

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI-BEL-ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Fatiha SAADAOU

Spécialité : Sciences Physiques
Option : Physique des matériaux

Intitulé de la thèse :

Etude des premiers principes des propriétés des anti-pérovskites $A^{II}C\text{Ni}_3$ et $A^{III}C\text{Ni}_3$

Soutenue le 04 juillet 2016.

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	M. BASSOU Ghaouti	Pr.	Univ. Sidi-Bel-Abbès
<i>Examineurs :</i>	M. ABBAR Boucif	Pr.	Univ. Sidi-Bel-Abbès
	M. BELGOU MENE Berrezoug	Pr.	Univ. Saïda
	M. BOUDALI Abdelkader	M.C. A	Univ. Saïda
<i>Directeur de thèse :</i>	M. DRISS KHODJA Mohammed	Pr.	Univ. Saïda
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	M. KADOUN Abd-Ed-Daïm	Pr.	Univ. Sidi-Bel-Abbès

Année universitaire 2015-2016

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques (LEPC) de l'Université de Saïda, dirigé par le Professeur Mohammed DRISS KHODJA. Je tiens à souligner l'excellence des conditions de travail et tous les moyens qui ont été mis à ma disposition.

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse, Monsieur Mohammed DRISS KHODJA, Professeur à l'Université de Saïda. J'ai bénéficié de ses conseils, de sa disponibilité et de sa patience tout au long de ce travail. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude.

Mes plus vifs remerciements vont également à mon co-directeur de thèse, Monsieur Abd-Ed-Daïm KADOUN, Professeur à l'Université de Sidi-Bel-Abbès, dont les conseils et la disponibilité m'ont été fort utiles.

Monsieur Ghaouti BASSOU, Professeur à l'Université de Sidi-Bel-Abbès, me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Messieurs Boucif ABBAR, Professeur à l'Université de Sidi-Bel-Abbès, Berrezoug BELGOUMENE, Professeur à l'Université de Saïda, et Abdelkader BOUDALI, Maître de conférences A à l'Université de Saïda, me font l'honneur de juger ce travail. Je tiens à leur témoigner ma sincère gratitude.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques de Saïda pour la bonne ambiance et l'aide qu'ils m'ont apportées.

J'exprime ma profonde sympathie à tous mes collègues et amis du Département de Physique de l'Université de Saïda et leur souhaite beaucoup de réussite.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma famille pour le soutien moral pendant toute la période de mon doctorat, à tous mes proches et amis dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail. Je remercie mes frères et sœurs ainsi que tous les êtres chers à mon cœur. Je garde enfin le dernier mot pour mes parents. Ils ont toujours été près de mon cœur et m'ont fait le cadeau, il y a longtemps, de la curiosité et du plaisir d'apprendre.

Table des figures

1.1	Structure cristalline des anti-pérovskites $ACNi_3$ ($A= Al, Ga, In, Zn, Cd$).	3
2.1	Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham	18
2.2	Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (S)) et une région interstitielle (région (I))	25
2.3	Organisation des programmes dans Wien2k	34
3.1	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k	42
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt}K_{max}$	45
3.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire.	50
3.4	Variation du volume relatif V/V_0 en fonction de la pression P	63
3.5	Variation du paramètre de réseau en fonction de la température, pour $P = 0, 50$ et 90 GPa.	64
3.6	Variation du paramètre de réseau en fonction de la pression, pour $T = 0, 300, 900$ et 1200 K.	65
3.7	Variation des constantes élastiques en fonction de la pression.	69
3.8	Variation du module de compressibilité en fonction de la température, à $P = 0, 50$ et 90 GPa.	70
3.9	Variation du module de compressibilité en fonction de la pression, à $T = 0, 300, 900$ et 1200 K.	71
3.10	Variation \tilde{C}_{44} en fonction de la pression.	72

4.1	Structure de bandes des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Zn, Cd}$), le long des directions de haute symétrie R- Γ -X-M- Γ	80
4.2	Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Zn, Cd}$).	83
4.3	Courbes de la densité de charge dans le plan (1 1 0) des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Zn, Cd}$).	86
4.4	Densités d'états totales des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Zn, Cd}$), entre - 4 eV et + 4 eV.	97
4.5	Variation en fonction de la pression des densités d'états locales et totale au niveau de Fermi des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Zn, Cd}$).	101
5.1	Variations du paramètre de Gruneisen (γ) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0, 50, 90$ GPa.	111
5.2	Variations du paramètre de Gruneisen (γ) en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 0, 300, 900, 1200$ K.	112
5.3	Variations du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0, 50, 90$ GPa.	114
5.4	Variations du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 300, 900, 1200$ K.	115
5.5	Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) et de la chaleur spécifique à pression constante (C_P) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$	117
5.6	Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, pour $P = 0, 50, 90$ GPa.	118
5.7	Variations du module de compression isotherme (B_T) et du module de compression adiabatique (B_S) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$	119
5.8	Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$	120

5.9	Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 0, 300, 900, 1200$ K.	121
-----	--	-----

Liste des tableaux

3.1	Paramètre de réseau (a_0 , en Å), module de compressibilité (B_0 , en GPa) et dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'_0), à $P = 0$ et $T = 0$	54
3.2	Paramètres élastiques de la phase monocristalline : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement ($G = C_{44}$, en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), compressibilité (β , en GPa^{-1}), pression de Cauchy (CP , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener (A), à $P = 0$ et $T = 0$	56
3.3	Paramètres élastiques de la phase polycristalline : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et coefficients de Lamé (λ et μ , en GPa), à $P = 0$ et $T = 0$	59
3.4	Masse volumique (ρ , en kg.m^{-3}), vitesse longitudinale (v_l , en m.s^{-1}), vitesse transversale (v_t , en m.s^{-1}), vitesse moyenne (v_m , en m.s^{-1}) et température de Debye calculée à partir de la vitesse moyenne (Θ_D , en K), à $P = 0$ et $T = 0$	61
3.5	Volume relatif V/V_0 à $P = 100$ GPa et pression limite pour la stabilité mécanique.	63

- 4.1 Densités d'états partielles, locales et totales au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour les composés $A^{III}CNi_3$ ($A = Al, Ga, In$) et $A^{II}CNi_3$ ($A = Zn, Cd$), à $T = 0$ et $P = 0$ 87
- 4.2 Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $AlCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions. 101
- 4.3 Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $GaCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions. 102
- 4.4 Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $InCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions. 102
- 4.5 Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $ZnCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions. 103
- 4.6 Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $CdCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions. 103

- 5.1 Paramètre de Grüneisen (γ), coefficient de dilatation thermique (α , en 10^{-5} K^{-1}), chaleur spécifique à pression constante (C_P , en J/mol.K), chaleur spécifique à volume constant (C_V , en J/mol.K), module de compression isotherme (B_T , en GPa), module de compression adiabatique (B_S , en GPa) et température de Debye (θ_D , en K) calculés, à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0$, avec le modèle quasi-harmonique de Debye. 109

Table des matières

Remerciements	1
CHAPITRE 1 – introduction	1
Bibliographie	6
CHAPITRE 2 – Cadre théorique	9
2.1 Introduction	10
2.2 L'équation de Schrödinger	11
2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	11
2.2.2 L'approximation de Hartree	12
2.2.3 L'approximation de Hartree-Fock	13
2.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
2.4 Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité	17
2.4.1 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham	17
2.4.2 L'approximation de la densité locale (LDA)	18
2.4.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	21
2.5 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
2.6 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)	24
2.6.1 Les fonctions de base	25
2.6.2 Les propriétés des fonctions de base	26
2.6.3 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW	26
2.6.3.1 La construction des fonctions radiales non relativistes	27

2.6.3.2	Les fonctions radiales relativistes	28
2.6.3.3	Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$	30
2.6.4	Avantages de la méthode LAPW	32
2.7	Le code Wien2k	32
Bibliographie		35
CHAPITRE 3 – Propriétés structurales et élastiques		37
3.1	Calculs	38
3.1.1	Calcul des paramètres structuraux	46
3.1.2	Calcul des paramètres élastiques	50
3.2	Résultats et discussion	53
3.2.1	Propriétés structurales	53
3.2.2	Propriétés élastiques	55
3.2.3	Effets de la pression et de la température sur les propriétés struc- turales et élastiques	62
3.2.3.1	Effets de la pression et de la température sur volume relatif V/V_0 et le paramètre du réseau	62
3.2.3.2	Effets de la pression et de la température sur les constantes élastiques et le module de compressibilité	66
3.2.3.3	Effets de la pression sur la stabilité mécanique	71
Bibliographie		73
CHAPITRE 4 – Propriétés électroniques		75
4.1	Détails de calcul	76
4.2	Résultats et discussion	76
4.2.1	AlCNi_3	87
4.2.2	GaCNi_3	89
4.2.3	InCNi_3	90
4.2.4	ZnCNi_3	92
4.2.5	CdCNi_3	94

4.2.6	Densité d'états au niveau de Fermi, constante de Sommerfeld et susceptibilité paramagnétique de Pauli	96
4.2.7	Effets de la pression sur les propriétés électroniques	97
Bibliographie		104
CHAPITRE 5 – Propriétés thermodynamiques		105
5.1	Détails de calcul	106
5.2	Résultats et discussion	108
5.2.1	Paramètres thermodynamiques à $T = 300$ K et $P = 0$	108
5.2.2	Effets de la pression et de la température sur les paramètres thermodynamiques	110
5.2.2.1	Effets de la pression et de la température sur le paramètre de Gruneisen	110
5.2.2.2	Effets de la pression et de la température sur le coefficient de dilatation thermique	113
5.2.2.3	Effets de la pression et de la température sur la chaleur spécifique	116
5.2.2.4	Effets de la pression et de la température sur le module de compression isotherme (B_T) et le module de compression adiabatique (B_S)	119
5.2.2.5	Effets de la pression et de la température sur la température de Debye	120
Bibliographie		121
Conclusion générale		123
Résumé		126
Abstract		128

INTRODUCTION

Les carbures et les nitrures ternaires avec une structure anti-pérovskite de formule générale AXM_3 , où A et M sont des métaux et $X = C, N$, possèdent des propriétés physiques remarquables dépendant de leur composition chimique [1-6]. Par exemple, $GaCMn_3$ présente une magnéto-résistance géante [3, 7]. $CuNMn_3$ a un coefficient résistance thermique, à température ambiante, presque nul [4]. $ZnNNi_3$, $CdNNi_3$, $InNNi_3$, $CdNCo_3$ et $InNCo_3$ sont des métaux à température ambiante, avec un comportement de liquide de Fermi en-dessous de 70 K pour $InNNi_3$ et $InNCo_3$ et en-dessous de 50 K pour $CdNNi_3$ et $CdNCo_3$ [8-11]. $AsNMg_3$ et $SbNMg_3$ sont des semiconducteurs [5]. $MgCNI_3$ et $ZnNNi_3$ sont des supraconducteurs [12-14]. De nombreux travaux ont été consacrés aux carbures et nitrures ternaires AXM_3 ($X = C, N$) afin de clarifier les mécanismes de leurs comportements physiques, d'une part, et d'élaborer de nouveaux composés avec des propriétés particulières, d'autre part [1-5, 15-18].

La découverte, en 2001, de la supraconductivité, à une température $T_C \approx 8$ K, dans le composé intermétallique $MgCNI_3$ était inattendue en raison de la teneur élevée en Ni, élément ferromagnétique [1]. Depuis, un grand intérêt a été porté aux matériaux intermétalliques $ACNI_3$ iso-structuraux de $MgCNI_3$ où A est un métal bivalent (A^{II}) ou trivalent (A^{III}). Cet intérêt a notamment conduit à la synthèse de $AlCNI_3$ [15, 19], $CdCNI_3$ [16, 20], $GaCNI_3$ [17], $InCNI_3$ [21] et $ZnCNI_3$ [16, 18]. Cependant, il faut noter que les composés $A^{II,III}CNI_3$ synthétisés ne sont pas parfaitement stœchiométriques.

Les composés $A^{II,III}CNI_3$ cristallisent dans le groupe spatial cubique $Pm\bar{3}m$ (n° 221 dans les tables internationales de cristallographie) et appartiennent à la classe de matériaux appelés anti-pérovskites (fig. 1.1). Les atomes A occupent les sommets de la maille cubique, le carbone se trouve au centre de la maille et les atomes de nickel sont situés aux centres des faces de la maille. Les positions atomiques de Wyckoff sont : A : 1a (0, 0, 0); C : 1b (1/2, 1/2, 1/2); Ni : 3c (1/2, 1/2, 0). Ainsi, dans la maille unitaire, l'atome C est entouré par six atomes Ni pour former une cage octaédrique engendrant un réseau tridimensionnel d'octaèdres Ni_6 .

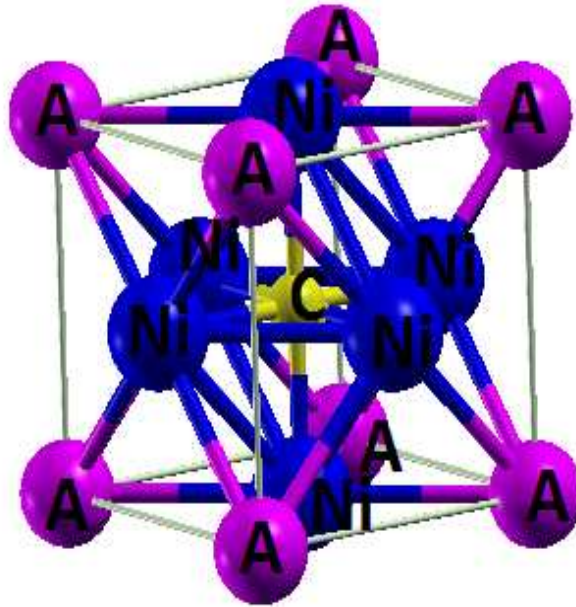


FIG. 1.1 – Structure cristalline des anti-pérovskites $ACNi_3$ ($A = Al, Ga, In, Zn, Cd$).

Les propriétés physiques de $ZnCNi_3$ et $CdCNi_3$ (composés $A^{II}CNi_3$) ont été plus étudiées que celles de $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$ (composés $A^{III}CNi_3$). Les composés $A^{III}CNi_3$ sont souvent considérés comme des matériaux $A^{II}CNi_3$ dopés par l'ajout d'un électron [22]. Parmi ces matériaux $A^{II,III}CNi_3$, seul $CdCNi_3$ est supraconducteur à une température critique $T_C = 2.5-3.4$ K [16, 20]. Les mécanismes à l'origine de la supraconductivité dans $MgCNi_3$ et $CdCNi_3$ restent un sujet controversé [13, 23-26]. La supraconductivité de ces deux matériaux est associée à l'existence d'un pic intense dans la courbe de densité d'états, juste au-dessous du niveau de Fermi, attribué principalement aux états Ni $3d$ [23, 27]. Il faut toutefois noter que ce pic est également présent dans les courbes de densité d'états de $AlCNi_3$, $GaCNi_3$, $InCNi_3$ et $ZnCNi_3$ [28].

Des mesures de résistivité et d'aimantation, effectuées par Park et coll. [18], ont montré que $ZnCNi_3$ est un métal paramagnétique de Pauli et n'est pas supraconducteur jusqu'à 2 K. De même, des mesures de résistivité ont montré que $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$ ont un comportement métallique et ne sont pas supraconducteurs jusqu'à 2 K [15, 17, 19, 21]. $AlCNi_3$ est paramagnétique au-dessus de 300 K et est faiblement ferromagnétique au-dessous de 300 K [15]. Des mesures de la chaleur spécifique réalisées par Tong et coll. indiquent que $GaCNi_3$ est un système à forte corrélation électronique [17]. La résistivité

de GaCNi₃ présente une dépendance quadratique en température au-dessous de 70 K [17]. Tong et coll. ont synthétisé un matériau InCNi₃ légèrement déficient en In : In_{0.95}CNi₃ [21]. Les mesures de la résistivité, entre 5 et 390 K, suggèrent que In_{0.95}CNi₃ est métallique [21]. Des mesures de la magnétisation en fonction de la température indiquent que In_{0.95}CNi₃ est paramagnétique au-dessus de 577 K et est ferromagnétique au-dessous de 577 K [21]. Tong et coll. attribuent le ferromagnétisme observé dans In_{0.95}CNi₃ au désordre atomique résultant de la non-stœchiométrie du matériau synthétisé [21].

Des calculs effectués par Sieberer et coll. [29], Wu et coll. [27, 30] et I.R. Shein et A.L. Ivanovskii [22], en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, indiquent que ces matériaux sont des métaux non magnétiques. C'est, à première vue, en contradiction avec les conclusions - déduites des travaux expérimentaux de Dong et coll. [15] et Tong et coll. [17, 19, 21] - que ces matériaux seraient des métaux ferromagnétiques. Les auteurs de travaux théoriques suggèrent que le ferromagnétisme observé expérimentalement est un artefact résultant du désordre atomique induit par la non-stœchiométrie des échantillons caractérisés et font valoir que le ferromagnétisme ne devrait pas être observé dans des échantillons parfaitement stœchiométriques [22, 27, 29, 30].

Certains auteurs ont suggéré que l'absence de supraconductivité dans les matériaux synthétisés AlCNi₃, GaCNi₃, InCNi₃ et ZnCNi₃ serait due à une sous-stœchiométrie en carbone [31] : la réduction de la concentration en carbone induirait celle du paramètre de maille [28, 32] qui engendrerait celle de la densité d'états au niveau de Fermi [32-34] et, par suite, un abaissement de la température critique T_C en-dessous de laquelle le matériau est supraconducteur [18, 35, 36]. Cette explication est confortée par l'absence de supraconductivité et la réduction du paramètre de maille observées pour des composés MgC_xNi₃ ($x < 1$) cristallisant dans la phase cubique α [1, 37]. Amos et coll. ont observé que la température critique de supraconductivité et le paramètre de réseau de composés MgC_xNi₃ ($0.88 < x < 1.0$) décroissent avec x [36]. M.D. Johannes et W.E. Pickett ont suggéré que ZnCNi₃ parfaitement stœchiométrique devrait être supraconducteur à une température critique T_C légèrement inférieure à celle de MgCNi₃ [31].

Les propriétés mécaniques et thermodynamiques d'un matériau sont déterminantes pour ses domaines d'utilisation. Cependant, les travaux sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques des anti-pérovskites $ACNi_3$ disponibles dans la littérature sont peu nombreux. Jusqu'à présent, les études sur $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$ ont principalement porté sur les propriétés électroniques [22, 29, 30, 38-42]. Mis à part l'étude expérimentale de certaines propriétés thermodynamiques de $GaCNi_3$ faite par Tong et coll. [17] et l'étude théorique de certaines propriétés élastiques de $InCNi_3$ effectuée par I.R. Shein et A.L. Ivanovskii [22], nous n'avons pas connaissance de travaux théoriques ou expérimentaux consacrés aux propriétés élastiques ou thermodynamiques de $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$. Il est donc essentiel d'étudier les propriétés mécaniques et thermodynamiques des anti-pérovskites $ACNi_3$, en parallèle avec d'autres propriétés telles que les propriétés structurales et électroniques.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$ ($A^{III}CNi_3$) et de les comparer avec celles des composés iso-structuraux $CdCNi_3$ et $ZnCNi_3$ ($A^{II}CNi_3$). Cette étude est effectuée en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) [43], combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye [44].

Le chapitre 2 de cette thèse est consacré au cadre théorique de notre travail. Nous y rappelons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité et ceux de la méthode des ondes planes linéairement augmentées. Dans le chapitre 3, nous présentons et discutons nos résultats sur les propriétés structurales et élastiques. Les chapitres 4 et 5 sont consacrés aux propriétés électroniques et thermodynamiques respectivement. Enfin, nous donnons une conclusion générale de notre travail.

Bibliographie chapitre 1

- [1] T. He, O. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, and R.J. Cava, *Nature* **411** (2001) 54.
- [2] A.L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* **65** (1996) 499.
- [3] W.S. Kim, E.O. Chi, J.C. Kim, H.S. Choi, and N.H. Hur, *Solid State Commun.* **119** (2001) 507.
- [4] E.O. Chi, W.S. Kim, and N.H. Hur, *Solid State Commun.* **120** (2001) 307.
- [5] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, and D. Jung, *Solid State Commun.* **121** (2002) 309.
- [6] P.M. Singer, T. Imai, T. He, M.A. Hayward, and R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 257601.
- [7] K. Kamishima, T. Goto, H. Nagakawa, N. Miura, M. Ohashi, N. Mori, T. Sasaki, and T. Kanomara, *Phys. Rev. B* **63** (2000) 024426.
- [8] W.H. Cao, B. He, C.Z. Liao, L.H. Yang, L.M. Zeng, and C. Dong, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 3353.
- [9] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, T. Yamazaki, and Y. Kimishima, *Physica C* **470** (2010) 5688.
- [10] B. He, C. Dong, L. Yang, L. Ge, and H. Chen, *J. Solid State Chem.* **184** (2011) 1939.
- [11] B. He, C. Dong, L.-H. Yang, L.-H. Ge, L.-B. Mu, and X.-C. Chen, *Chin. Phys. B* **21** (2012) 047401.
- [12] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, and Y. Kimishima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 033702.
- [13] D.P. Young, M. Moldovan, and P.W. Adams, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 064508.
- [14] Z.Q. Mao, M.M. Rosario, K.D. Nelson, K. Wu, I.G. Deac, P. Schiffer, Y. Liu, T. He, K.A. Regan, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 094502.
- [15] A.F. Dong, G.C. Che, W.W. Huang, S.L. Jia, H. Chen, and Z.X. Zhao, *Physica C* **422** (2005) 65.
- [16] M. Uehara, T. Amano, S. Takano, T. Kori, T. Yamazaki, and Y. Kimishima, *Physica C* **440** (2006) 6.
- [17] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245106.

-
- [18] M.S. Park, J.S. Giim, S.-H. Park, Y.W. Lee, and E.J. Choi, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 274.
- [19] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 224416.
- [20] M. Uehara, T. Yamazaki, T. Kori, T. Kashida, Y. Kimishima, and I. Hase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 034714.
- [21] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Solid State Commun.* **141** (2007) 336.
- [22] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 104101.
- [23] S. Bagci, S. Duman, H.M. Tütüncü, and G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 174504.
- [24] K. Voelker and M. Sigrist, arXiv : cond-mat/0208367 (2002).
- [25] H.-S. Lee, D.-J. Jang, H.-G. Lee, W. Kang, M.H. Cho, and S.-I. Lee, *J. Phys : Condens. Matter* **20** (2008) 255222.
- [26] J.-Y. Lin, P.L. Ho, H.L. Huang, P.H. Lin, Y.-L. Zhang, R.-C. Yu, C.-Q. Jin, and H.D. Yang, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 052501.
- [27] S.Q. Wu, Z.F. Hou, and Z.Z. Zhu, *Solid State Sci.* **11** (2009) 251.
- [28] F. Saadaoui, F.-Z. Driss Khodja, A. Kadoun, M. Driss Khodja, A. Elias, and A. Boudali, *Eur. Phys. J. B* **88** (2015) 316.
- [29] M. Sieberer, P. Mohn, and J. Redinger, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 024431.
- [30] S.Q. Wu, Z.F. Hou, and Z.Z. Zhu, *Physica B* **403** (2008) 4232.
- [31] M.D. Johannes and W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 060507.
- [32] P.J.T. Joseph and P.P. Singh, *J. Phys : Condens. Matter* **18** (2006) 5333.
- [33] P.J.T. Joseph and P.P. Singh, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 064519.
- [34] L. Shan, K. Xia, Z.Y. Liu, H.H. Wen, Z.A. Ren, G.C. Che, and Z.X. Zhao, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 024523.
- [35] Y. Xu, F. Gao, X. Hao, and Z. Li, *Comput. mater. Sci.* **50** (2010) 737.
- [36] T.G. Amos, Q. Huang, J.W. Lynn, T. He, and R.J. Cava, *Solid State Commun.* **121** (2002) 73.
- [37] Z.A. Ren, G.C. Che, S.L. Jia, H. Chen, Y.M. Ni, G.D. Liu, and Z.X. Zhao, *Physica C* **371** (2002) 1.
- [38] G.H. Zhong, J.L. Wang, Z. Zeng, X.H. Zheng, and H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* **101**

(2007) 09G520.

