Mancera, J. A. Rodriguez, N. Takeuchi, Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (17), (2003) 2625.
- [13] Y. Cherchab, B. Amrani, N. Sekkal, M. Ghezali, K. Talbi, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 40 (3), (2008) 606-617.
- [14] A. J. E. Rowberg, S. Mu, M. W. Swift, C. G. Van de Walle, Physical Review Materials, 5(9), (2021) 094602.

- [15] A. S. Ghule, S. S. Ghule, C. S. Garde, B. Pandey, S. Ramakrishnan, Vishwakarma Journal of Engineering Research, 5(2), (2021) 24-35.
- [16] M. Kirchner, F. Gäbler, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Niewa, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 221(5-7), (2006)543-553.
- [17] S. Berri, D. Maouche, Y. Medkour, Physica B: Condensed Matter, 407(17), (2012)3320-3327.
- [18] M. Born, I. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 36 (2) (1940) 160–172.
- [19] J. R Barber, Dordrecht: Kluwer academic publishers. (2002) 185-187.
- [20] A. Gueddim, N. Bouarissa, L. Gacem, A. Villesuzanne, Chinese journal of physics, 56(5), (2018) 1816-1825.
- [21] J. W. Yang, L. An, physica status solidi (b), 251(4), (2014) 792-802.
- [22] M. A. Ghebouli, B. Ghebouli, A. Zeghad, T. Chihi, M. Fatmi, S. I. Ahmed, journal of materials research and technology, 14, (2021) 1958-1968.
- [23] S. F. Pugh, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45(367), (1954) 823-843.
- [24] A. D. Becke, E. R. Johnson, The Journal of chemical physics, 124(22), (2006) 221101.
- [25] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, The Journal of chemical physics, 118(18), (2003) 8207-8215.
- [26] F. Tran, P. Blaha, Physical Review B, 83(23), (2011) 235118.
- [27] H. Jiang, P. Blaha, Physical Review B, 93(11), (2016) 115203.
- [28] Á. Morales-García, R. Valero, F. Illas, The Journal of Physical Chemistry C, 121 (34), (2017) 18862-18866.
- [29] N. A. Z. L. I. Yurdasan, S. Gulebaglan, G. Akyuz, Acta Physica Polonica A, 123(2), (2013) 317-319.

- [30] B. U. Haq, A. Afaq, G. Abdellatif, R. Ahmed, S. Naseem, R. Khenata, *Superlattices and Microstructures*, 85, (2015) 24-33.
- [31] V. Panwar, K. Pal, In *Clay-polymer nanocomposites* Elsevier (2017) 413-441.
- [32] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Reviews of modern Physics*, 73(2), (2001) 515.
- [33] P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Physical Review B*, 43(9), (1991) 7231.
- [34] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), (2009) 395502.
- [35] Y. Wang, S. L. Shang, H. Fang, Z. K. Liu, L. Q. Chen, *npj Computational Materials*, 2(1), (2016) 1-10.
- [36] K. Esfarjani, J. Garg, G. Chen, *Annual Review of Heat Transfer*, (2014)17.
- [37] X. Gonze, C. Lee, *Physical Review B*, 55(16), (1997) 10355.
- [38] S. Azzi, A. Zaoui, H. Boublenza, I. S. Messaoudi, M. Ferhat, *Journal of alloys and compounds*, 588, (2014) 133-137.
- [39] B. Saha, T. D. Sands, U. V. Waghmare, *Journal of Applied Physics*, 109 (7), (2011) 073720.
- [40] S. Tahri, A. Qteish, I. I. Al-Qasir, N. Meskini, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (3), (2011) 035401.
- [41] E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Y. K. Vekilov, M. I. Katsnelson, B. Johansson, *Journal of applied physics*, 101(12), (2007) 123519.
- [42] E. Granado, N. O. Moreno, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, Y. Tokura, *Physical Review B*, 58(17), (1998) 11435.

Conclusion générale

Le but de ce travail était de déterminer les propriétés physiques des matériaux binaires et ternaires à base d'azote et de terres rares, tels que YN, dans les structures de types B1, B2 et B, ainsi que les antipérovskites ANX_3 avec $A=Al, Ga$ et $X= Y$ ou La . En utilisant la méthode théorique de simulation *ab initio*. Pour les propriétés structurales, élastiques et électroniques, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode FP-LAPW et implémentée dans le code WIEN2k. Concernant les propriétés dynamiques et l'énergie de formation, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de perturbation de la densité (DFPT) combinée avec la méthode des pseudopotentiels (PP) implémentée dans le code Quantum ESPRESSO.

Pour les deux méthodes, l'approximation GGA-PBE a été utilisée pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation. De plus, pour obtenir des valeurs précises correspondant à l'énergie des gaps des semi-conducteurs binaires YN, nous avons utilisé deux approximations, à savoir l'approximation de Becke-Johnson mBJ et la fonctionnelle hybride YS-PBE0.

D'après nos calculs, il a été démontré que la phase B1 (NaCl) est la phase la plus stable structurellement pour le composé binaire YN. Les paramètres des propriétés structurales, tels que les constantes de maille, le module de compressibilité et sa dérivée, pour les deux composés binaires et ternaires sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Nos résultats obtenus lors de l'étude des propriétés élastiques indiquent que tous les matériaux antipérovskites étudiés dans ce travail sont mécaniquement stables. Pour YN, les constantes élastiques obtenues satisfont tous les critères de stabilité mécanique dans les deux structures cubiques B1 et B3. Cela indique que YN est mécaniquement stable dans ces structures.