[39] H.M. Tütüncü, S. Duman, S. Bagci, and G.P. Srivastava, *J. Phys : Conf. Ser.* **92** (2007) 012140.

[40] J.H. Shim, S.K. Kwon, and B.I. Min, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **71** (2002) 341.

[41] F. Boutaïba, A. Zaoui, and M. Ferhat, *Physica B* **406** (2011) 265.

[42] C.M.I. Okoye, *Solid State Commun.* **136** (2005) 605.

[43] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15 ;
G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 195134 ; K. Schwarz, P. Blaha, and G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **147** (2002) 71.

[44] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57 ;
L.Y. Lu, X.R. Chen, Y. Cheng, and J.Z. Zhao, *Solid State Commun.* **136** (2005) 152.

CADRE THÉORIQUE

2.1 Introduction

La *théorie de la fonctionnelle de la densité* ou *DFT* (*Density Functional Theory*) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1, 2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3].

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme, par exemple, l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'*approximation de Born-Oppenheimer*. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter

Kohn (1923-) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [3].

2.2 L'équation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [4], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H\Psi = & \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi \\
 & = E\Psi,
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

où H est l'hamiltonien moléculaire et ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [5]. *L'approximation de Born-Oppenheimer* considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante (que l'on notera E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \psi = E\psi. \quad (2.2)$$

Pour alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée :

$$H\psi = [T + V_{ext} + U] \psi = E\psi. \quad (2.3)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la *méthode Hartree-Fock*. La DFT fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

2.2.2 L'approximation de Hartree

On considère un système à plusieurs particules. L'hamiltonien du système s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \sum H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (2.4)$$

où H_i est l'hamiltonien de la i -ème particule et V_{ij} est le potentiel d'interaction entre les i -ème et j -ème particules. En général, H_i et V_{ij} s'écrivent comme suit :

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V_i(r_i), \quad (2.5)$$

$$V_{ij} = V_{int}(|r_i - r_j|), \quad (2.6)$$

V_i étant le potentiel à une particule.

Dans l'*approximation de Hartree*, on suppose que les états propres de l'hamiltonien total peuvent être écrits comme un produit d'états de particules simples [6] :

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n). \quad (2.7)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimé ;
- le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence est plus grave que la première.

Dans ce cas, la valeur moyenne de l'hamiltonien total est comme suit :

$$\int dr_1^3 dr_2^3 \dots \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \dots \sum H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \quad (2.8)$$

Nous remarquons que les sommes des valeurs moyennes de H_i et V_{ij} sont réduites à celles d'une et de deux particules respectivement.

2.2.3 L'approximation de Hartree-Fock

L'*approximation de Hartree-Fock* [7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.9)$$

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

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (2.10)$$

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

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r', \quad (2.11)$$

où :

$$\rho_i(r') = \sum_{i \neq j} |\psi_i(r')|^2. \quad (2.12)$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (2.10), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U_i(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

2.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [8].

Premier théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $n_0(r)$ du système dans son état fondamental.

Second théorème

Il existe une fonctionnelle universelle, $E[n]$, exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, $n(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité électronique $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité électronique exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn et Lu Sham [3] ont proposé, en 1965, un processus qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle de l'énergie totale de Hohenberg et Kohn :

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(r)n(r) dr \quad (2.13)$$

comme suit :

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n], \quad (2.14)$$

où $T_s[n]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_s[n]$ est le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $n_s(r)$ est strictement égale à la densité électronique apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe $V_s[n]$ est défini comme suit :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (2.15)$$

où V est le potentiel externe ressenti par les électrons, U est le potentiel d'interaction électron-électron et $(T - T_s)$ est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on

peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.16)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham permettra de déterminer les orbitales $\phi_i(r)$ qui reproduiront la densité électronique du système multiélectronique d'origine :

$$n(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.17)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation 2.16 peut être exprimé de manière plus détaillée :

$$V_s = V + \int \frac{n_s(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})]. \quad (2.18)$$

Dans le second membre de l'équation 2.18, le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux. Le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (et est également appelé *potentiel de Hartree*). Le dernier terme est le *potentiel d'échange-corrélation* qui contient, outre l'échange et la corrélation électroniques, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation dans l'approche de Kohn et Sham. Comme on peut l'observer dans l'équation 2.18, le potentiel d'échange-corrélation dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'onde des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité électronique, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (ou *méthode du champ auto-cohérent*) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle la densité électronique, le potentiel et les fonctions d'onde jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

2.4 Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

2.4.1 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

Le processus de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \phi_i = E_i \phi_i. \quad (2.19)$$

Celles-ci doivent être résolues numériquement selon un processus itératif (figure 2.1). Pour cela, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi deux types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT [9]. Dans le premier type d'approximations, celles-ci sont purement conceptuelles et concernent l'interprétation à donner aux valeurs propres E_i obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'approximations mais plutôt de réflexions sur la signification physique des valeurs propres. Le second type d'approximations est d'ordre technique et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de base et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs.

Comme décrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité électronique du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction de l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'*approximation de la densité locale* (LDA) et l'*approximation du gradient généralisé* (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

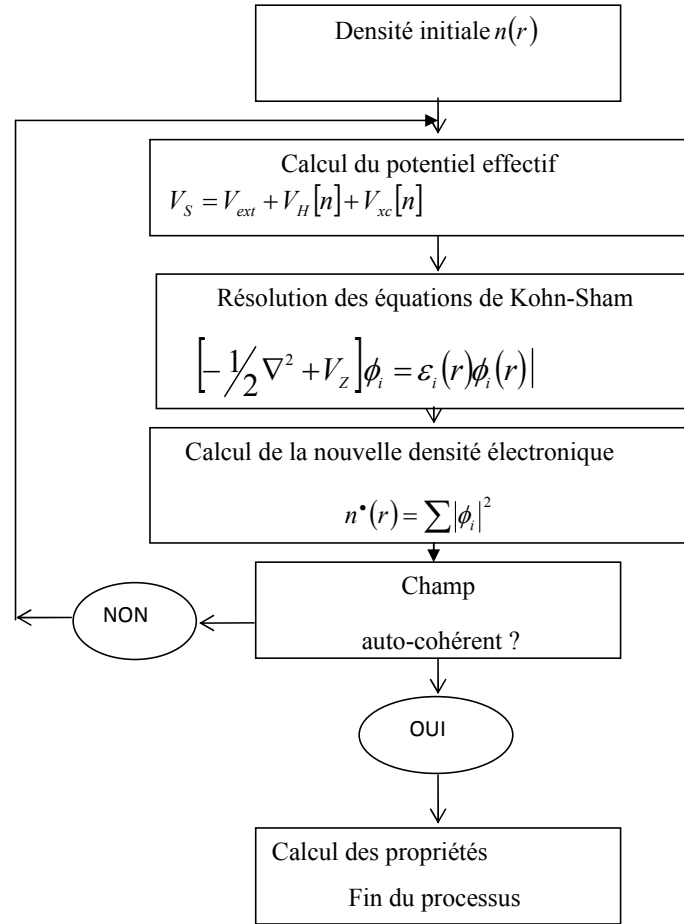


FIG. 2.1 – Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

2.4.2 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme suit :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n] dr \quad (2.20)$$

où $\epsilon_{xc}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. La fonction $\epsilon_{xc}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange, $\epsilon_x[n]$, et une autre de corrélation, $\epsilon_c[n]$:

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n]. \quad (2.21)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac :

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r. \quad (2.22)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle ; on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [10] et permet de résoudre certains problèmes liés à l'approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n_\alpha(\vec{r})^{4/3} n_\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r, \quad (2.23)$$

où α et β expriment les spins *up* et *down*.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs Monte-Carlo quantiques de D.M. Ceperley [11] et de D.M. Ceperley et B.J. Alder [12] et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation dont celles de Perdew-Zunger [13] et Volko-Wilkes-Nusair [14].

Forme mathématique de quelques potentiels de corrélation

«L'approximation LSDA est ainsi une approximation des premiers principes, dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à partir de résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte.» Perdew et coll. [15].

Dans l'approximation LDA (ou LSDA), le potentiel de corrélation est défini par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s}, \quad (2.24)$$

où $\varepsilon_c(r_s)$ est l'énergie de corrélation et r_s est un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité électronique n :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}. \quad (2.25)$$

La forme décrite par Hedin-Lundqvist est donnée par :

$$\varepsilon_c(r_s)^{HL} = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right], \quad (2.26)$$

où $A = 21$, $C = 0.045$ et

$$x = r_s/A. \quad (2.27)$$

Dans la méthode de Hartree-Fock en chimie quantique, la fonction d'onde antisymétrique est approximée par un seul déterminant de Slater. Les fonctions d'onde exactes, cependant, ne peuvent généralement pas être exprimées comme des déterminants simples. L'approximation d'un déterminant simple ne prend pas en compte la corrélation de Coulomb, ce qui conduit à une énergie électronique totale différente de la solution exacte de l'équation de Schrödinger non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Par conséquent, la limite Hartree-Fock est toujours supérieure à cette énergie exacte. La différence est appelée *énergie de corrélation*, terme dû à Löwdin. Une certaine partie de la corrélation électronique est déjà considérée dans l'approximation Hartree-Fock, plus précisément dans le terme d'échange électronique décrivant la corrélation entre électrons avec des spins parallèles. La corrélation de base empêche deux électrons à spin parallèle de se trouver au même point de l'espace (selon le principe d'exclusion de Pauli) et est parfois appelée *corrélation de Fermi*. La corrélation de Coulomb, d'autre part, décrit la corrélation entre les positions spatiales des électrons de spins opposés en raison de la répulsion de Coulomb. Il y a aussi une corrélation liée à la symétrie globale ou au spin total du système considéré. En termes simples, les orbitales moléculaires de la méthode

Hartree-Fock sont optimisées en évaluant, dans chaque orbitale moléculaire, l'énergie d'un électron se déplaçant dans le champ moyen généré par les autres électrons, plutôt qu'en incluant la répulsion instantanée entre électrons :

$$V_C(r_S)^{HL} = -\frac{Ce^2}{2} \log \left[1 + \frac{1}{x} \right]. \quad (2.28)$$

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation, ce qui permet, *in fine*, d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

2.4.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont, le plus souvent, très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées *méthodes non locales*, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité électronique en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA} [n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc} [n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r. \quad (2.29)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux procédures différentes. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme

exemple de fonctionnelles construites selon ce processus les fonctionnelles d'échange notées B (Becke) [16], PW (Perdew-Wang) ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [17]. La seconde procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [16], P (Perdew) ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [18] sont construites de cette manière.

Description mathématique de l'échange dans l'approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation GGA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(r) \varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)] f(\zeta) d^3r, \quad (2.30)$$

où $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et $f(\zeta)$ un facteur d'amélioration (en anglais : *enhancement factor*) avec ζ une variable sans dimension :

$$\zeta = \frac{|\nabla n|^2}{\left[2(3\pi^2)^{1/3}\right]^2 n^{5/3}}. \quad (2.31)$$

2.5 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, J.C. Slater [19] a développé une nouvelle méthode - la *méthode des ondes planes augmentées* (APW) - dans laquelle il a introduit l'*approximation muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Dans cette approximation, la maille unité est divisée en deux régions. La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement. Dans cette région, notée (*S*), constituée de sphères atomiques de rayon r_s , le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, solutions de l'équation radiale de Schrödinger. La deuxième région est la région interstitielle, notée (*I*), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in (I) \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(r) & r \in (S) \end{cases}, \quad (2.32)$$

où C_G et $E_{\ell m}$ sont les coefficients du développement, Ω est le volume de la maille unitaire et E_{ℓ} est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) + E_{\ell} - rU_{\ell}(r) \right) = 0, \quad (2.33)$$

où $A_{\ell m}$ est un paramètre et V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (2.33) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère.

L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients $A_{\ell m}$ ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes. Après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\Omega^{1/2} U_{\ell}(R)} \sum_G C_G (|k+g|R) Y_{\ell m}^*(k+G), \quad (2.34)$$

où R est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients $A_{\ell m}$ sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_{ℓ} . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées *ondes planes augmentées* (APWs).

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

- si E_{ℓ} est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire $H - \zeta S = 0$. Mais les fonctions APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial S . De plus,

les fonctions APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_ℓ . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe k à partir d'une seule diagonalisation ;

- $E_\ell(r)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient $A_{\ell m}$. Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_ℓ pour lesquelles $E_\ell(r)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle *le problème de l'asymptote*. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par D.D. Koelling et G.O. Arbman [20] et par O.K. Andersen [21]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.6 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La *méthode des ondes planes linéairement augmentées* (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater par l'introduction de bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire (figure 2.2) en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques. Pour la construction des fonctions de base, le potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (région (S)) et constant à l'extérieur (région (I)).

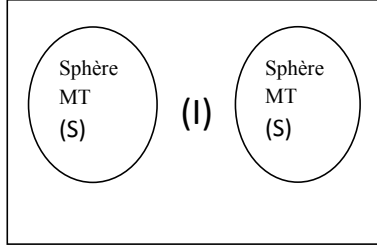


FIG. 2.2 – Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (S)) et une région interstitielle (région (I))

2.6.1 Les fonctions de base

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r, E_\ell)$ et de leurs dérivées multipliées par les harmoniques sphériques :

$$\varphi(r) = \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r, E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r, E_\ell)] Y_{\ell m}(r), \quad (2.35)$$

où $U_\ell(r, E_\ell)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie E_ℓ choisie près du centre de la bande correspondante avec ℓ comme caractère et $\dot{U}_\ell(r, E_\ell)$ est la dérivée de E_ℓ par rapport à l'énergie, prise à la même énergie E_ℓ ; les coefficients $B_{\ell m}$ sont les coefficients de la dérivée, similaires aux $A_{\ell m}$. Les fonctions radiales sont égalées aux valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r}, \quad (2.36)$$

où k est le vecteur d'onde, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin et Ω est le volume de la maille unitaire. Les solutions des équations de Kohn-Sham sont développées sur ces bases de la manière suivante :

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n(r). \quad (2.37)$$

2.6.2 Les propriétés des fonctions de base

Des simplifications sont entraînées par les combinaisons linéaires des fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ . A l'intérieur des sphères, les ondes planes linéairement augmentées ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW car si E_ℓ diffère légèrement de l'énergie de bande ε , une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande :

$$U_\ell(\varepsilon, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (\varepsilon - E_\ell) \dot{U}_\ell(E_\ell, r) + O((\varepsilon - E_\ell)^2). \quad (2.38)$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_\ell)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_\ell)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une « bonne » base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

2.6.3 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

Les fonctions de base, ondes planes linéairement augmentées, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues aux limites (surfaces des sphères). Donc, la synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

- les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et $\dot{U}_\ell(r)$;
- les coefficients $a_{\ell m}$ et $b_{\ell m}$ qui satisfont les conditions aux limites.

2.6.3.1 La construction des fonctions radiales non relativistes

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales $U_{\ell m}(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel cristallin sphérique :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0, \quad (2.39)$$

où $V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $\ell = 0$ et la condition aux limites $rU_\ell(0) = 0$ est forcée. En prenant la dérivée et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r). \quad (2.40)$$

Ces équations différentielles peuvent être résolues dans une maille radiale en utilisant la *méthode prédicteur-correcteur* [22]. Cependant, puisque l'équation (2.40) est linéaire, la norme de $U_\ell(r)$ est indéterminée et $\dot{U}_\ell(r) + c U_\ell$ est considérée comme une solution, c étant une constante arbitraire. En pratique, il est commode d'appliquer la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_\ell(r)]^2 dr = 1. \quad (2.41)$$

L'orthogonalisation de $U_\ell(r)$ et de $\dot{U}_\ell(r)$ se fait par :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0. \quad (2.42)$$

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

$$R_\alpha^2 = [U'_\ell(R_\alpha)\dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha)\dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1. \quad (2.43)$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_ℓ ($\|\dot{U}_\ell\|$) fournit une indication sur l'intervalle dans lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Les erreurs de la linéarisation sont acceptables dans la plupart des cas où l'inégalité $\|\dot{U}_\ell\| |E_\ell - \varepsilon| \leq 1$ est vérifiée, E_ℓ étant le paramètre de l'énergie et ε l'énergie de bande. Pour cela, plusieurs options sont disponibles :

- diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le paramètre E_ℓ approprié aux états ;
- relaxer la linéarisation en utilisant un développement d'orbitales locales ;
- réduire la taille des sphères en réduisant $\|\dot{U}_\ell\|$.

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière, qui est généralement applicable, provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles utilisations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases et donc, dans cette méthode, la troisième option peut être une bonne alternative [23].

2.6.3.2 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est grande. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont étroites, ceci signifie que les effets relativistes nécessitent d'être incorporés seulement dans les régions où le potentiel est fortement négatif, près du noyau. Dans la méthode LAPW, ceci signifie que les effets relativistes peuvent être négligés sans risque dans la région interstitielle et les seules modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien qui y opèrent.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (2.39) et (2.40) par l'équation de Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie, respectivement, et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stade (*approximation scalaire relativiste*) puisque la taille de l'équation séculaire est

doublée. Une technique a été présentée par D.D. Koelling and B.N. Harmon [24] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique et dans laquelle les effets spin-orbite sont initialement négligés mais peuvent être introduits par la suite. La solution de l'équation de Dirac s'écrit comme suit :

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} & \chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa} & \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix}, \quad (2.44)$$

où k est le nombre quantique relativiste et $\chi_{\kappa\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite. D.D. Koelling and B.N. Harmon [24] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k, \quad (2.45)$$

où le prime dénote la dérivée radiale, c est la vitesse de la lumière et

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V), \quad (2.46)$$

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

$$\Phi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} \frac{i}{2Mc} \sigma_r \begin{pmatrix} g_{\ell} Y_{\ell m} \chi_s \\ -g'_{\ell} + \frac{1}{r} g_{\ell} \sigma \cdot L \end{pmatrix} \\ Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_{\ell} = r g_{\ell}$ et $Q_{\ell} = r c_{\ell}$, les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P'_{\ell} = 2M Q_{\ell} + \frac{1}{r} P_{\ell} \quad (2.48)$$

et

$$Q'_{\ell} = -\frac{1}{r} Q_{\ell} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_{\ell}) \right] P_{\ell}. \quad (2.49)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1(2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)}. \quad (2.50)$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant $(\frac{-V'}{4M^2c^2}(1+K))$ au membre de droite de l'équation (2.49). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell. \quad (2.51)$$

et

$$\dot{Q}'_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell. \quad (2.52)$$

Les composantes g_ℓ et f_ℓ peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_ℓ , Q_ℓ et Φ_ℓ . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U^2 est remplacée dans l'équation de normalisation (2.41) par le terme $g^2 + f^2$.

2.6.3.3 Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$

Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères muffin-tin. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\varphi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp ik_n r, \quad (2.53)$$

avec $k_n = k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin :

$$\varphi(k_n) = \sum [A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell})] Y_{\ell m}(r) \dots \quad (2.54)$$

Dans l'équation 2.53, Ω est le volume de la maille, k est le vecteur d'onde et K_n est un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_{ℓ} est constante, la méthode LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_{ℓ} suivant la valeur du moment cinétique. La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh :

$$\varphi(k_n, R_{\alpha}) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{m\ell} i^{\ell} j_{\ell}(k_n, R_{\alpha}) Y_{\ell m}(k_n) Y_{\ell m}(R_{\alpha}). \quad (2.55)$$

En tenant compte de la continuité du moment cinétique, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{\ell m}(k_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}^*(k_n) a_{\ell}(k_n), \\ a_{\ell}(k_n) = \frac{\dot{U}_{\ell}(d/dr) j_{\ell}(k_n R_{\alpha}) - (d\dot{U}_{\ell}/dr) j_{\ell}(k_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 [(dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} (d\dot{U}_{\ell}/dr)]} \\ B_{\ell m}(k_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}(k_n) b_{\ell}(k_n), \\ b_{\ell}(k_n) = \frac{(dU_{\ell}/dr) j_{\ell}(k_n R_{\alpha}) - U_{\ell} (d/dr) j_{\ell}(k_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 [(dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} (d\dot{U}_{\ell}/dr)]} \end{array} \right. \quad (2.56)$$

Compte tenu de l'équation 2.43, les équations 2.56 deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{\ell m}(k_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}^*(k_n) a_{\ell}(k_n) \\ a_{\ell}(k_n) = [\dot{U}_{\ell} j'_{\ell}(n) - \dot{U}'_{\ell} j_{\ell}(n)], \\ B_{\ell m}(k_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}(k_n) b_{\ell}(k_n), \\ b_{\ell}(k_n) = [\dot{u}_{\ell} j_{\ell}(n) - u_{\ell} j'_{\ell}(n)], \end{array} \right. \quad (2.57)$$

où $j_\ell(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_\ell(n)$. Cette procédure dans la méthode LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

2.6.4 Avantages de la méthode LAPW

Les avantages de la méthode LAPW sont :

- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplage des ondes planes et des orbitales locales ;
- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques ;
- les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule diagonalisation ;
- la convergence est obtenue plus rapidement ;
- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

2.7 Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée wien, a été éditée par P. Blaha *et al.* [25]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (Wien93, Wien95 et Wien97). Une version ultérieure, Wien2k, est disponible [26]. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

Écoulement des programmes du code Wien2k

Dans le code Wien2k, Il y a trois grandes étapes de calcul :

- l'initialisation ;
- le calcul auto-cohérent de la densité électronique ;
- le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques ...

L'écoulement et l'utilisation des différents programmes des deux premières étapes de calcul sont illustrés dans le diagramme de la figure 2.3. Après avoir rentré dans un fichier de données la structure du cristal étudié, l'étape d'initialisation fait intervenir cinq programmes qui s'exécutent successivement. Cette étape permet de réunir l'ensemble des données nécessaires au calcul auto-cohérent :

- Le programme **NN** détermine, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leurs positions et leurs distances de l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons des sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.
- Le programme **LSTART** effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**. Il est nécessaire d'y injecter deux paramètres d'entrée caractérisant le type de la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de cœur des états de valence. Ce programme permet de vérifier si les états qui sont traités comme des états de cœur au cours du calcul auto-cohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence.
- Le programme **SYMMETRY** détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.
- Le programme **KGEN** génère la grille de points k dans la zone de Brillouin irréductible.

- Le programme **DSTART** génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

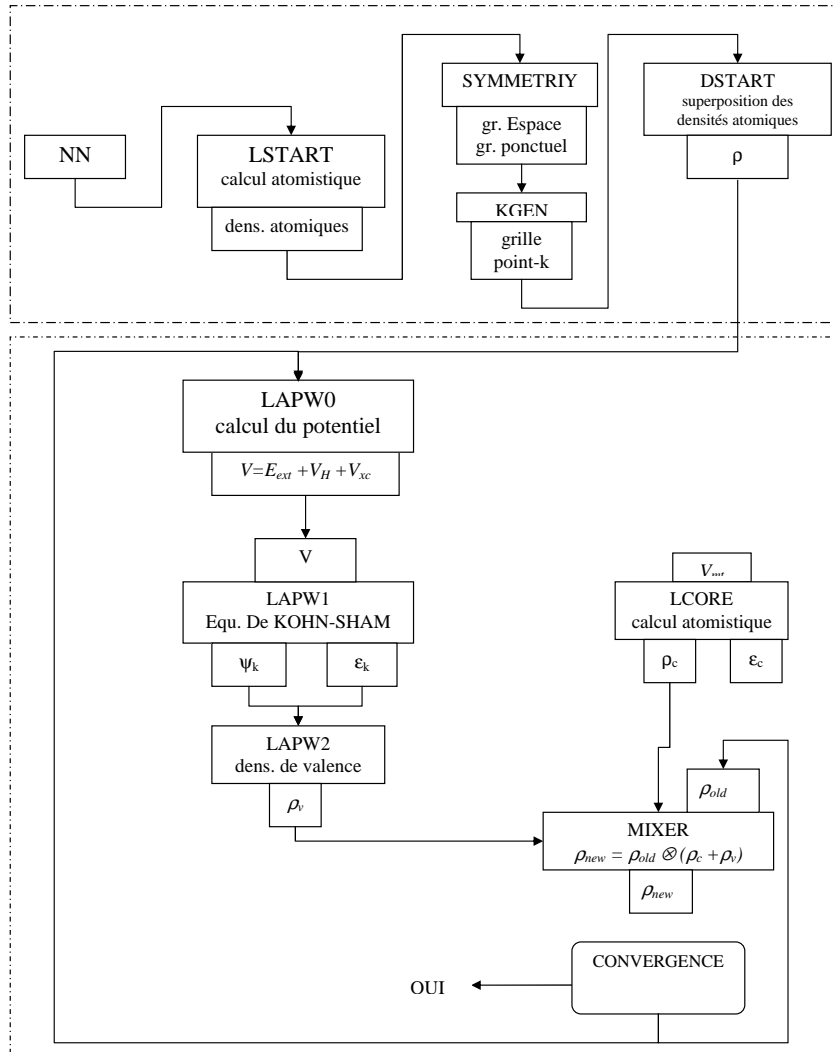


FIG. 2.3 – Organisation des programmes dans Wien2k

Bibliographie du chapitre 2

- [1] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23** (1927) 542.
- [2] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6** (1927) 602.
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [4] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28** (1926) 1049.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **389** (1927) 457.
- [6] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24** (1928) 89.
- [7] V. Fock, Z. Phys. **61** (1930) 126.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [9] K. Capelle, Braz. J. Phys. **36** (4A) (2006) 1318.
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. **81** (1951) 385.
- [11] D.M. Ceperley, Phys. Rev. B **18** (1978) 3126.
- [12] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [13] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [14] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54** (1996) 16533.
- [16] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38** (1988) 3098.
- [17] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33** (1986) 8800.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [19] J.C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937) 846.
- [20] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5** (1975) 2041.
- [21] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12** (1975) 3060.
- [22] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, Numerical recipes in FORTRAN : the art of scientific computing, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1992.
- [23] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47** (1993) 9881.
- [24] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10** (1977) 3107.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59** (1990) 399.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Wien2k, an

augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties (Techn.

Universität Wien, Austria, (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

**PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET
ÉLASTIQUES**

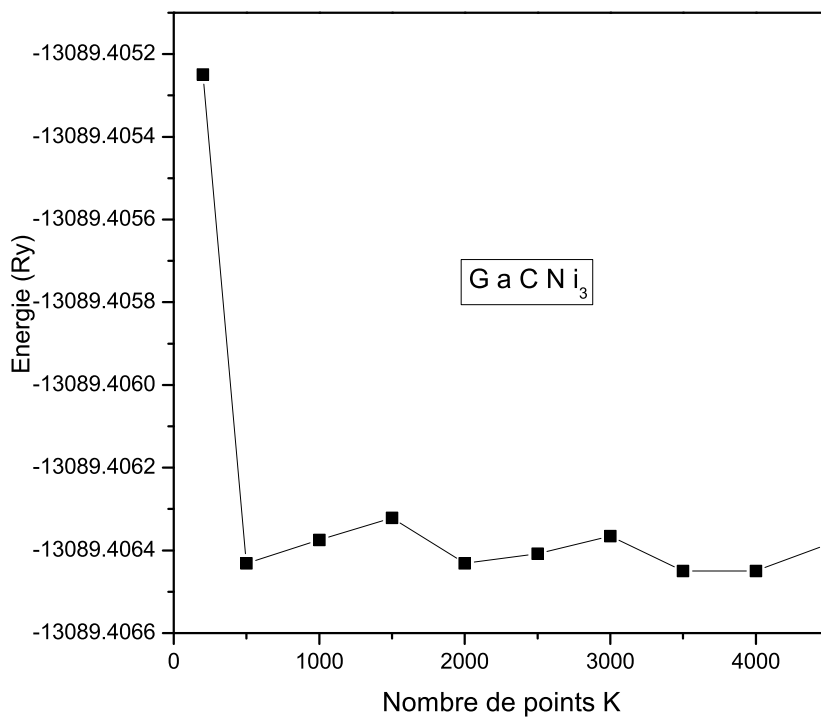
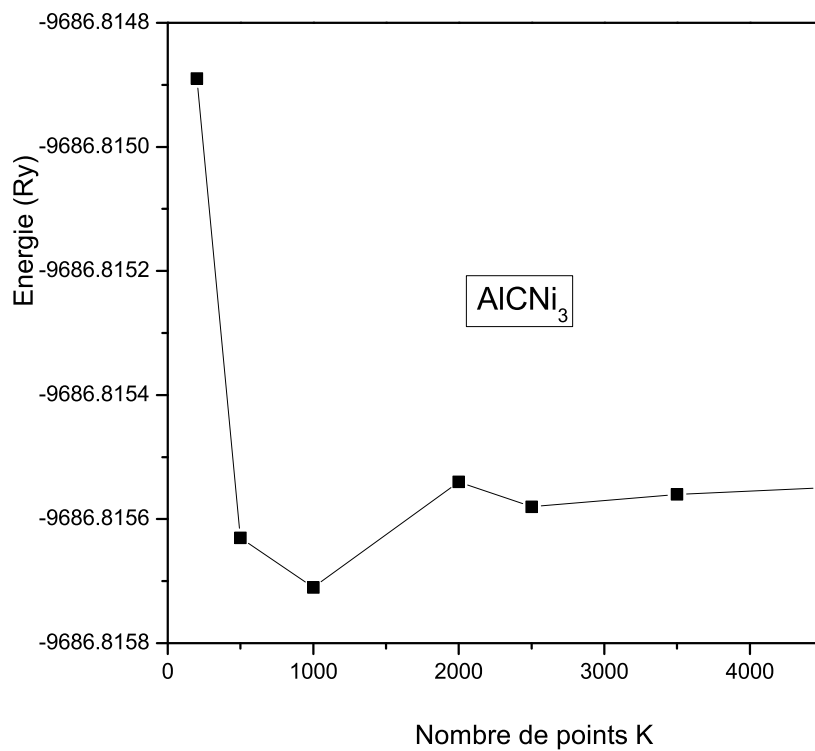
Dans le présent chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs des propriétés structurales et élastiques des anti-pérovskites $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$). Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW). Pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et les versions GGA-PBE et GGA-PBEsol de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

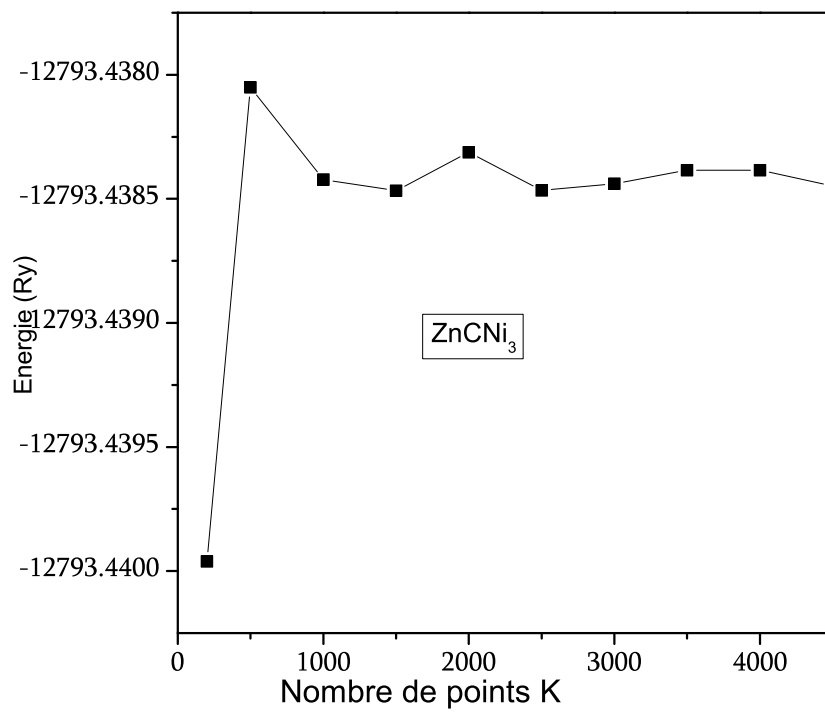
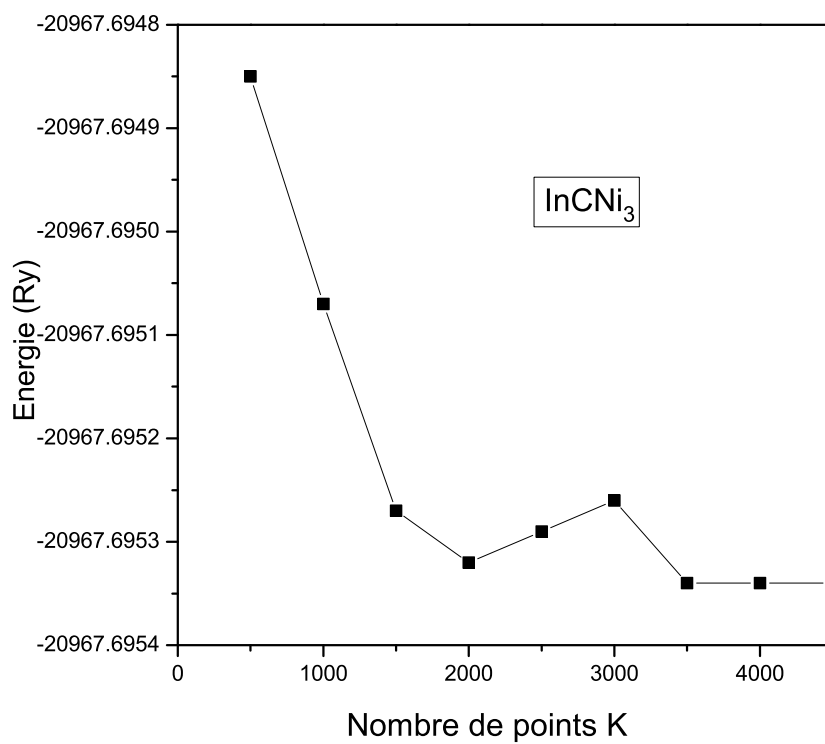
La méthode FP-LAPW est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et est implémentée dans le code wien2K [2]. Il a été établi [3] que la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée en 2008 par Perdew et coll. [4], connue sous l'acronyme GGA-PBEsol, prédit la constante du réseau à l'équilibre et le module de compressibilité des matériaux solides avec une meilleure précision que l'approximation de la densité locale (LDA) [5] et l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [6]. De plus, l'amélioration de la précision de la constante du réseau et du module de compressibilité devrait permettre une meilleure description des propriétés élastiques, électroniques et thermodynamiques [7]. Aussi, nous avons effectué nos calculs en utilisant la LDA, la GGA-PBE et la GGA-PBEsol afin de comparer les résultats obtenus avec ces fonctionnelles d'échange et de corrélation.

3.1 Calculs

La première étape du calcul est le test de convergence qui permet de déterminer les valeurs de $R_{mt}K_{max}$ et du nombre de points k à utiliser dans la suite du calcul. Rappelons que R_{mt} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} est le plus grand des vecteurs du réseau réciproque. Le «bon» choix de ces paramètres est essentiel pour la précision de la valeur calculée du paramètre du réseau qui est elle-même déterminante pour les propriétés élastiques, électroniques et thermodynamiques. La figure 3.1 illustre le choix du nombre de points k dans la zone de Brillouin. On fixe la valeur de $R_{mt}K_{max}$ à 7 et on calcule l'énergie totale en variant la valeur du nombre de points k de 200 à 4500.

On remarque que l'énergie totale converge à partir de 2000 points k . Pour le choix de la valeur de $R_{mt}K_{max}$, on fixe le nombre de points k à 2000 et on calcule l'énergie totale en variant $R_{mt}K_{max}$ de 5 à 9 (figure 3.2). Il apparaît que l'énergie totale converge à partir de $R_{mt}K_{max}=8$. Aussi, pour nos calculs, les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères muffin-tin sont développées jusqu'à $\ell = 8$ et avec une coupure $K_{max} = 08/R_{MT}$.





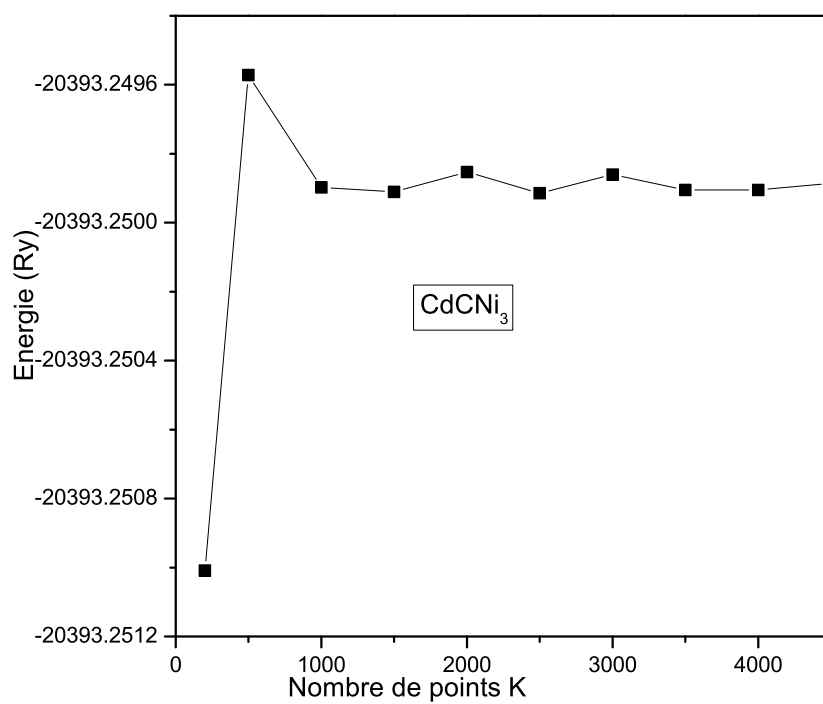
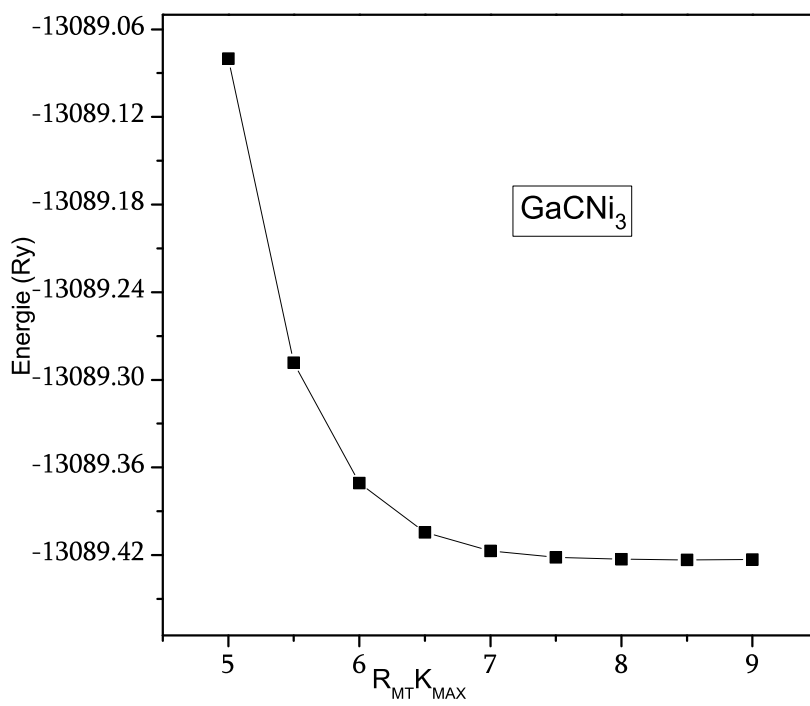
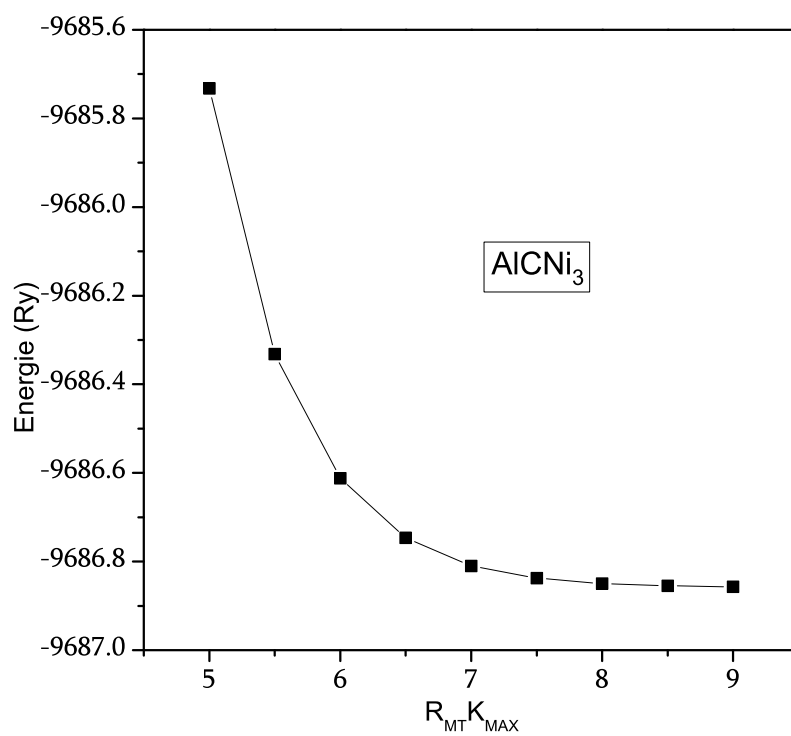
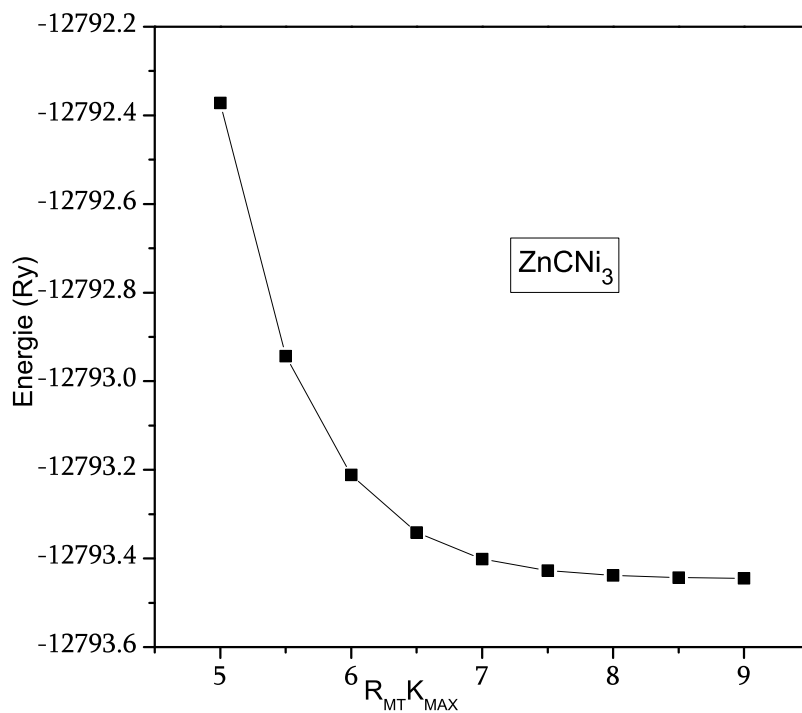
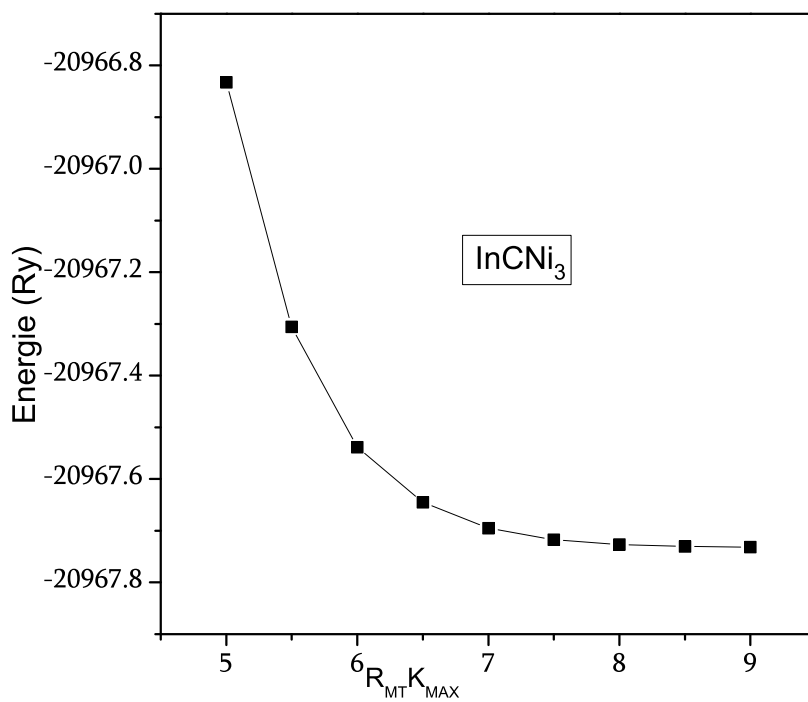


FIG. 3.1 – Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k .