Le calcul de la structure de bande dans les phases de type B1 et B3 avec les trois méthodes théoriques a montré que le composé de nitrure d'yttrium, YN, est un semi-conducteur avec un gap indirect d'environ 0.241 eV, 1.269 eV et 1.17 eV dans la phase B1, obtenus respectivement par GGA, mBJ et YS-PBE0. De plus, un gap indirect d'environ 2.05 eV et 3.13 eV a été obtenu pour GGA et YS-PBE0, respectivement, dans la phase B3, tandis que les méthodes mBJ ont montré un gap indirect. Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats disponibles dans la littérature.

Les matériaux antipérovskites ANX_3 avec $A=Al, Ga$ et $X=Y, La$ présentent une nature métallique selon les calculs effectués dans l'approximation GGA. Dans le cadre de la théorie DFPT et dans le but de confirmer la stabilité dynamique ainsi que la possibilité de synthèse expérimentale, nous avons calculé les fréquences de vibration et tracé les courbes de dispersion des phonons pour le composé YN dans ses trois phases cubiques, ainsi que pour les antipérovskites ANX_3 . L'absence de modes de phonons imaginaires dans toute la zone de Brillouin pour les structures B1 et B3 indique que le matériau YN est dynamiquement stable dans ces structures cubiques. Les quatre courbes de dispersion des phonons pour $AlNY_3$, $GaNY_3$, $AlNLa_3$ et $GaNLa_3$ confirment la stabilité dynamique de ces antipérovskites et suggèrent qu'ils peuvent être synthétisés expérimentalement. Nous avons également déterminé et discuté les branches acoustiques et optiques, ainsi que tracé les vecteurs de polarisation des modes optiques pour tous les matériaux étudiés dans cette thèse. Comme le matériau YN est un semi-conducteur ionique dans les phases B1 et B3, il est important de calculer la charge effective de Born et la constante diélectrique. Ces résultats sont en accord avec des autres résultats théoriques.

En effet, étant donné l'absence d'autres résultats pour confirmer ou comparer nos calculs et résultats sur les antipérovskites, notre travail est principalement des prédictions. Jusqu'à ce que d'autres travaux soient disponibles pour étayer nos conclusions et montrer les applications potentielles de ce type de matériau.

Abstract

In our work, we determined the physical properties of rare-earth-based alloys, such as the binary alloy YN and antiperovskite structured alloys ANX₃ with A=Al, Ga, and X=Y, La. We employed ab initio calculations using the FP-LAPW and PP-PW methods, with the GGA-PBE approximation.

The study focused on the structural properties and involved the search for the most stable phase among the cubic phases of types B1, B2, and B3 for the binary system. Additionally, we obtained the structural parameters for all the materials under investigation. The negative values of the formation energies (E_F) confirmed the energetic stability of the antiperovskite compounds and their potential for experimental synthesis.

Subsequently, we determined the elastic properties, and the obtained results showed good agreement with experimental and theoretical findings. Furthermore, an investigation of the electronic properties of YN was conducted using three methods: GGA, mBJ, and YS-PBE0, aiming to determine the band gap values in the B1 and B3 structures. Our electronic nature calculations revealed that antiperovskites are metallic materials.

Finally, the dynamic stability of the binary YN and ternary ANX₃ compounds was studied using the PWscf method based on the DFPT theory. This enabled us to calculate the phonon spectra, frequencies, and polarization vectors.

Keywords: FP-LAPW, PP-PW, antiperovskite, GGA, mBJ, YS-PBE0.

Résumé

Dans notre travail, nous avons déterminé les propriétés physiques des alliages à base de terres rares, tels que l'alliage binaire YN et des alliages de structure antipérovskite ANX₃ avec A=Al, Ga et X=Y, La. Nous avons utilisé des calculs ab initio avec les méthodes FP-LAPW et PP-PW, en utilisant l'approximation GGA-PBE.

L'étude porte sur les propriétés structurales et consiste à rechercher la phase la plus stable parmi les phases cubiques de type B1, B2 et B3 pour le système binaire. De plus, nous obtenons les paramètres structuraux pour tous les matériaux étudiés. Les valeurs négatives des énergies de formation (E_F) confirment la stabilité énergétique des composés antipérovskites et leur possibilité de synthèse expérimentale.

Ensuite, nous avons déterminé les propriétés élastiques et les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. De plus, une étude des propriétés électroniques de YN a été réalisée en utilisant trois méthodes : GGA, mBJ et YS-PBE0, afin de préciser la valeur de la bande interdite dans les structures B1 et B3. Nos calculs sur la nature électronique révèlent que les antipérovskites sont des matériaux métalliques.

Enfin, la stabilité dynamique des composés binaires YN et ternaires ANX₃ a été étudiée à l'aide de la méthode PWscf basée sur la théorie DFPT. Cela a permis de calculer les spectres et les fréquences des phonons, ainsi que de déterminer les vecteurs de polarisation.

Mots clés : FP-LAPW, PP-PW, antipérovskite, GGA, mBJ, YS-PBE0.