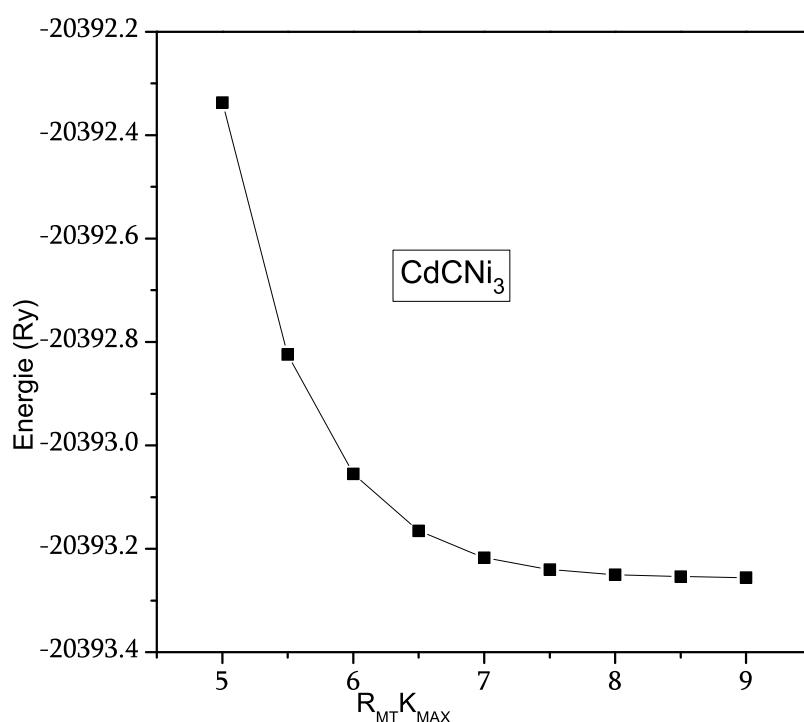


FIG. 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt}K_{max}$.

Pour le calcul des propriétés structurales (resp. élastiques), nous avons effectué un échantillonnage de la zone de Brillouin en utilisant une grille de Monkhorst-Pack 12x12x12 (resp. 17x17x17), contenant 56 (resp. 165) points k , correspondant à 2000 (resp. 5000) points k dans la zone de Brillouin. Nous avons choisi les rayons muffin-tin égaux à 2.3 Ry pour A (A = Al, Ga, In, Zn, Cd), 1.4 Ry pour C et 1.8 Ry pour Ni. Nous avons considéré que les calculs auto-cohérents convergent lorsque l'énergie totale du cristal varie de moins de 0.01 mRy entre deux étapes successives du calcul. Nous avons tenu compte des effets relativistes par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire. L'énergie de séparation des électrons de valence et des électrons de cœur est égale à -6.0 Ry.

3.1.1 Calcul des paramètres structuraux

L'équation d'état isotherme de Birch-Murnaghan [8], au troisième ordre, s'écrit :

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right] \quad (3.1)$$

où P est la pression, V est le volume de la maille, V_0 , B_0 et B'_0 sont les valeurs, à pression nulle, du volume de la maille, du module de compressibilité et de la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité, respectivement. Compte tenu de la relation entre l'énergie, la pression et le volume :

$$P = -dE/dV, \quad (3.2)$$

l'expression de l'énergie en fonction du volume s'obtient par intégration de l'équation 3.1 :

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9V_0B_0}{16} \right) \left[\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right] \quad (3.3)$$

où E_0 est la valeur de l'énergie à pression nulle.

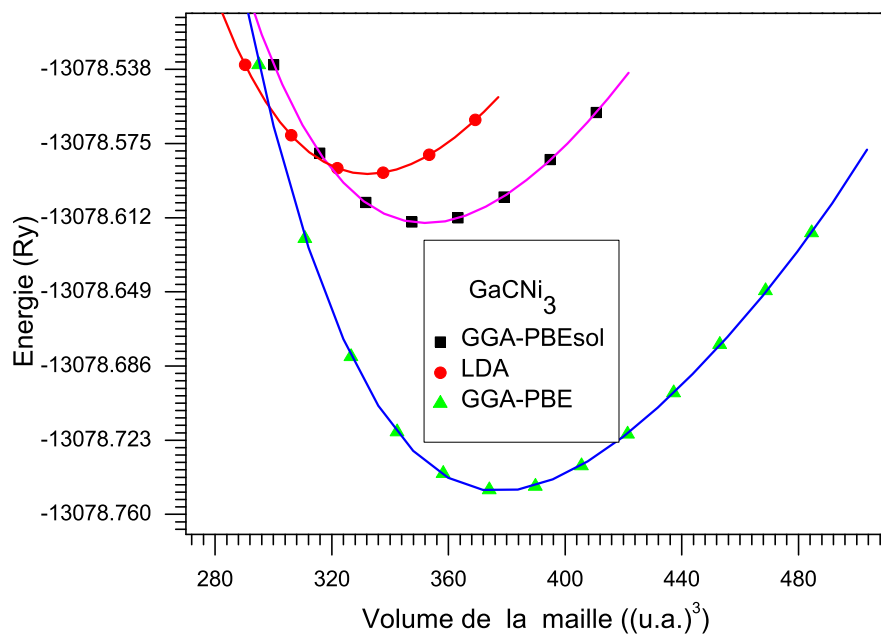
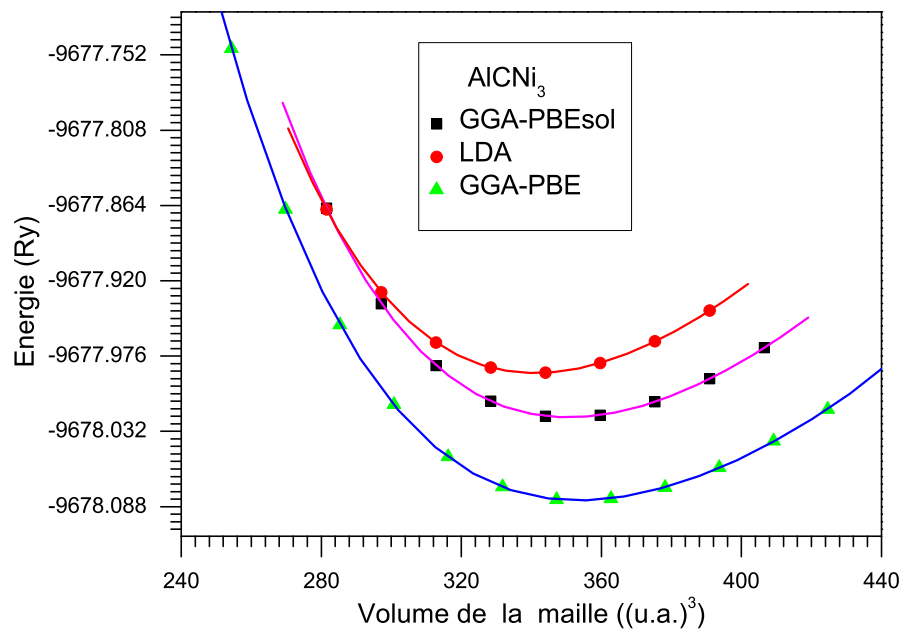
E_0 et V_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$. Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de la fonction $E(V)$ au minimum V_0 :

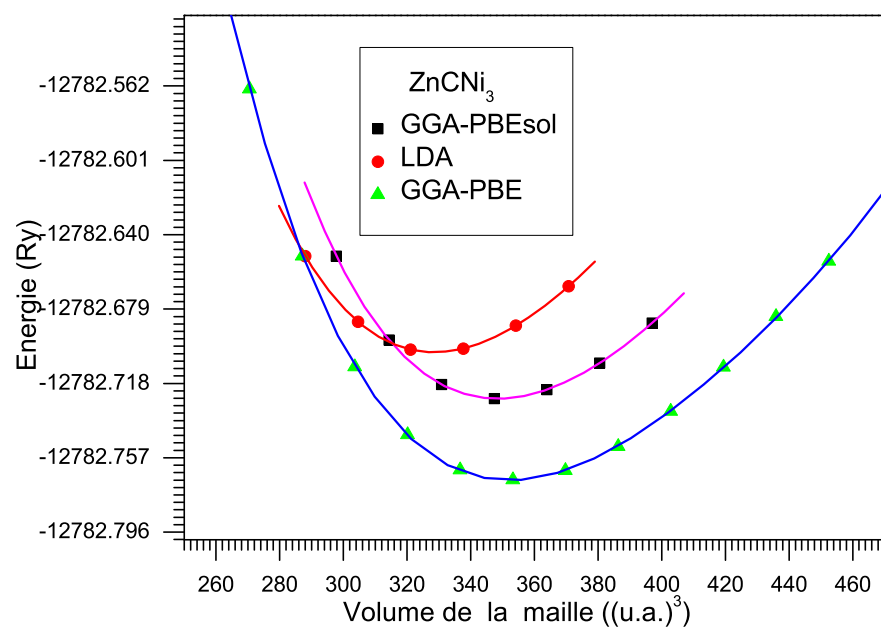
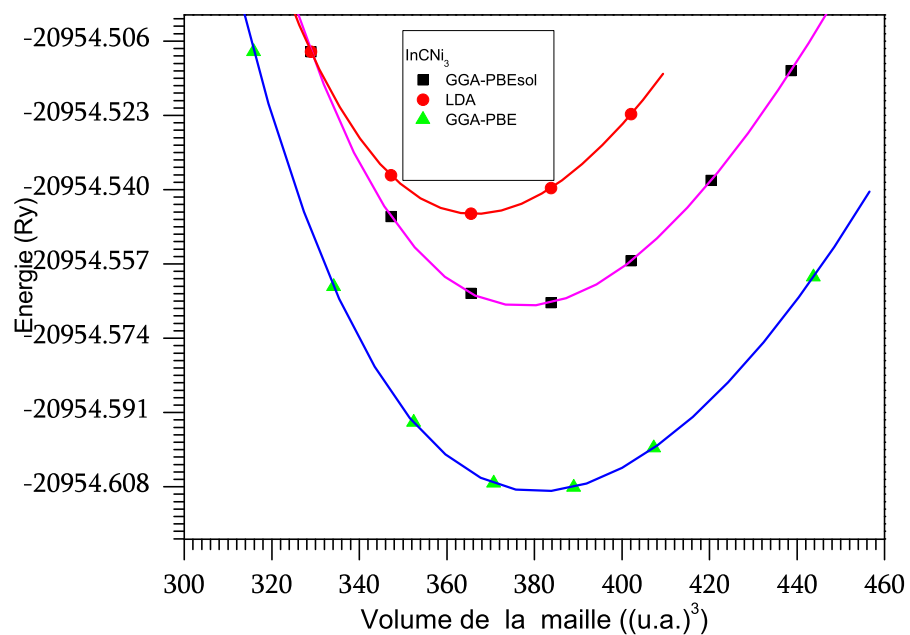
$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{P=0}. \quad (3.4)$$

B'_0 est la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité, à $P = 0$:

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}. \quad (3.5)$$

Nous avons calculé les énergies totales pour différents volumes autour de la valeur expérimentale du volume de la maille et nous avons ajusté les valeurs obtenues à l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour déterminer, à $P = 0$ et $T = 0$, la constante du réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'_0) (figure 3.3).





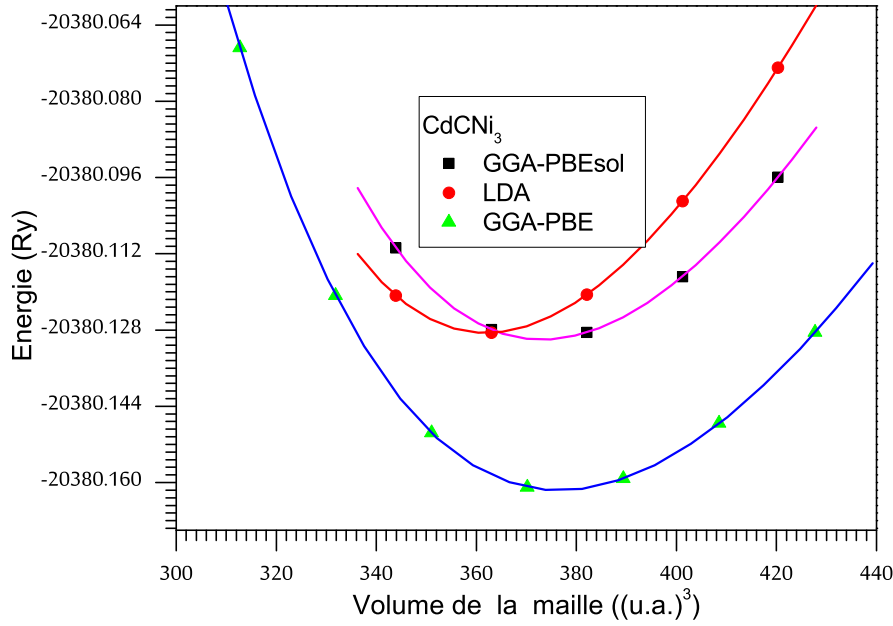


FIG. 3.3 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire.

3.1.2 Calcul des paramètres élastiques

Les cristaux cubiques ont seulement trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Nous avons estimé ces constantes élastiques à partir des déformations produites par des forces appliquées à la maille unitaire à l'équilibre. Le module de compressibilité (B), la compressibilité (β), le module de cisaillement (G), le module de cisaillement tétragonal (G'), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener (A) peuvent être exprimés, en fonction des constantes élastiques, comme suit :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.6)$$

$$\beta = \frac{1}{B} = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (3.7)$$

$$G = C_{44} \quad (3.8)$$

$$G' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (3.9)$$

$$CP = C_{12} - C_{44} \quad (3.10)$$

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (3.11)$$

Les composés $ACNi_3$ ($A = Al, Ga, In, Zn, Cd$) ont été synthétisés sous forme de céramiques polycristallines [9-15]. Aussi, outre les paramètres élastiques monocristallins cités ci-dessus, nous avons également estimé les paramètres élastiques polycristallins des matériaux étudiés. Pour ce faire, nous avons utilisé l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [16]. Les modules de cisaillement de Reuss (G_R) et de Voigt (G_V) sont considérés comme les limites inférieure et supérieure du module de cisaillement G , respectivement, et sont exprimés comme suit :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (3.12)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}. \quad (3.13)$$

Le module de cisaillement de Hill (G_H) est la moyenne arithmétique des valeurs de Reuss et Voigt :

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2}. \quad (3.14)$$

Le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) sont donnés par :

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad (3.15)$$

et

$$\sigma = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B}. \quad (3.16)$$

Les coefficients de Lamé, μ et λ , sont obtenus en utilisant le coefficient de Poisson et le module de Young :

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \quad (3.17)$$

$$\lambda = \frac{\sigma E}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}. \quad (3.18)$$

Nous avons également calculé le rapport de Pugh G_H/B .

Les vitesses acoustiques longitudinale et transversale, v_l et v_t respectivement, s'expriment à partir de l'équation de Navier [17] :

$$v_l = \left[\frac{3B + 4G_H}{3\rho} \right]^{1/2} \quad (3.19)$$

$$v_t = \left[\frac{G_H}{\rho} \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

où ρ est la masse volumique. La vitesse moyenne du son, v_m , est définie par [18] :

$$\frac{1}{v_m^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right). \quad (3.21)$$

La température de Debye θ_D peut être estimée, à partir de la connaissance de la vitesse moyenne du son, v_m , de la manière suivante [19] :

$$\Theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{1/3} v_m \quad (3.22)$$

où h est la constante de Plank, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes dans la maille unitaire et V est le volume de l'unité de formule.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Propriétés structurales

Nos valeurs calculées de la constante du réseau à l'équilibre a_0 , du module de compressibilité B_0 et de la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité B'_0 sont reportées dans le tableau 3.1, avec des données expérimentales [9, 12-15] et théoriques [20-24] disponibles dans la littérature. Rappelons qu'il est bien connu que la LDA (resp. la GGA-PBE) sous-estime (resp. surestime) généralement le paramètre de réseau et surestime (resp. sous-estime) le module de compressibilité [25]. Les valeurs de a_0 et B_0 que nous avons obtenues avec la GGA-PBEsol sont intermédiaires entre celles que nous avons obtenues avec la LDA et la GGA-PBE. Aussi, nos résultats obtenus avec la GGA-PBEsol devraient être plus précis que ceux rapportés dans la littérature et obtenus avec la LDA ou la GGA-PBE.

TAB. 3.1 – Paramètre de réseau (a_0 , en Å), module de compressibilité (B_0 , en GPa) et dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'_0), à $P = 0$ et $T = 0$.

	Paramètres	Présent travail			Autres calculs			Expérience
		LDA	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA	GGA-PBE	GGA-WC	
AlCNi ₃	a_0	3.698	3.776	3.732	3.697 ^a	3.774 ^a		3.592 ^b
	B_0	241.38	199.95	224.38	237.35 ^a	201.69 ^a		
	B'_0	4.45	4.12	4.46	4.42 ^a	4.49 ^a		
GaCNi ₃	a_0	3.702	3.791	3.738	3.702 ^c	3.787 ^c		3.604 ^d
	B_0	241.22	195.58	222.84	246.64 ^c	202.94 ^c		
	B'_0	4.60	4.75	4.52	4.30 ^c	4.22 ^c		
InCNi ₃	a_0	3.787	3.889	3.824	3.789 ^e	3.880 ^e		3.784 ^f
	B_0	231.55	192.22	212.04	228.70 ^e	185.60 ^e		
	B'_0	4.73	4.64	4.66	4.70 ^e	4.74 ^e		
ZnCNi ₃	a_0	3.687	3.778	3.724	3.687 ^g	3.770 ^g	3.728 ^g	3.66 ^h
	B_0	240.45	191.91	221.03	240.83 ^g	200.13 ^g	220.84 ^g	
	B'_0	4.59	4.68	4.63	4.41 ^g	4.72 ^g	4.51 ^g	
CdCNi ₃	a_0	3.771	3.866	3.810	3.791 ⁱ	3.883 ⁱ		3.844 – 3.846 ^j
	B_0	233.00	183.93	211.10	227.35 ⁱ	182.47 ⁱ		
	B'_0	4.93	4.64	4.77	4.67 ⁱ	4.80 ⁱ		

^aRéf. [22]^bRéf. [9]^cRéf. [21]^dRéf. [13]^eRéf. [20]^fRéf. [14]^gRéf. [23]^hRéf. [15]ⁱRéf. [24]^jRéf. [12]

Nos calculs LDA et GGA-PBE de a_0 et B_0 sont en bon accord avec les résultats théoriques obtenus, avec les mêmes fonctionnelles d'échange et de corrélation, par d'autres auteurs [20-24]. Néanmoins, pour AlCNi₃, GaCNi₃, InCNi₃ et ZnCNi₃, nos valeurs calculées de a_0 avec la LDA et la GGA-PBE sont toutes les deux supérieures à la constante du réseau expérimentale [9, 11, 13-15]. Cette tendance inhabituelle est probablement due à la non-stœchiométrie des échantillons synthétisés. En effet, il a été explicitement rapporté que les échantillons synthétisés et étudiés par Tong et coll. [14] et par Park et coll. [15] sont non-stœchiométriques. Les valeurs expérimentales de a_0 et B_0 pour les composés ACNi₃ (A = Al, Ga, In, Zn, Cd) parfaitement stœchiométriques devraient être intermédiaires entre les valeurs calculées avec la LDA et la GGA-PBE et, par conséquent, elles devraient être proches de nos valeurs calculées avec la GGA-PBEsol. Pour ZnCNi₃, nos résultats GGA-PBEsol sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Okoye [23] en utilisant la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA-WC [26]. Ceci est cohérent avec le fait que la GGA-WC est réputée donner des valeurs du paramètre de réseau et du

module de compressibilité plus précises que celles calculées avec la LDA et la GGA-PBE [26].

Lorsque nous comparons nos valeurs GGA-PBEsol de a_0 (resp. B_0) des cinq matériaux étudiés, nous observons une différence ne dépassant pas 0.1 Å (resp. 13.28 GPa) qui correspond à une variation maximale de 2.6 % (resp. 5.9 %). Nous pouvons en déduire, pour les matériaux étudiés dans ce travail, que les paramètres structuraux sont faiblement affectés par le remplacement du métal $A^{\text{II,III}}$ dans le réseau cristallin $A^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$.

La dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité, B'_0 , mesure la «vitesse» à laquelle le matériau devient incompressible lorsque la pression augmente. Nos valeurs calculées de B'_0 , pour tous les matériaux étudiés et pour toutes les fonctionnelles d'échange et de corrélation utilisées, sont de l'ordre de 4, ce qui est cohérent avec la théorie universelle de l'équation d'état [27]. A notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales sur B_0 et B'_0 pour AlCNi_3 , GaCNi_3 , InCNi_3 , ZnCNi_3 et CdCNi_3 . Ainsi, nos résultats GGA-PBEsol constituent des prédictions intéressantes pour le module de compressibilité et la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité de ces matériaux.

3.2.2 Propriétés élastiques

Nous rapportons dans le tableau 3.2 nos valeurs calculées des paramètres élastiques monocristallins des composés ACNi_3 ($A = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$) ainsi que des résultats théoriques disponibles dans la littérature [23, 24, 28]. A notre connaissance, pour tous les matériaux étudiés ACNi_3 , il n'existe pas de données expérimentales avec lesquelles nous pourrions comparer nos résultats. De même, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeurs théoriques concernant AlCNi_3 et GaCNi_3 . Par conséquent, nos résultats constituent une première prédiction des paramètres élastiques monocristallins de AlCNi_3 et GaCNi_3 . Les résultats théoriques disponibles dans la littérature concernent essentiellement certains paramètres de ZnCNi_3 et CdCNi_3 . Les études sur InCNi_3 sont peu

nombreuses : nous avons trouvé une seule série de valeurs théoriques obtenues avec la GGA-PBE [28].

TAB. 3.2 – Paramètres élastiques de la phase monocristalline : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement ($G = C_{44}$, en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), compressibilité (β , en GPa^{-1}), pression de Cauchy (CP , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener (A), à $P = 0$ et $T = 0$.

Matériau		C_{11}	C_{12}	$C_{44} = G$	B	G'	β	CP	A
AlNi ₃	Présent travail								
	LDA	444.66	136.11	56.86	238.96	154.27	0.00418	79.25	0.369
	GGA-PBE	376.54	116.97	51.60	203.49	129.79	0.00491	65.37	0.398
	GGA-PBEsol	419.78	126.29	57.39	224.12	146.74	0.00446	68.90	0.391
GaNi ₃	Présent travail								
	LDA	427.87	141.92	44.10	237.24	142.97	0.00422	97.82	0.308
	GGA-PBE	360.60	115.43	49.46	197.15	122.58	0.00507	65.97	0.403
	GGA-PBEsol	410.68	129.32	46.63	223.11	140.68	0.00448	82.68	0.331
InNi ₃	Présent travail								
	LDA	389.01	152.09	60.57	231.06	118.46	0.00433	91.52	0.511
	GGA-PBE	329.58	115.56	62.94	186.90	107.01	0.00535	52.62	0.588
	GGA-PBEsol	357.71	139.55	54.92	212.27	109.08	0.00471	84.63	0.503
	Autres calculs								
GGA-PBEsol	368.35 ^a	97.02 ^a	43.19 ^a	187.46 ^a	135.67 ^a	0.00533 ^a			
ZnNi ₃	Présent travail								
	LDA	434.41	141.98	50.55	239.46	146.21	0.00418	91.43	0.346
	GGA-PBE	351.75	116.51	37.43	194.92	117.62	0.00513	79.08	0.318
	GGA-PBEsol	403.93	128.85	44.84	220.54	137.54	0.00453	84.01	0.326
	Autres calculs								
	LDA	441.82 ^b	139.44 ^b	45.38 ^b	240.23 ^b	151.19 ^b	0.00416 ^b		0.300 ^b
	GGA-PBE	356.04 ^b	122.42 ^b	44.60 ^b	200.29 ^b	116.81 ^b	0.00499 ^b		0.382 ^b
	GGA-WC	349.94 ^c	121.23 ^c	38.88 ^c				82.35 ^c	
GGA-WC	400.57 ^b	131.64 ^b	32.35 ^b	221.28 ^b	134.46 ^b	0.00452 ^b		0.241 ^b	
CdNi ₃	Présent travail								
	LDA	387.11	153.86	67.33	231.61	116.62	0.00432	86.53	0.577
	GGA-PBE	308.57	125.21	56.45	186.33	91.68	0.00537	68.76	0.616
	GGA-PBEsol	357.36	138.50	64.87	211.45	109.43	0.00473	73.63	0.593
	Autres calculs								
	LDA	380.60 ^c	156.45 ^c	58.80 ^c					
GGA-PBE	311.46 ^a	126.73 ^a	57.23 ^a	188.31 ^a	92.37 ^a	0.00531 ^a			

^aRéf. [28]

^bRéf. [23]

^cRéf. [24]

Les constantes élastiques C_{ij} fournissent des informations sur la réponse linéaire de la maille cristalline à de faibles déformations autour de l'équilibre. Concernant ZnNi₃ et CdNi₃, nos valeurs LDA et GGA-PBE de C_{11} , C_{12} et C_{44} sont en bon accord avec

les calculs d'autres auteurs [23, 24, 28]. Quant à InCNi_3 , nos résultats diffèrent de ceux rapportés par Shein et Ivanovskii [28]. D'autres calculs seraient souhaitables pour expliquer cette différence. Pour tous les matériaux étudiés, C_{11} est largement supérieure à C_{12} et C_{44} . Ceci indique que la direction $[1\ 0\ 0]$ est la plus dense. A partir de C_{11} , C_{12} et C_{44} , nous avons calculé les autres paramètres élastiques monocristallins tels que le module de compressibilité (B), le module de cisaillement ($G = C_{44}$), le module de cisaillement tétra-gonal (G'), la compressibilité (β), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie élastique (A). Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 3.2. Pour tous les matériaux ACNi_3 étudiés, nos résultats satisfont les conditions de stabilité mécanique des cristaux cubiques : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$. En outre, nous avons trouvé que $B > G' > G$. Ceci implique que le module de cisaillement G est le paramètre limitant de la stabilité mécanique.

La dureté d'un matériau est définie comme sa résistance à un autre matériau pénétrant ses surfaces. Cette résistance est régie par la mobilité des dislocations dans le matériau. Le module de compressibilité d'un matériau représente sa résistance à la fracture. Ainsi, le module de compressibilité et son inverse, la compressibilité β , sont des mesures de la dureté du cristal [29] : plus grand est le module de compressibilité B (c-à-d) plus faible est la compressibilité β , plus élevée est la dureté du cristal. Nous remarquons que nos valeurs du module de compressibilité calculées à partir des constantes élastiques C_{ij} (tableau 3.2) concordent bien avec nos valeurs déduites à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (tableau 3.1). Le meilleur accord est obtenu en utilisant la GGA-PBEsol. Concernant ZnCNi_3 et CdCNi_3 , nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [23, 28]. Le module de compressibilité croît suivant la séquence : $B(\text{CdCNi}_3) \leq B(\text{InCNi}_3) < B(\text{ZnCNi}_3) < B(\text{GaCNi}_3) \leq B(\text{AlCNi}_3)$ (calculs GGA-PBEsol), avec une variation ne dépassant pas 5.7 %.

Le module de cisaillement $G = C_{44}$ représente la résistance à la déformation résultant de l'application d'une contrainte de cisaillement à travers le plan $(1\ 1\ 0)$ dans la direction $[0\ 1\ 0]$. Nos calculs montrent que G augmente suivant la séquence :

$G(\text{ZnCNi}_3) < G(\text{GaCNi}_3) < G(\text{InCNi}_3) < G(\text{AlCNi}_3) < G(\text{CdCNi}_3)$ (calculs GGA-PBEsol).

Le module de cisaillement tétragonal G' indique la résistance à la déformation par cisaillement appliqué à travers le plan $(1\ 1\ 0)$ dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$. G' augmente suivant une séquence proche de celle observée pour B :

$G'(\text{InCNi}_3) \leq G'(\text{CdCNi}_3) < G'(\text{ZnCNi}_3) < G'(\text{GaCNi}_3) < G'(\text{AlCNi}_3)$ (calculs GGA-PBEsol).

La pression de Cauchy fournit des informations sur le type de liaison prédominant : la pression de Cauchy est positive pour la liaison métallique et est négative pour la liaison covalente directionnelle [30]. Nos calculs montrent que la pression de Cauchy est positive pour tous les matériaux étudiés. Ceci indique la prédominance de la liaison métallique, en accord avec nos calculs de la structure électronique rapportés dans le chapitre 4. Nos résultats sont en accord avec les calculs GGA-PBE de Duan et coll. [24] pour ZnCNi_3 et CdCNi_3 .

Le facteur d'anisotropie de Zener (A), qui est le rapport entre les modules de cisaillement G et G' , quantifie l'anisotropie élastique. Il est corrélé avec la possibilité de formation de microfissures. Pour les matériaux élastiquement isotropes : $A \simeq 1$. L'écart par rapport à l'unité mesure le degré d'anisotropie élastique. Nos calculs du facteur d'anisotropie de Zener A indiquent que tous les matériaux ACNi_3 étudiés sont élastiquement anisotropes. Le degré d'anisotropie élastique augmente suivant la séquence :

$\text{CdCNi}_3 \rightarrow \text{InCNi}_3 \rightarrow \text{AlCNi}_3 \rightarrow \text{GaCNi}_3 \rightarrow \text{ZnCNi}_3$ (calculs GGA-PBEsol). Rappelons que pour $A < 1$, comme c'est le cas pour les matériaux ACNi_3 , le cristal est plus rigide le long des directions $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$. Pour $A > 1$, le cristal est plus rigide le long des directions $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ [31].

Nos valeurs calculées des paramètres élastiques polycristallins des matériaux ACNi_3 ($A = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$) sont données dans le tableau 3.3, ainsi que quelques données théoriques disponibles dans la littérature [23, 28]. Nous n'avons pas trouvé de données expérimentales dans la littérature. De même, à notre connaissance, aucune donnée théorique sur les matériaux AlCNi_3 et GaCNi_3 n'est disponible dans la littérature. Les calculs

rapportés dans la littérature concernant essentiellement certains paramètres de InCNi_3 , ZnCNi_3 et CdCNi_3 [23, 28]. Notre travail est donc une première prédiction des paramètres élastiques polycristallins de AlCNi_3 et GaCNi_3 . C'est également une première prédiction de certains paramètres élastiques polycristallins de CdCNi_3 , InCNi_3 et ZnCNi_3 .

TAB. 3.3 – Paramètres élastiques de la phase polycristalline : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et coefficients de Lamé (λ et μ , en GPa), à $P = 0$ et $T = 0$.

Matériau		G_R	G_V	G_H	G_H/B	E	σ	λ	μ
AlCNi_3	Présent travail								
	LDA	76.07	95.83	85.95	0.360	230.24	0.339	181.03	85.97
	GGA-PBE	67.98	82.87	75.43	0.371	201.40	0.335	153.15	75.43
	GGA-PBEsol	75.87	93.13	84.50	0.377	225.20	0.333	168.44	84.47
GaCNi_3	Présent travail								
	LDA	60.96	83.65	72.31	0.305	196.92	0.362	189.63	72.29
	GGA-PBE	64.96	78.71	71.83	0.364	192.15	0.338	149.82	71.80
	GGA-PBEsol	63.65	84.25	73.95	0.331	199.78	0.351	174.18	73.94
InCNi_3	Présent travail								
	LDA	75.29	83.73	79.51	0.344	213.99	0.346	178.60	79.49
	GGA-PBE	75.35	80.57	77.96	0.417	205.33	0.317	135.03	77.95
	GGA-PBEsol	68.53	76.58	72.56	0.342	195.41	0.347	164.51	72.54
	Autres calculs GGA-PBEsol			69.78 ^a		185.16 ^a	0.3353 ^a		
ZnCNi_3	Présent travail								
	LDA	68.47	88.82	78.64	0.328	212.64	0.352	187.03	78.64
	GGA-PBE	51.47	69.51	60.49	0.310	164.46	0.359	154.06	60.51
	GGA-PBEsol	61.39	81.92	71.66	0.325	193.97	0.353	172.13	71.68
	Autres calculs LDA			75.36 ^b	0.314 ^b	204.68 ^b	0.358 ^b	189.99 ^b	75.36 ^b
	GGA-PBE			66.37 ^b	0.331 ^b	179.30 ^b	0.351 ^b	156.32 ^b	66.36 ^b
	GGA-WC			59.84 ^b	0.270 ^b	164.68 ^b	0.376 ^b	181.45 ^b	59.84 ^b
CdCNi_3	Présent travail								
	LDA	81.03	87.05	84.04	0.363	224.92	0.338	175.37	84.05
	GGA-PBE	66.70	70.54	68.62	0.368	183.35	0.336	140.59	68.62
	GGA-PBEsol	77.49	82.69	80.08	0.379	213.31	0.332	158.24	80.07
	Autres calculs GGA-PBE			69.39 ^a		185.39 ^a	0.3359 ^a		

^aRéf. [28]

^bRéf. [23]

Le module de cisaillement de Hill (G_H) et le module de Young (E) peuvent être considérés comme des indicateurs de rigidité : plus grande est la valeur de G_H ou de E , plus rigide est le matériau. Nos calculs GGA-PBEsol de G_H et E montrent que la rigidité augmente suivant la séquence : $\text{ZnCNi}_3 \rightarrow \text{InCNi}_3 \rightarrow \text{GaCNi}_3 \rightarrow \text{CdCNi}_3 \rightarrow \text{AlCNi}_3$. Le rapport de Pugh G_H/B renseigne sur la malléabilité du matériau [32] : si le rapport de Pugh est inférieur (resp. supérieur) à 0.57 (c.-à-d. $1/1.75$), le matériau est considéré comme ductile (resp. fragile). Nos calculs du rapport de Pugh donnent, pour tous les matériaux étudiés, des valeurs nettement inférieures à 0.57. Par conséquent, ces matériaux devraient être ductiles et loin de la frontière de la fragilité. De même, le coefficient de Poisson renseigne sur la ductilité ou la fragilité des matériaux [29, 33]. Si $\sigma < 1/3$, le matériau est considéré comme fragile alors que $\sigma \geq 0.33$ pour les matériaux métalliques ductiles. Nos calculs de σ , en accord avec ceux du rapport de Pugh G_H/B , indiquent que les matériaux étudiés devraient avoir un comportement métallique ductile.

Les coefficients de Lamé, μ et λ , sont liés au module de Young et au coefficient de Poisson (éqs. 3.17 et 3.18). Ils constituent un autre paramétrage des modules élastiques pour des matériaux homogènes isotropes mais ne sont pas directement accessibles par des mesures expérimentales. Nos valeurs de μ et λ sont présentées dans les deux dernières colonnes du tableau 3.3. Nous n'avons pas mentionné, dans le tableau 3.3, les valeurs de μ et λ et rapportées par Shein et Ivanovskii [28] pour InCNi_3 et CdCNi_3 parce qu'elles ne sont pas compatibles avec les valeurs de E et σ calculées par ces auteurs. Nos valeurs de μ et λ pour ZnCNi_3 sont en bon accord avec celles de Okoye [23].

Nos valeurs calculées de la masse volumique (ρ), des vitesses longitudinale (v_l), transversale (v_t) et moyenne (v_m) et de la température de Debye (θ_D), à $P = 0$ et $T = 0$, sont présentées dans le tableau 3.4, avec les valeurs expérimentales de θ_D [9, 12-15] et les résultats théoriques [23, 24] disponibles dans la littérature. A notre connaissance, il n'y a aucune donnée expérimentale de v_l , v_t et v_m pour tous les matériaux étudiés et il n'y a aucune valeur théorique de v_l , v_t , v_m et θ_D pour AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 dans la littérature. Ainsi, nos résultats constituent une première prédiction des vitesses longitudinale, transversale et moyenne dans AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 . Notons que nos valeurs

des vitesses d'onde dans ZnCNi_3 et CdCNi_3 sont en bon accord avec celles calculées par Duan et coll [24].

TAB. 3.4 – Masse volumique (ρ , en kg.m^{-3}), vitesse longitudinale (v_l , en m.s^{-1}), vitesse transversale (v_t , en m.s^{-1}), vitesse moyenne (v_m , en m.s^{-1}) et température de Debye calculée à partir de la vitesse moyenne (Θ_D , en K), à $P = 0$ et $T = 0$.

Matériau		ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
AlCNi_3	Présent travail					
	LDA	7064	7075	3488	3916	539.4
	GGA-PBE	6635	6770	3372	3784	510.4
	GGA-PBEsol	6873	7000	3506	3933	536.8
	Expérience					521 ^a
GaCNi_3	Présent travail					
	LDA	8441	6287	2927	3296	453.5
	GGA-PBE	7860	6105	3023	3393	455.9
	GGA-PBEsol	8199	6264	3003	3377	460.1
	Expérience					448 ^b
InCNi_3	Présent travail					
	LDA	9264	6032	2930	3292	442.8
	GGA-PBE	8554	5831	3019	3379	442.6
	GGA-PBEsol	8998	5860	2840	3192	425.2
	Expérience					372 ^c
ZnCNi_3	Présent travail					
	LDA	8401	6402	3060	3441	475.3
	GGA-PBE	7808	5941	2783	3133	422.4
	GGA-PBEsol	8153	6227	2965	3335	456.1
	Autres calculs					
	LDA	8398 ^d	6370 ^d	2996 ^d	3372 ^d	
			6325 ^e	2905 ^e	3273 ^e	450 ^e
	GGA-PBE	7856 ^d	6063 ^d	2907 ^d	3269 ^d	
			5992 ^e	2802 ^e	3154 ^e	424 ^e
	GGA-WC	8124 ^d	6088 ^d	2714 ^d	3062 ^d	
Expérience					421.3 ^f	
CdCNi_3	Présent travail					
	LDA	9308	6076	3005	3373	455.6
	GGA-PBE	8639	5671	2818	3162	416.6
	GGA-PBEsol	9025	5938	2979	3341	446.6
	Autres calculs					
	LDA		6046 ^e	2887 ^e	3246 ^e	435 ^e
	GGA-PBE		5629 ^e	2755 ^e	3094 ^e	405 ^e
	Expérience					352 ^g

^aRéf. [9]^bRéf. [13]^cRéf. [14]^dRéf. [23]^eRéf. [24] (valeurs calculées en utilisant G_V au lieu de G_H)^fRéf. [15]^gRéf. [12]

La température de Debye θ_D est une propriété thermo-physique importante pour les matériaux. Elle caractérise les vibrations atomiques dans le réseau cristallin. La température de Debye est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la fréquence des phonons et le point de fusion. Nos valeurs de la température de Debye de AlCNi_3 , GaCNi_3 et ZnCNi_3 , calculées à partir de l'équation 3.22, sont proches des données expérimentales [9, 13, 15]. En ce qui concerne InCNi_3 et CdCNi_3 , nos valeurs de θ_D sont nettement plus élevées que les résultats expérimentaux [12, 14]. Cet écart important peut être attribué, en partie, à la procédure d'ajustement utilisée pour déduire la valeur expérimentale de θ_D . Quoiqu'il en soit, d'autres travaux expérimentaux sont souhaitables. Nos calculs de θ_D pour ZnCNi_3 et CdCNi_3 concordent bien avec ceux de Duan et coll. [24]. Nous n'avons pas mentionné, dans le tableau 3.4, les valeurs de θ_D rapportées par Okoye [23] pour ZnCNi_3 parce qu'elles ne sont pas compatibles avec les vitesses calculées par cet auteur. Manifestement, le facteur n (nombre d'atomes dans la maille unitaire) dans l'équation 3.22 a été omis lors du calcul de θ_D .

3.2.3 Effets de la pression et de la température sur les propriétés structurales et élastiques

Nous nous sommes également intéressés aux effets de la pression et de la température sur les propriétés structurales et élastiques des matériaux $\text{A}^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$. Notons que les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBEsol.

3.2.3.1 Effets de la pression et de la température sur volume relatif V/V_0 et le paramètre du réseau

Dans la figure 3.4, nous présentons la variation du volume relatif V/V_0 avec la pression P , V et V_0 étant les volumes de la maille unitaire à la pression P et à pression nulle respectivement. La figure 3.4 montre que le volume relatif V/V_0 diminue presque linéairement lorsque la pression augmente de 0 à 100 GPa. A une pression P donnée, le rapport V/V_0 varie peu d'un matériau à un autre. Ceci indique que la compressibilité des matériaux

$A^{II,III}CNi_3$ varie peu d'un matériau à l'autre. Pour $P = 100$ GPa, V/V_0 est de l'ordre de 77% (tableau 3.5). Nos valeurs de V/V_0 pour $ZnCNi_3$ et $CdCNi_3$ sont en bon accord avec celles calculées par Duan et coll. [24]. Pour $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$, aucune étude n'est disponible dans la littérature.

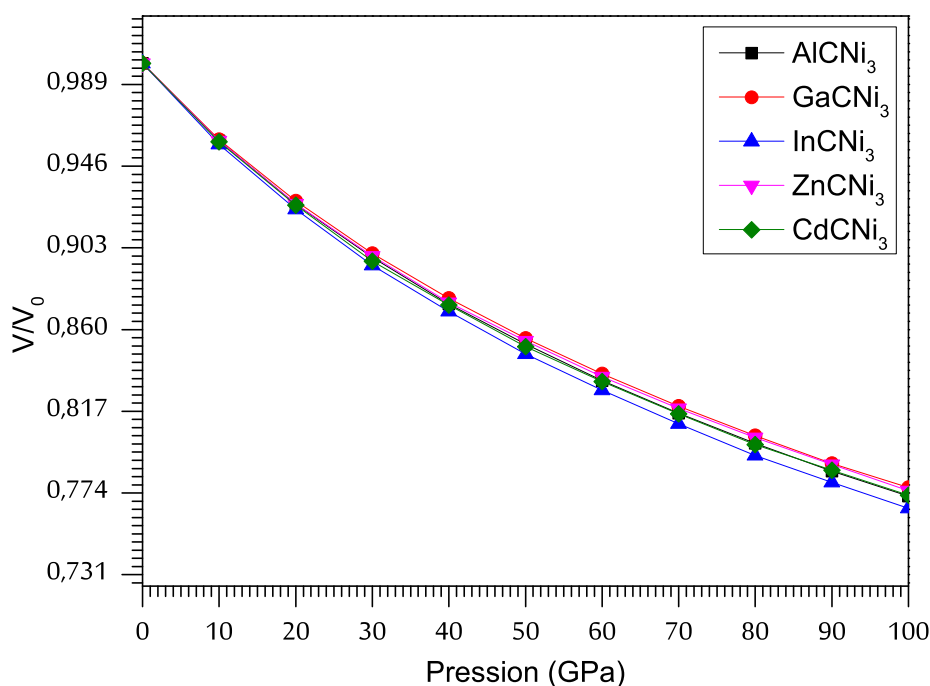


FIG. 3.4 – Variation du volume relatif V/V_0 en fonction de la pression P .

TAB. 3.5 – Volume relatif V/V_0 à $P = 100$ GPa et pression limite pour la stabilité mécanique.

Matériau		$AlCNi_3$	$GaCNi_3$	$InCNi_3$	$ZnCNi_3$	$CdCNi_3$
V/V_0 (%)	Présent travail	77.2	77.6	76.5	77.5	77.2
	Autres calculs				76.2 ^a	75.8 ^a
Pression limite pour la stabilité mécanique (GPa)	Présent travail	132.9	118.8	185.9	101.8	174.6
	Autres calculs				98.1 ^a	196.5 ^a

^aRéf. [24]

La figure 3.5 montre les variations du paramètre de réseau en fonction de la température, pour $P = 0$, $P = 50$ GPa et $P = 90$ GPa. A une pression donnée, le paramètre de réseau augmente avec la température. On remarque que plus la pression diminue, plus l'augmentation est sensible.

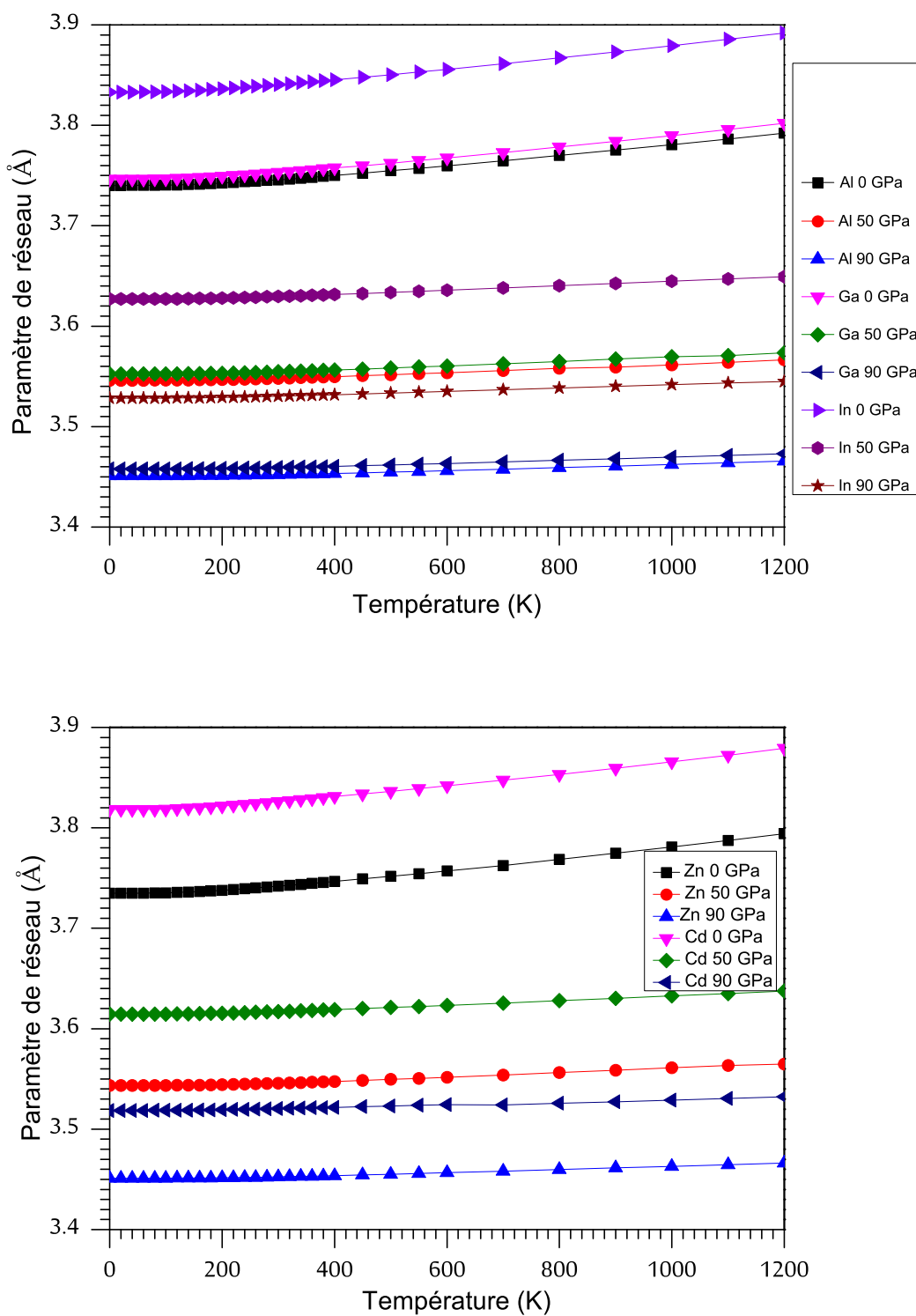


FIG. 3.5 – Variation du paramètre de réseau en fonction de la température, pour $P = 0, 50$ et 90 GPa.

Dans la figure 3.6, nous présentons les variations du paramètre de réseau en fonction de la pression, pour $T = 0$, $T = 300$ K, $T = 900$ K et $T = 1200$ K. Le paramètre de maille diminue lorsque la pression augmente.

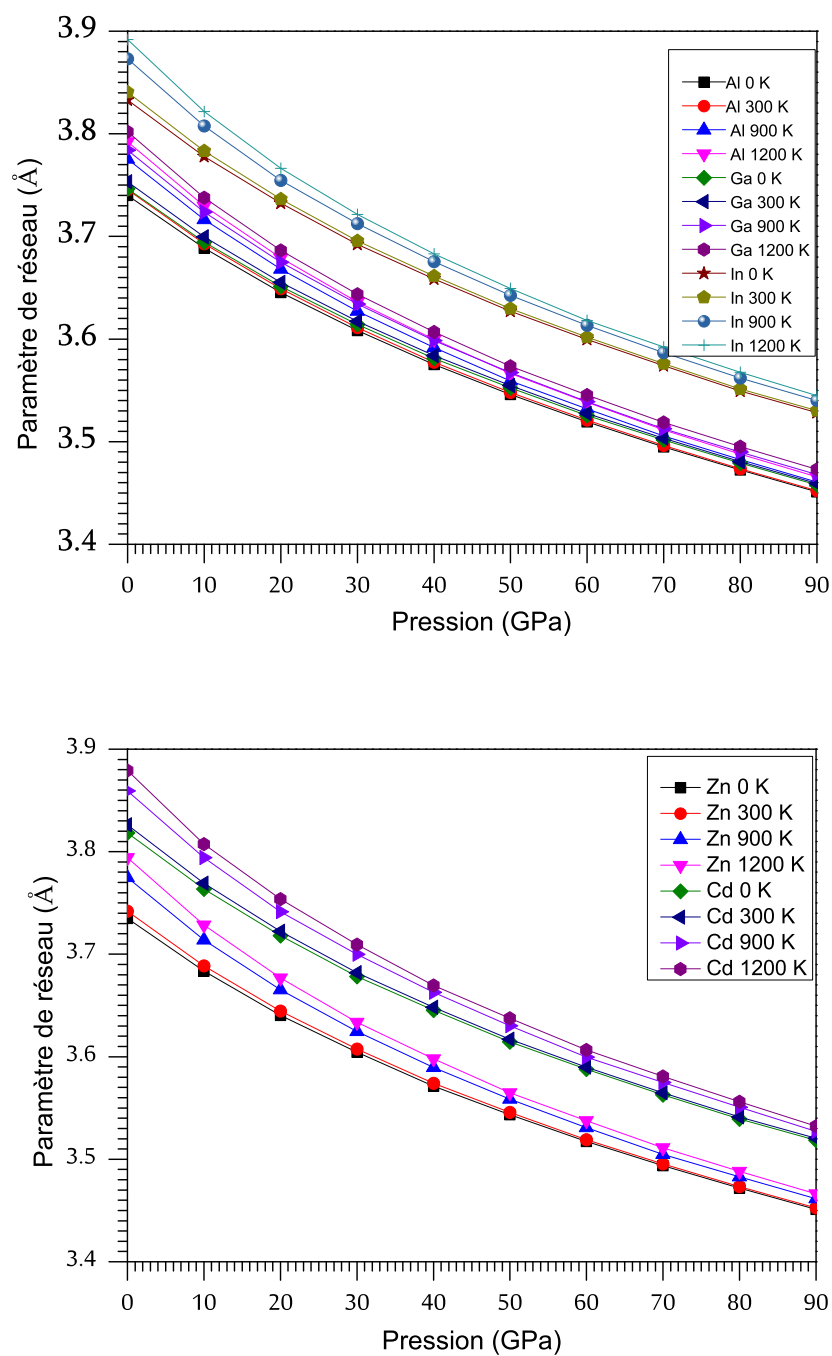
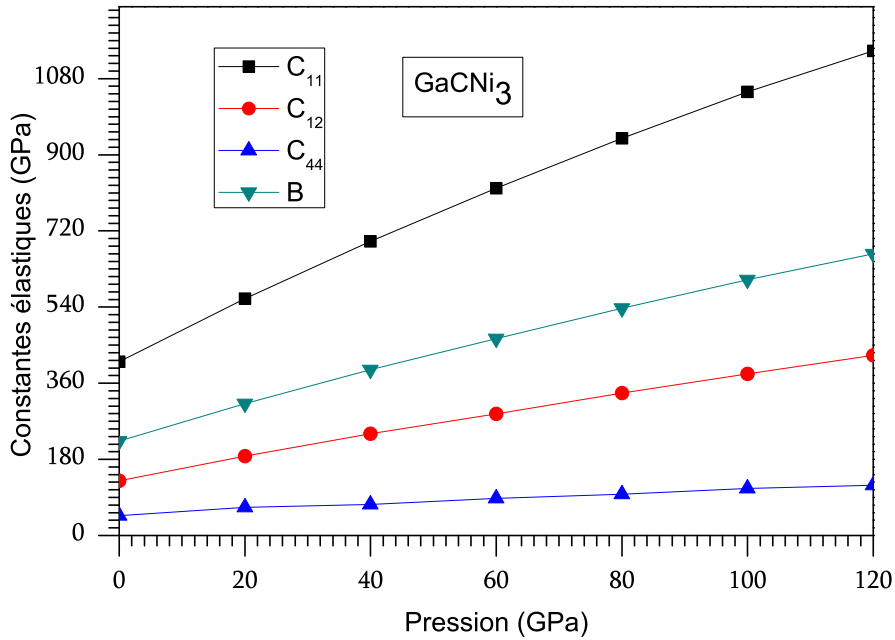
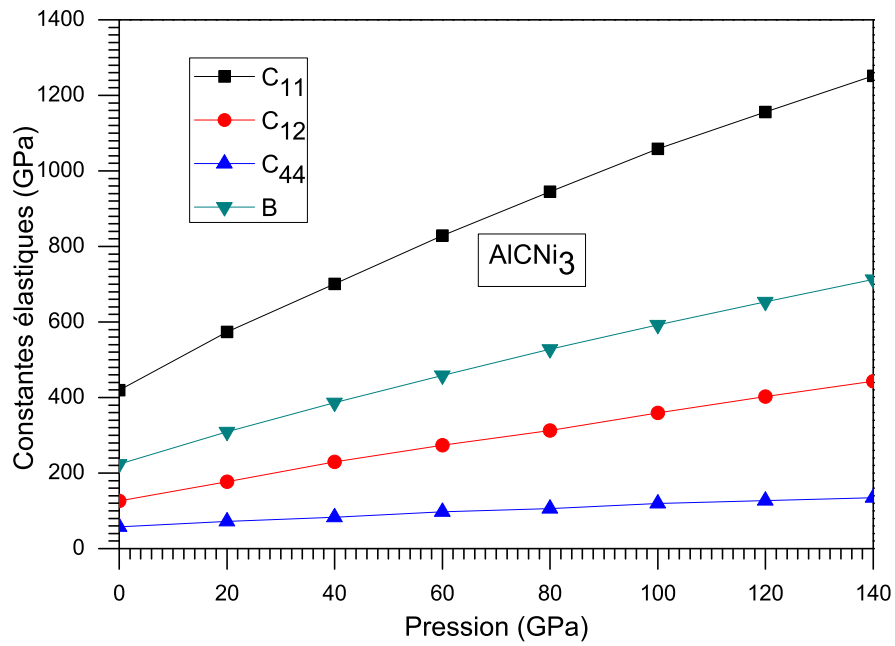
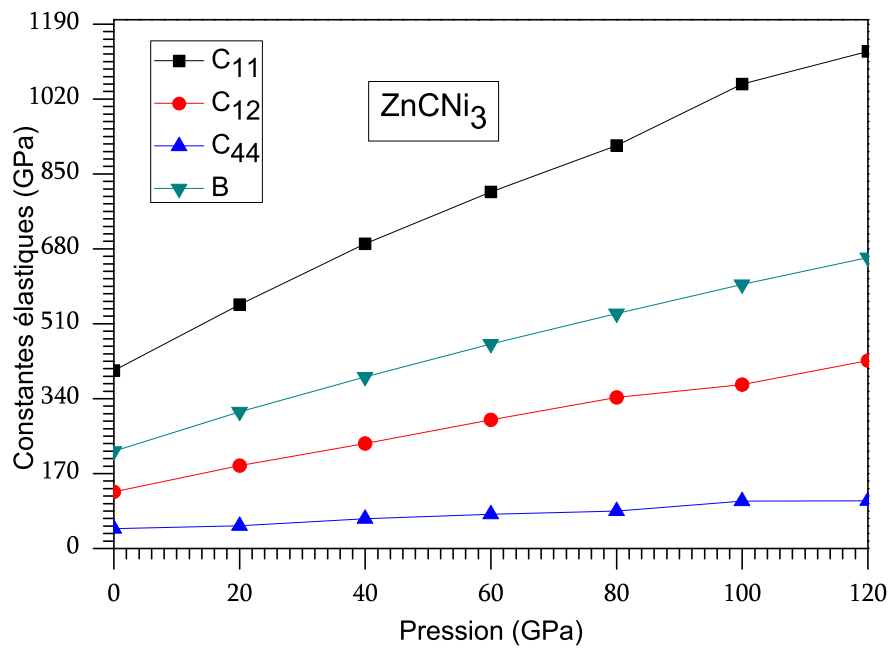
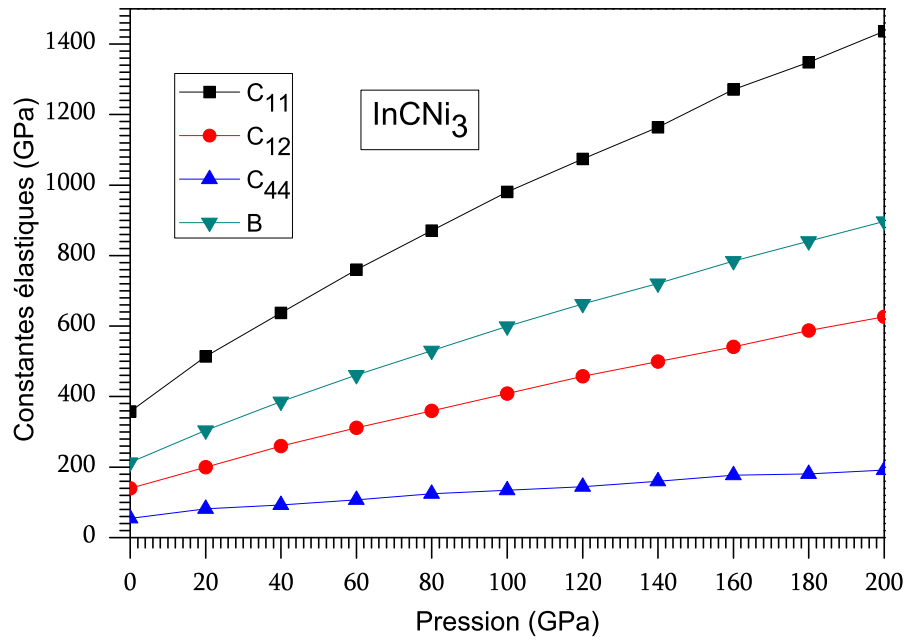


FIG. 3.6 – Variation du paramètre de réseau en fonction de la pression, pour $T = 0$, 300, 900 et 1200K.

3.2.3.2 Effets de la pression et de la température sur les constantes élastiques et le module de compressibilité

Nous montrons dans la figure 3.7 les variations des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et du module de compressibilité (B) en fonction de la pression. Nous remarquons que C_{11} , C_{12} et C_{44} et B augmentent presque linéairement avec la pression. C_{11} est le paramètre qui augmente le plus fortement avec la pression alors que C_{44} est celui qui croît le plus faiblement avec la pression. Nos courbes sont en parfait accord avec celles données par Duan et coll. [24] pour ZnCNi_3 et CdCNi_3 . A notre connaissance, aucune étude concernant AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 n'est disponible dans la littérature.





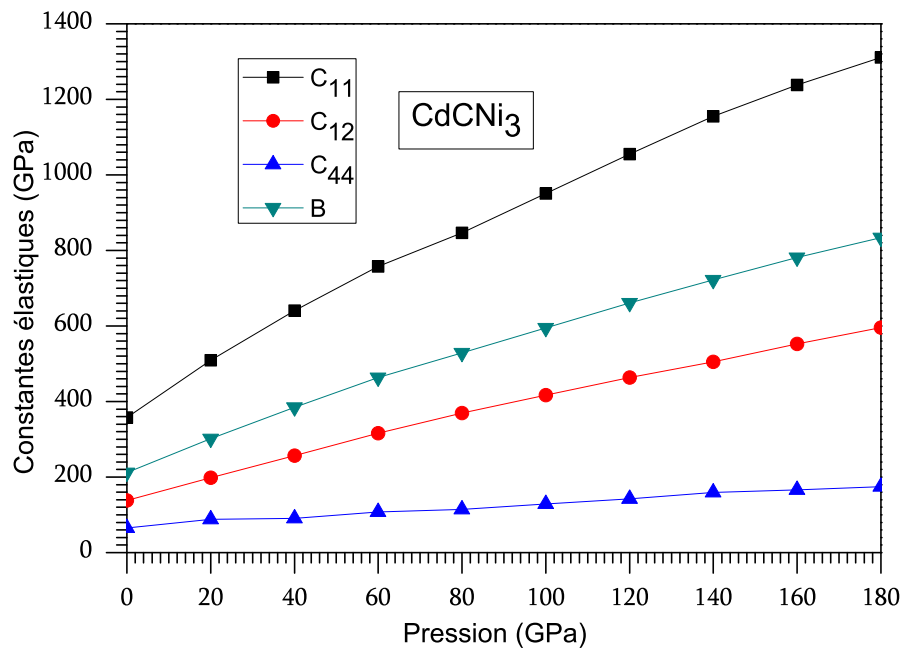


FIG. 3.7 – Variation des constantes élastiques en fonction de la pression.

Nous présentons dans la figure 3.8 les variations du module de compressibilité B en fonction de la température, pour $P = 0, 50$ et 90 GPa. A une pression donnée, B est presque constant entre 0 et 100 K. Au-delà de 100 K, B décroît lorsque la température augmente. Pour $T > 300$ K, la variation de B en fonction de T est quasi linéaire.

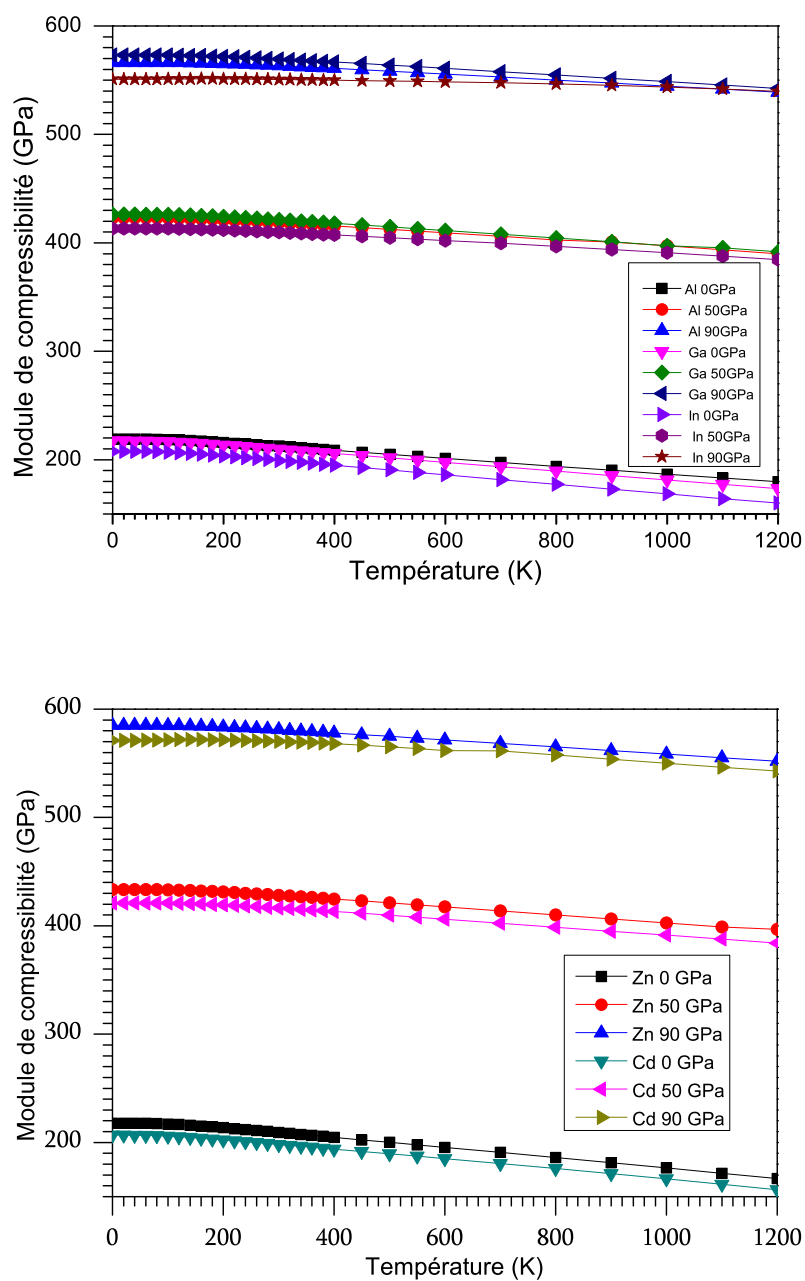


FIG. 3.8 – Variation du module de compressibilité en fonction de la température, à $P = 0, 50$ et 90 GPa.

La figure 3.9 montre les variations du module de compressibilité B en fonction de la pression, à $T = 0, 300, 900$ et 1200 K. A une température donnée, B augmente quasi linéairement avec la pression.

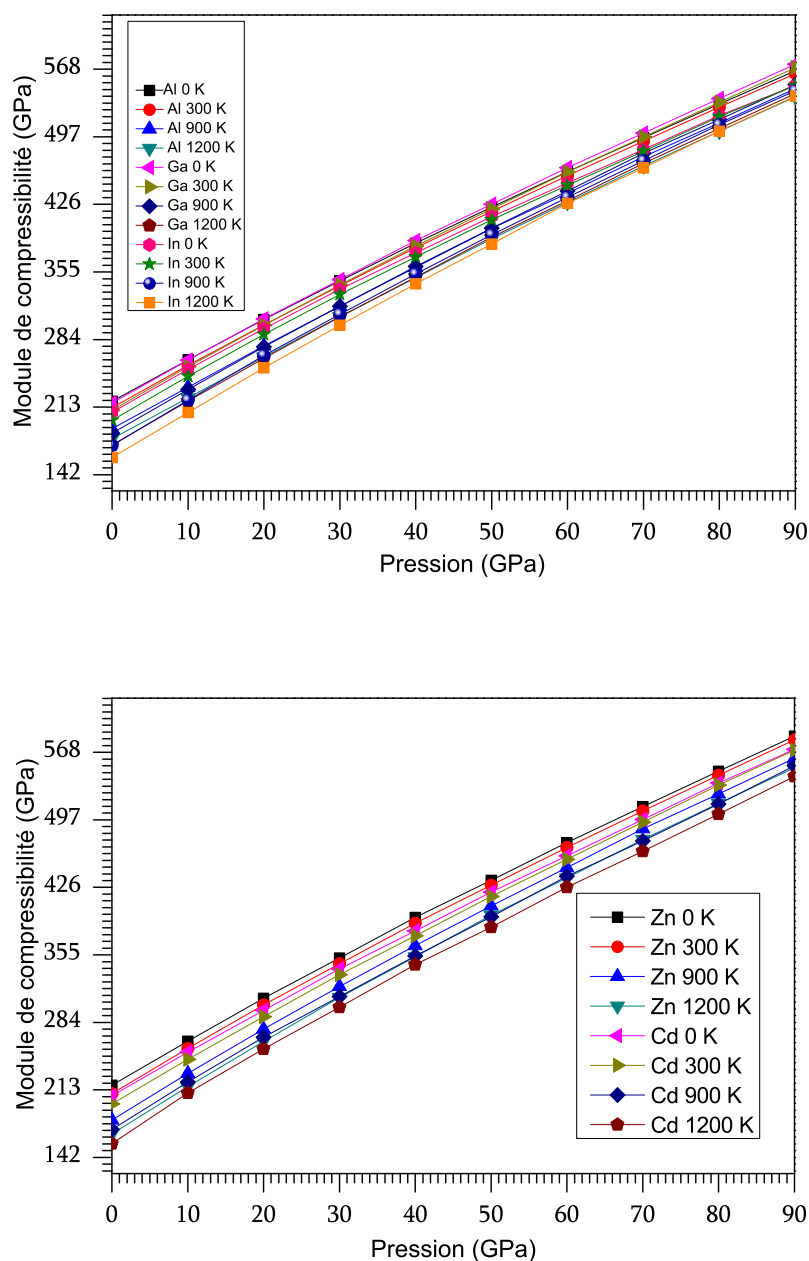


FIG. 3.9 – Variation du module de compressibilité en fonction de la pression, à $T = 0, 300, 900$ et 1200 K.

3.2.3.3 Effets de la pression sur la stabilité mécanique

Pour chaque matériau, au-delà d'une certaine pression appliquée, la stabilité mécanique de la structure cubique n'est plus vérifiée. Rappelons que la stabilité mécanique sous l'effet d'une pression isotrope satisfait les conditions suivantes [30] :

$$\tilde{C}_{44} > 0; \quad \tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|; \quad \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0 \quad (3.23)$$

avec

$$\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P_{\alpha} (\alpha = 1,4); \quad \tilde{C}_{12} = C_{12} + P \quad (3.24)$$

C_{44} est la constante élastique la moins sensible à l'augmentation de la pression ; c'est donc la condition $\tilde{C}_{44} > 0$ qui détermine la stabilité mécanique sous l'effet de la pression. Nous présentons dans la figure 3.10 la variation de \tilde{C}_{44} en fonction de la pression. La figure 3.10 montre que les anti-pérovskites cubiques AlCNi_3 , GaCNi_3 , InCNi_3 , ZnCNi_3 et CdCNi_3 ne sont plus mécaniquement stables pour des pressions supérieures à 132.9, 118.8, 185.9, 101.8 et 174.6 GPa respectivement (tableau 3.5). Duan et coll. [24] ont obtenu 98.1 et 196.5 GPa pour ZnCNi_3 et CdCNi_3 respectivement. Si l'accord est bon dans le cas de ZnCNi_3 , d'autres calculs s'avèrent nécessaires pour CdCNi_3 . A notre connaissance, aucune étude concernant la stabilité mécanique sous l'effet de la pression pour AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 n'est disponible dans la littérature.

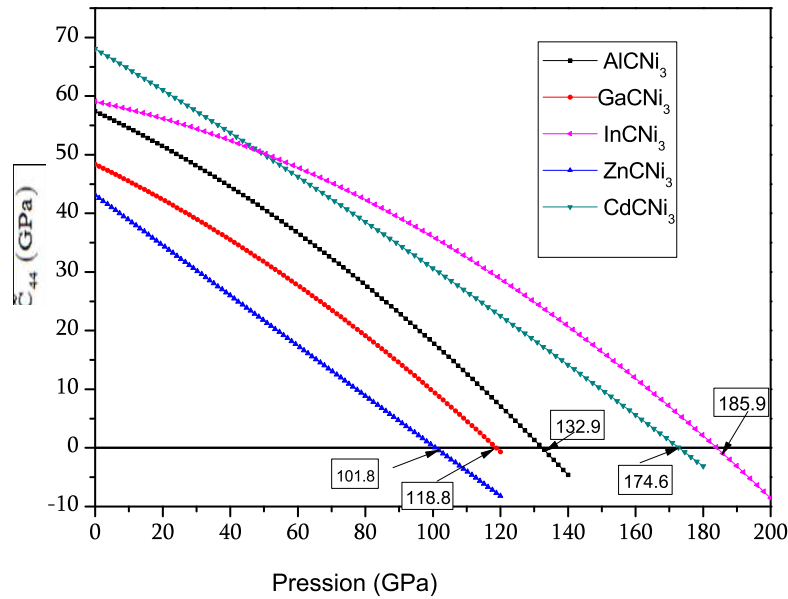


FIG. 3.10 – Variation \tilde{C}_{44} en fonction de la pression.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864 ; W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k : An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [3] G.I. Csonka, J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H.T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O.A. Vydrov, and J.G. Ángyán, Phys. Rev. B **79** (2009) 157107 ; P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **79** (2009) 085104 ; Y. Zhao and D.G. Truhlar, J. Chem. Phys **128** (2008) 184109.
- [4] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406 ; J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 039902.
- [5] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566 ; J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [7] S. Narasimhan and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **65** (2002) 064302.
- [8] F. Birch, Phys. Rev. **71** (1947) 809 ; F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1944) 244.
- [9] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, Phys. Rev. B **74** (2006) 224416.
- [10] A.F. Dong, G.C. Che, W.W. Huang, S.L. Jia, H. Chen, and Z.X. Zhao, Physica C **422** (2005) 65.
- [11] M. Uehara, T. Amano, S. Takano, T. Kori, T. Yamazaki, and Y. Kimishima, Physica C **440** (2006) 6.
- [12] M. Uehara, T. Yamazaki, T. Kori, T. Kashida, Y. Kimishima, and I. Hase, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 034714.
- [13] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, Phys. Rev. B **73** (2006) 245106.
- [14] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, Solid State Commun. **141** (2007) 336.
- [15] M.S. Park, J.S. Giim, S.H. Park, Y.W. Lee, and E.J. Choi, Supercond. Sci. Technol.

- 17** (2004) 274.
- [16] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Sect. A **65** (1952) 349.
- [17] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [18] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 909.
- [19] G. Gökoglu, J. Phys. Chem. Solids **69** (2008) 2924 ; P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, Physica B **293** (2001) 199.
- [20] S.Q. Wu, Z.F. Hou, and Z.Z. Zhu, Physica B **403** (2008) 4232.
- [21] F. Boutaïba, A. Zaoui, and M. Ferhat, Physica B **406** (2011) 265.
- [22] C.M.I. Okoye, Solid State Commun. **136** (2005) 605.
- [23] C.M.I. Okoye, Physica B **405** (2010) 1562.
- [24] M.Y. Duan, J.J. Tan, G.F. Ji, X.-R. Chen, and J. Zhu, Acta Phys. Pol. A **118** (2010) 652.
- [25] S. Kurth, J.P. Perdew, and P. Blaha, Int. J. Quantum Chem. **75** (1999) 889 ; F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **75** (2007) 115131.
- [26] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [27] R. Jeanloz, Phys. Rev. B **38** (1988) 805.
- [28] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, Phys. Rev. B **77** (2008) 104101.
- [29] J. Haines, J.M. Léger, and G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. **31** (2001) 1.
- [30] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. **8** (1992) 345.
- [31] R.E. Newnham, Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, 2004.
- [32] S.F. Pugh, Philos. Mag. **45** (1954) 823.
- [33] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, and S.A. Bokuta, in ; Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, ed. I.N. Frantsevich, Naukova Dumka, Kiev, 1983.

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Dans le présent chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs des propriétés électroniques des anti-pérovskites $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$). A notre connaissance, aucune étude expérimentale de la distribution des états électroniques des anti-pérovskites $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$) n'est disponible dans la littérature. L'objectif de notre étude des propriétés électroniques est d'obtenir des informations sur la structure de bandes, la densité d'états et la densité de charge en utilisant, pour la première fois, l'approximation GGA-PBEsol pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation.

4.1 Détails de calcul

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW). De notre étude des propriétés structurales des composés $A^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$ (cf. ch. 3), nous avons conclu que les valeurs expérimentales de a_0 pour les composés parfaitement stœchiométriques devraient être proches de nos valeurs calculées avec l'approximation GGA-PBEsol. Aussi, nous avons utilisé l'approximation GGA-PBEsol pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation lors du calcul des propriétés électroniques. Pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, nous avons utilisé une grille de Monkhorst-Pack $15 \times 15 \times 15$ contenant 120 points k , correspondant à 4000 points k dans la zone de Brillouin. Les autres détails de calcul sont présentés dans le chapitre précédent.

4.2 Résultats et discussion

Les structures de bandes des matériaux ACNi_3 ($A = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$), calculées le long des directions de haute symétrie $\text{R-}\Gamma\text{-X-M-}\Gamma$ de la zone de Brillouin du réseau cubique simple, sont présentées dans la figure 4.1. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont rapportées dans la figure 4.2. L'origine de l'échelle des énergies pour les courbes de structures de bandes et de densités d'états est le niveau de Fermi. Les courbes de densité de charge dans le plan $(1\ 1\ 0)$ sont présentées sur la figure 4.3. Dans

la figure 4.4, nous comparons les densités d'états totales des cinq matériaux étudiés, entre -4 eV et 4 eV.

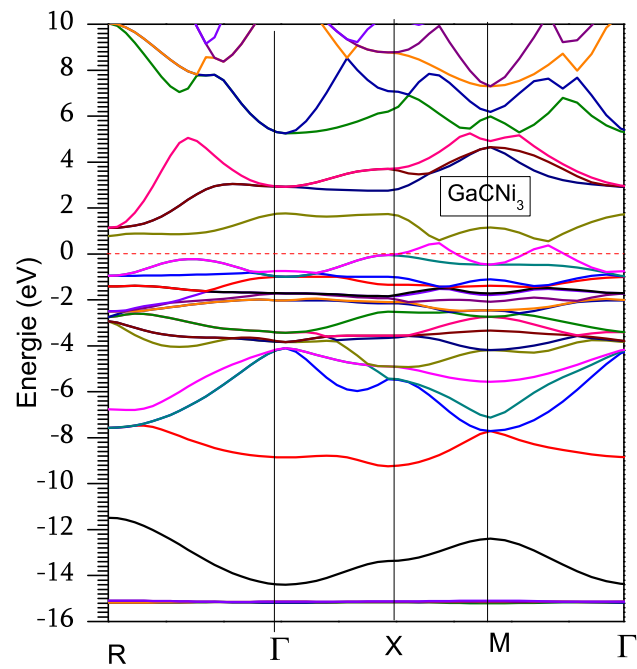
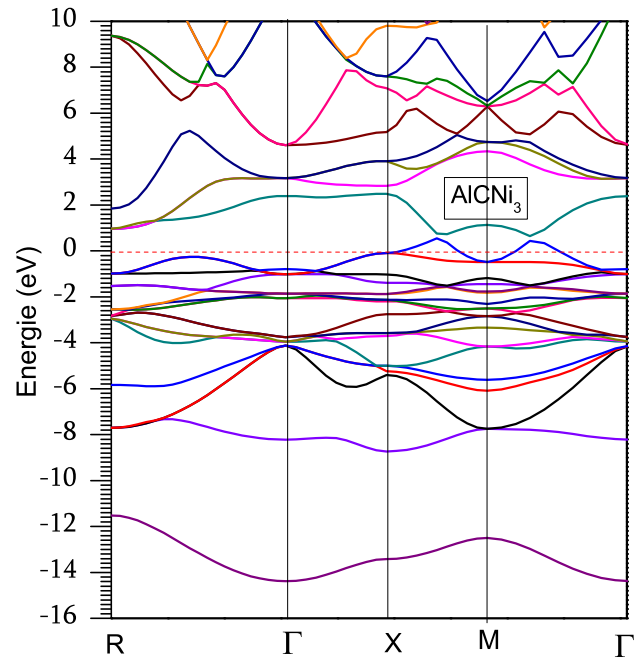
Nous avons également calculé la constante de Sommerfeld (γ) et la susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ) en utilisant le modèle de l'électron libre. γ and χ s'expriment comme suit :

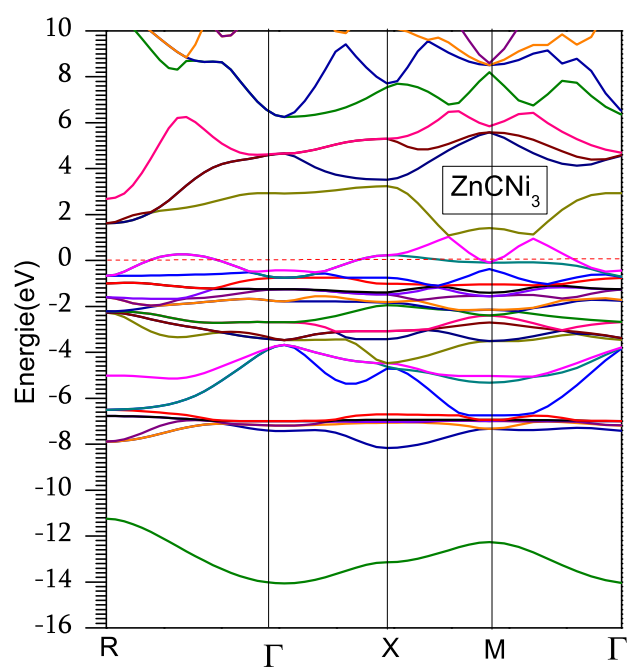
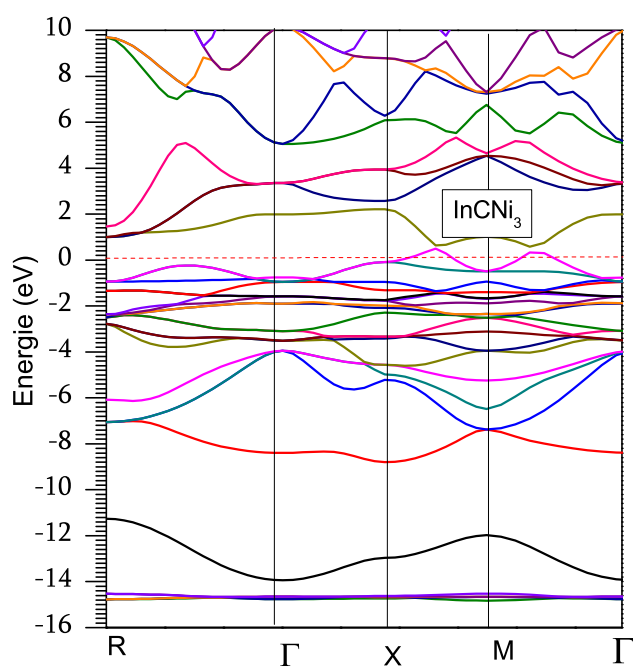
$$\gamma = \left(\frac{\pi^2}{3} \right) N(E_F) k_B^2 \quad (4.1)$$

$$\chi = \mu_B^2 N(E_F) \quad (4.2)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états totale au niveau de Fermi. Nous avons reporté dans le tableau 4.1, pour chaque matériau étudié, nos valeurs calculées des densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ainsi que celles de la constante de Sommerfeld et de la susceptibilité paramagnétique de Pauli, comparées aux résultats d'autres auteurs [1-5].

Afin de présenter au lecteur les informations appropriées et exhaustives concernant chacun des matériaux étudiés, quitte à répéter parfois les mêmes phrases, nous avons préféré présenter et discuter nos résultats matériau après matériau.





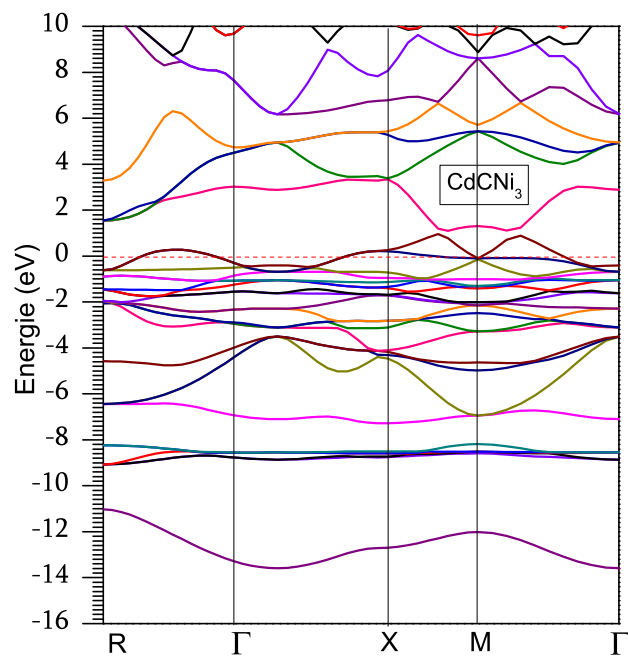
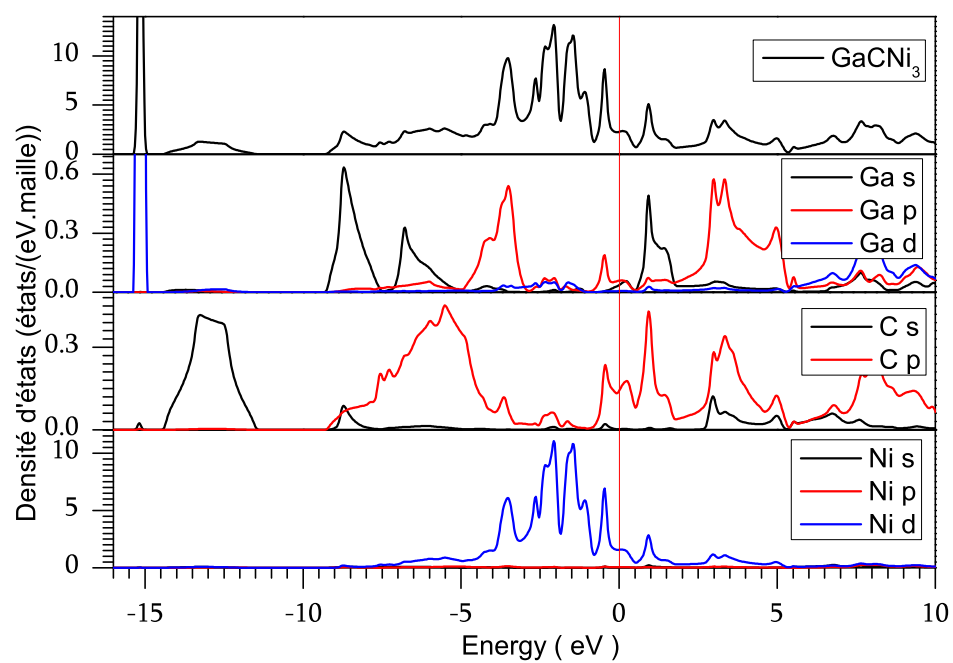
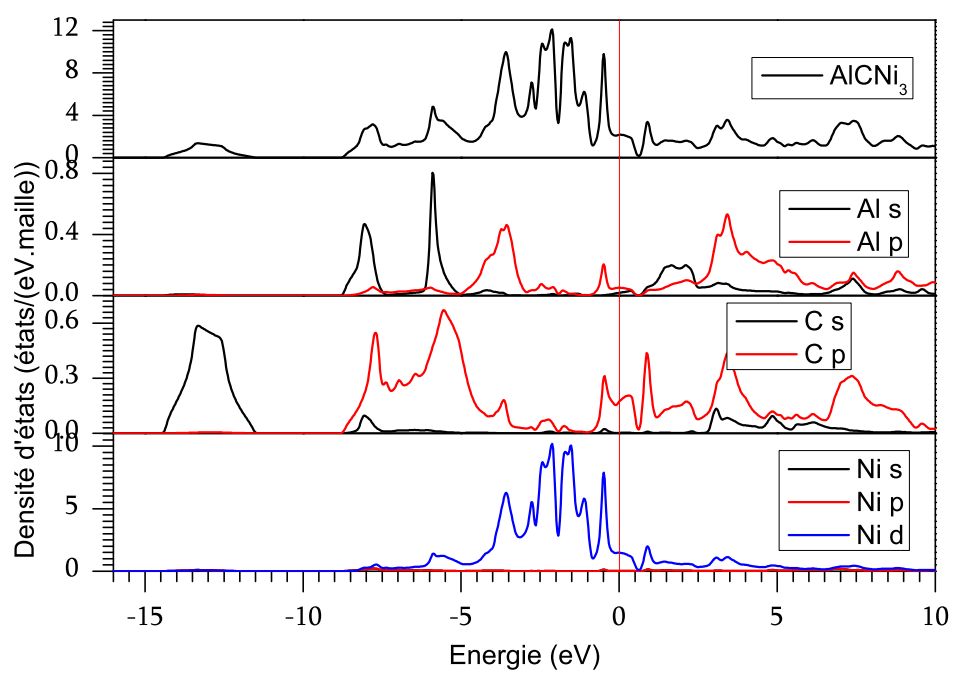
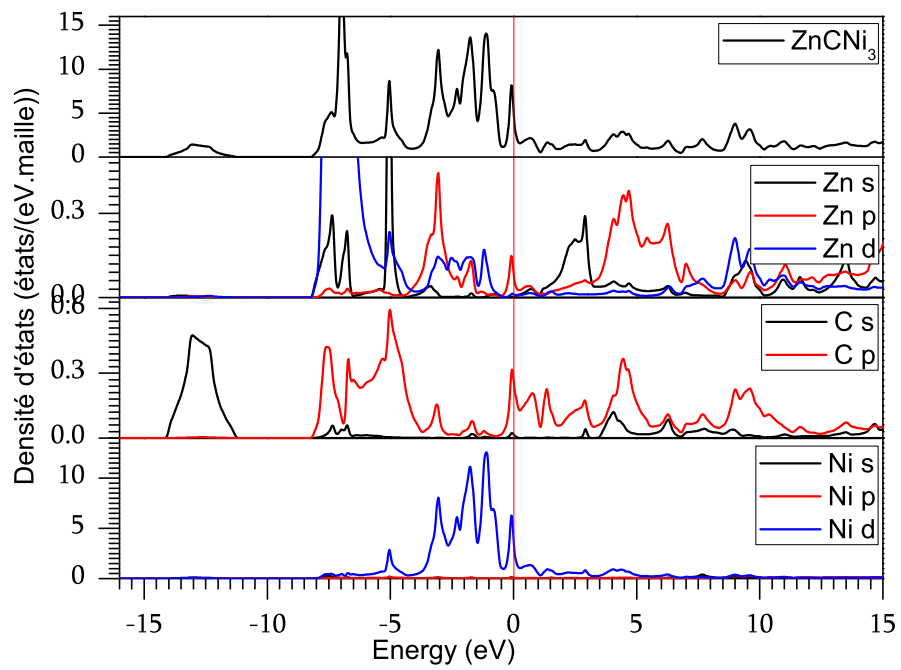
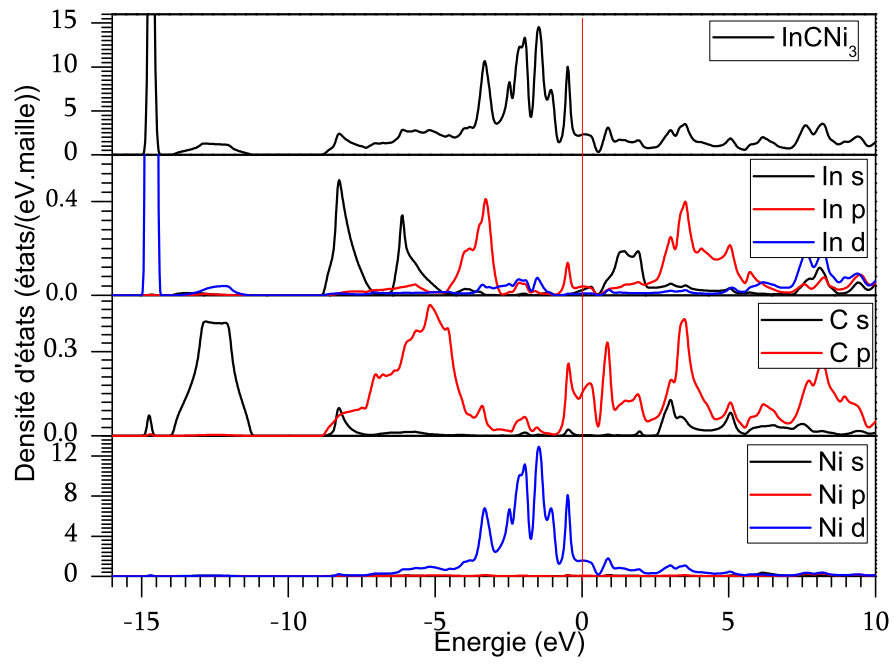


FIG. 4.1 – Structure de bandes des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Zn, Cd}$), le long des directions de haute symétrie $R-\Gamma-X-M-\Gamma$.





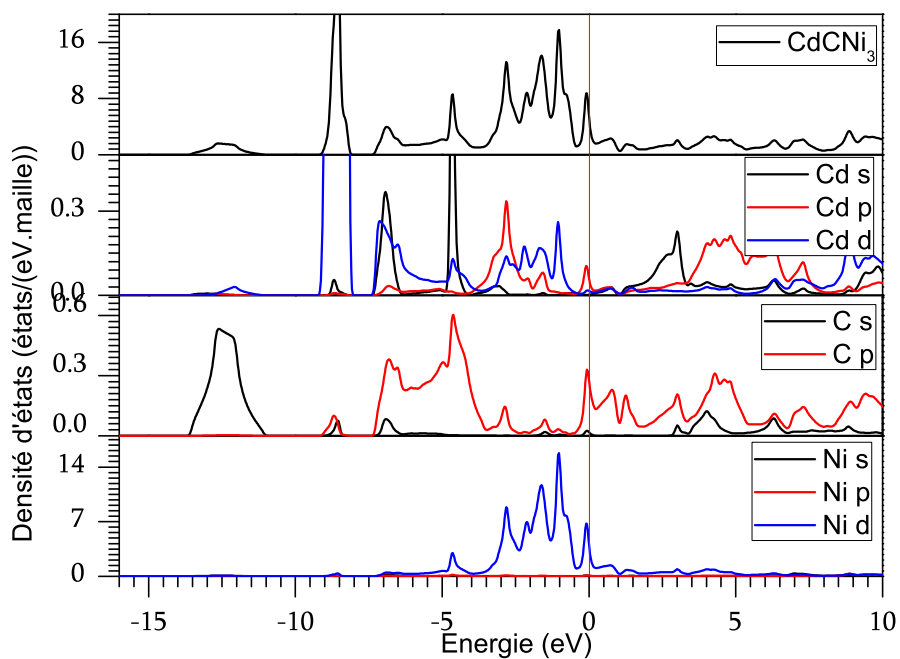
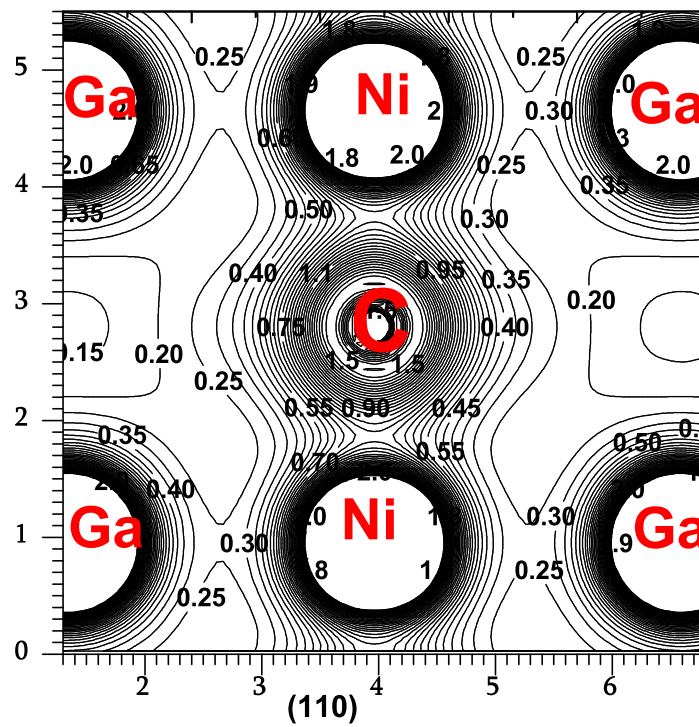
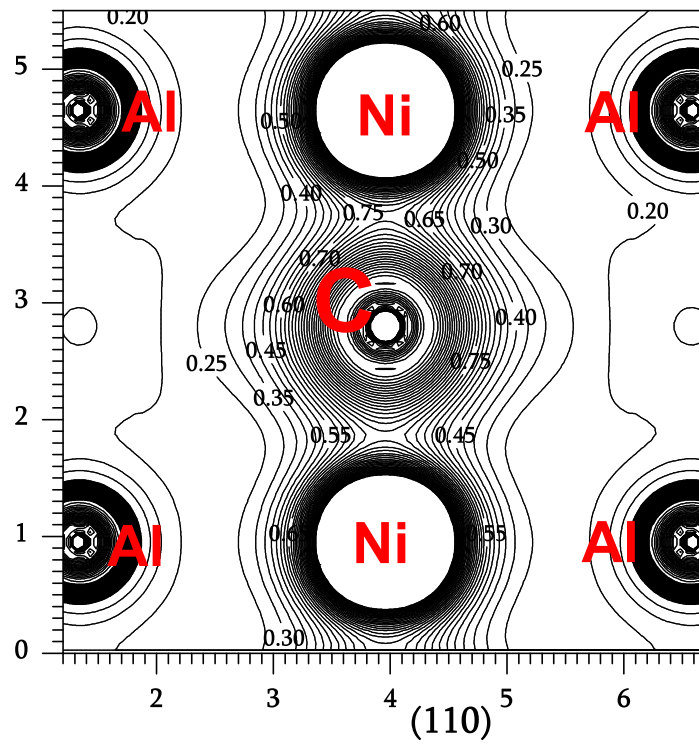
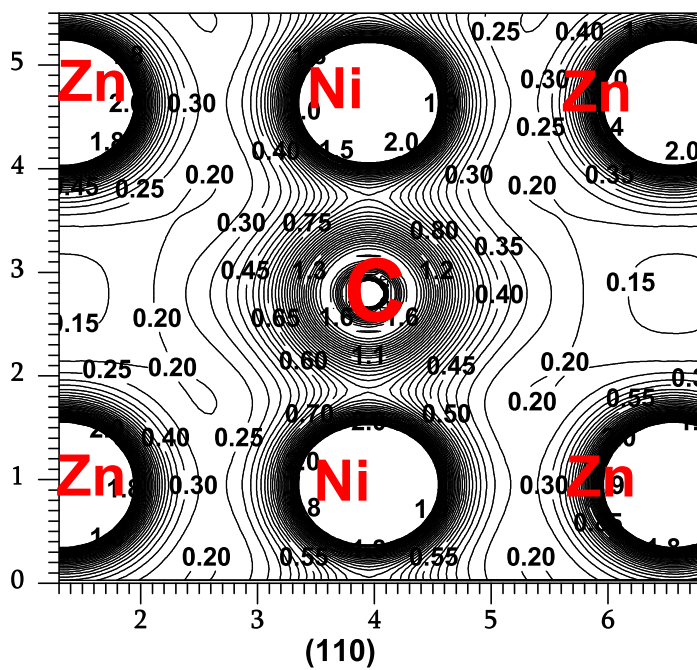
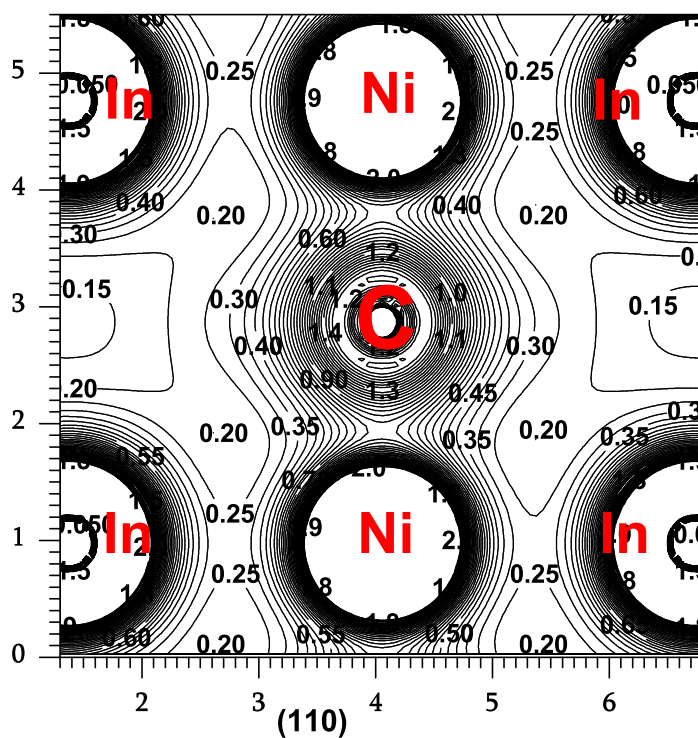


FIG. 4.2 – Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés A^{III}CNi₃ (A = Al, Ga, In) et A^{II}CNi₃ (A = Zn, Cd).





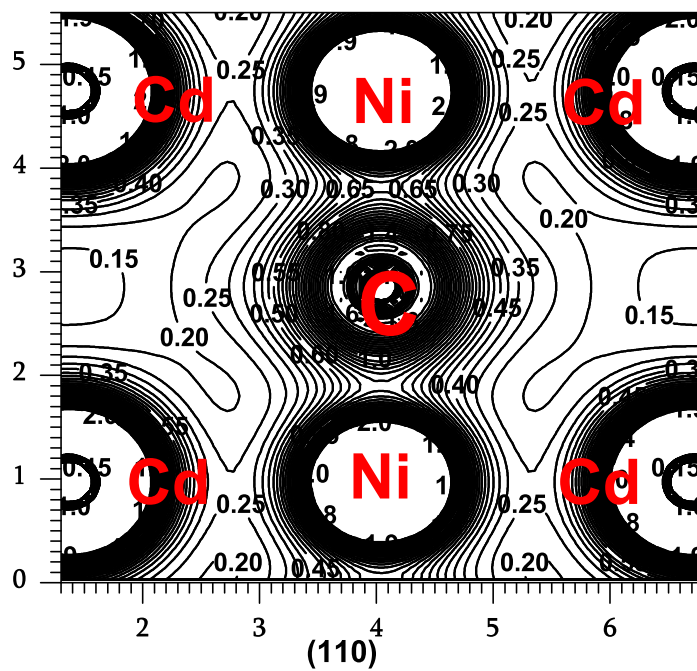


FIG. 4.3 – Courbes de la densité de charge dans le plan (1 1 0) des composés $A^{III}CNi_3$ ($A = Al, Ga, In$) et $A^{II}CNi_3$ ($A = Zn, Cd$).

TAB. 4.1 – Densités d'états partielles, locales et totales au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états.eV⁻¹ par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en mJ/(mol.K²)) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10⁻⁴ emu/mol) pour les composés A^{III}CNi₃ (A = Al, Ga, In) et A^{II}CNi₃ (A = Zn, Cd), à $T = 0$ et $P = 0$.

	A ^{III} CNi ₃			A ^{II} CNi ₃	
	AlCNi ₃	GaCNi ₃	InCNi ₃	ZnCNi ₃	CdCNi ₃
$N(E_F)$ (A s)	0.018	0.036	0.022 0.029 ^b	0.004 0.058 ^d	0.002 0.001 ^d
$N(E_F)$ (A p)	0.052	0.059	0.038 0.040 ^b	0.077 0.058 ^d	0.054 0.030 ^d
$N(E_F)$ (A d)		0.006	0.008 0.008 ^b	0.012 0.009 ^d	0.015 0.013 ^d
$N(E_F)$ (C 2s)	0.002	0.002	0.002 0.003 ^b	0.015 0.019 ^d	0.016 0.018 ^d
$N(E_F)$ (C 2p)	0.172	0.142	0.153 0.207 ^b	0.254 0.323 ^d	0.262 0.331 ^d
$N(E_F)$ (Ni 4s)	0.024	0.027	0.027 0.033 ^b	0.068 0.057 ^d	0.070 0.057 ^d
$N(E_F)$ (Ni 4p)	0.054	0.051	0.054 0.056 ^b	0.091 0.087 ^d	0.085 0.078 ^d
$N(E_F)$ (Ni 3d)	1.484	1.579	1.575 1.848 ^b	3.464 3.141 ^d	3.665 3.258 ^d
$N(E_F)$ (A)	0.070	0.101	0.068 0.14 ^c	0.094	0.071 0.12 ^e
$N(E_F)$ (C)	0.174	0.144	0.155 0.19 ^c	0.271	0.278 0.31 ^e
$N(E_F)$ (Ni)	1.562 1.46 ^a	1.657 1.26 ^a	1.656 1.86 ^c	3.627 3.285 ^d	3.820 3.52 ^e
$N(E_F)$ (total)	2.160 2.08 ^a	2.285 1.82 ^a	2.303 2.4 ^c	4.704 4.341 ^d	4.956 4.504 ^d
γ	5.088 4.9 ^a	5.383 4.3 ^a	5.425 6.38 ^b	11.080 10.23 ^d	11.675 10.62 ^d
χ	0.699 0.67 ^a	0.739 0.59 ^a	0.746 0.88 ^b	1.523 1.40 ^d	1.604 1.46 ^d

^aRéf. [1]^bRéf. [2]^cRéf. [3]^dRéf. [4]^eRéf. [5]

4.2.1 AlCNi₃

La structure de bandes (fig.4.1) et la densité d'états (fig. 4.2) de AlCNi₃ montrent un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce recouvrement, dû aux états Ni 3d croisant le niveau de Fermi suivant les directions X-M et M- Γ (fig. 4.1), indique la nature métallique de AlCNi₃. Ce résultat est en accord avec les mesures

de résistivité de Tong et coll. [6] et de Dong et coll. [7]. La densité d'états au niveau de Fermi est due principalement aux états Ni $3d$ (68.7 %), avec une faible contribution des états C $2p$ (8.0 %), Ni $4p$ (2.5 %) et Al $3p$ (2.4 %) (cf. fig. 4.2 et tab. 4.1). On observe, au-dessous du niveau de Fermi, à -0.50 eV en M, une bande d'énergie quasi-plate le long de X-M et M- Γ (fig. 4.1). Cette bande correspond au pic étroit de densité d'états (singularité de van Hove) situé à -0.47 eV (fig. 4.2).

La bande de valence supérieure a une largeur d'environ 8.74 eV. Elle est due essentiellement aux états Ni $3d$, faiblement mélangés aux états C $2p$. Le pic de densité d'états près du niveau de Fermi, à -0.47 eV, résulte principalement des états Ni $3d$, avec une très faible contribution des états C $2p$ et Al $3p$. Les pics observés à -1.52 eV et -2.12 eV correspondent essentiellement à des états Ni $3d$. Le pic situé à -3.56 eV résulte principalement des états Ni $3d$, faiblement mélangés à des états Al $3p$. Les états en bas de la bande de valence supérieure, entre -8.74 eV et -5.01 eV, sont un mélange d'états Ni $3d$, C $2p$, Al $3s$, Ni $4s$ et Ni $4p$ essentiellement.

La bande située entre -14.43 eV et -11.51 eV est due aux états semi-profonds C $2s$, faiblement mélangés aux états Ni $4s$, Ni $4p$ et Ni $3d$. Un pseudo-gap de largeur 2.77 eV sépare cette bande de la bande de valence supérieure.

La bande de conduction est montrée entre 0 et 10 eV. Les états entre le niveau de Fermi et ~ 2.6 eV résultent principalement des états Ni $3d$, faiblement mélangés à des états C $2p$ et Al $3s$. Les états entre ~ 2.6 eV et ~ 4.8 eV sont un mélange d'états Ni $3d$, C $2p$ et Al $3p$ essentiellement. Les états au-dessus de 4.8 eV sont dus principalement à des états Ni $3d$, Al $3p$, C $2p$, Ni $4s$ et Ni $4p$.

Nous notons la forte hybridation des états Ni $3d$ et C $2p$. Celle-ci renseigne sur le caractère covalent de la liaison C-Ni. Par ailleurs, l'extension de la distribution des états Ni $3d$, dans la bande de valence supérieure (cf. fig. 4.2), est révélatrice de la délocalisation de ces états et, donc, du caractère métallique de la liaison dans AlCNi_3 .

Les courbes de densité de charge de AlCNi_3 dans le plan (1 1 0) (fig. 4.3) montrent une accumulation de charge entre les atomes C et Ni. Celle-ci est révélatrice du caractère covalent de la liaison C-Ni, en accord avec nos conclusions ci-dessus. Nous observons un transfert de charge de Al vers Ni et une faible densité de charge entre les atomes Al et Ni proches voisins. Ceci indique que la liaison Al-Ni est ionique. Ainsi, on peut conclure que la liaison dans AlCNi_3 a un caractère mixte : métallique, covalente et ionique.

Nos courbes de la structure de bandes, de la densité d'états et de la densité de charge sont en bon accord avec celles obtenues par C.M.I. Okoye [8] en utilisant la GGA-PBE.

4.2.2 GaCNi_3

La structure de bandes (fig.4.1) et la densité d'états (fig. 2.2) de GaCNi_3 montrent un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce recouvrement, dû aux états Ni $3d$ croisant le niveau de Fermi suivant les directions X-M et M- Γ (fig. 4.1), indique la nature métallique de GaCNi_3 . Ce résultat est en accord avec les mesures de résistivité de Tong et coll. [9]. La densité d'états au niveau de Fermi est due principalement aux états Ni $3d$ (69.1 %), avec une faible contribution des états C $2p$ (6.2%), Ga $4p$ (2.6%) et Ni $4p$ (2.2 %) (cf. fig. 4.2 et tab. 4.1). On observe, au-dessous du niveau de Fermi, à -0.47 eV en M, une bande d'énergie quasi-plate le long de X-M et M- Γ (fig. 4.1). Cette bande correspond au pic étroit de densité d'états (singularité de van Hove) situé à -0.46 eV (fig. 4.2).

La bande de valence supérieure a une largeur d'environ 9.24 eV. Elle est due essentiellement aux états Ni $3d$, faiblement mélangés aux états C $2p$. Le pic de densité d'états près du niveau de Fermi, à -0.46 eV, résulte principalement des états Ni $3d$, très faiblement mélangés à des états C $2p$ et Ga $4p$. Les pics observés à -1.44 eV et -2.06 eV correspondent essentiellement à des états Ni $3d$. Le pic situé à -3.52 eV résulte principalement des états Ni $3d$, faiblement mélangés à des états Ga $4p$. Les états en bas de la bande de valence supérieure, entre -9.24 eV et -5.20 eV, sont essentiellement un mélange d'états Ni $3d$, C $2p$, Ga $4s$, Ni $4s$ et Ni $4p$.

La bande située entre -14.41 eV et -11.45 eV est due aux états semi-profonds C 2s, faiblement mélangés aux états Ni 4s, Ni 4p et Ni 3d. Un pseudo-gap de largeur 2.21 eV sépare cette bande de la bande de valence supérieure. Les bandes d'énergie quasi-plates observées dans la structure de bandes de GaCNi₃ (figure 4.1), autour de -15.16 eV en Γ , correspondent au pic étroit (0.45 eV de large) et intense (43.06 états.eV⁻¹ par unité de formule) dû aux états Ga 3d, apparaissant à la même énergie sur les courbes de densité d'états (fig.4.2).

La bande de conduction est montrée entre 0 et 10 eV. Les états entre le niveau de Fermi et ~ 1.8 eV résultent principalement des états Ni 3d, faiblement mélangés à des états Ga 4s et C 2p. Les états entre ~ 1.8 eV et ~ 5.7 eV sont essentiellement un mélange d'états Ni 3d, Ga 4p et C 2p. Les états au-dessus de ~ 5.7 eV sont dus principalement à des états Ni 3d, Ga 3d, C 2p, Ni 4s et Ni 4p.

Nous notons la forte hybridation des états Ni 3d et C 2p. Celle-ci renseigne sur le caractère covalent de la liaison C-Ni. Par ailleurs, l'extension de la distribution des états Ni 3d, dans la bande de valence supérieure (cf. fig. 4.2), est révélatrice de la délocalisation de ces états et, donc, du caractère métallique de la liaison dans GaCNi₃.

Les courbes de densité de charge de GaCNi₃ dans le plan (1 1 0) (fig. 4.3) montrent une accumulation de charge entre les atomes C et Ni. Celle-ci est révélatrice du caractère covalent de la liaison C-Ni, en accord avec nos conclusions ci-dessus. Nous observons un transfert de charge de Ga vers Ni et une faible densité de charge entre les atomes Ga et Ni proches voisins. Ceci indique que la liaison Ga Ni est ionique. Ainsi, on peut conclure que la liaison dans GaCNi₃ a un caractère mixte : métallique, covalente et ionique.

Nos courbes de la structure de bandes et de la densité d'états sont en bon accord avec celles obtenues par Zhong et coll. [10] en utilisant la GGA-PBE.

4.2.3 InCNi₃

La structure de bandes (fig.4.1) et la densité d'états (fig. 4.2) de InCNi₃ montrent un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce recouvrement, dû

aux états Ni 3*d* croisant le niveau de Fermi suivant les directions X-M et M- Γ (fig. 4.1), indique la nature métallique de InCNi₃. Ce résultat est en accord avec les mesures de résistivité de Tong et coll. [11]. La densité d'états au niveau de Fermi est due principalement aux états Ni 3*d* (68.4 %), avec une faible contribution des états C 2*p* (6.6 %), Ni 4*p* (2.3 %) et In 5*p* (1.7 %) (cf. fig. 4.2 et tab. 4.1).

On observe, au-dessous du niveau de Fermi, à -0.49 eV en M, une bande d'énergie quasi-plate le long de X-M et M- Γ (fig. 4.1). Cette bande correspond au pic étroit de densité d'états (singularité de van Hove) situé à -0.47 eV (fig. 4.2).

La bande de valence supérieure a une largeur d'environ 8.78 eV. Elle est due essentiellement aux états Ni 3*d*, faiblement mélangés aux états C 2*p*. Le pic de densité d'états près du niveau de Fermi, à -0.47 eV, résulte principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états C 2*p* et In 5*p*. Les pics observés à -1.46 eV et -2.00 eV correspondent essentiellement à des états Ni 3*d*. Le pic situé à -3.31 eV résulte principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états In 5*p*. Les états en bas de la bande de valence supérieure, entre -8.78 eV et -4.70 eV, sont essentiellement un mélange d'états Ni 3*d*, C 2*p*, In 5*s*, Ni 4*s* et Ni 4*p*.

La bande située entre -13.97 eV et -11.24 eV est due aux états semi-profonds C 2*s*, faiblement mélangés aux états Ni 4*s*, Ni 4*p* et Ni 3*d*. Un pseudo-gap de largeur 2.46 eV sépare cette bande de la bande de valence supérieure.

Les bandes d'énergie quasi-plates observées autour de -14.70 eV en Γ dans la structure de bandes de InCNi₃ (fig. 4.1) correspondent au pic étroit (0.62 eV de large) et intense (62.21 états/eV), dû aux états In 4*d*, apparaissant à -14.66 eV sur les courbes de densité d'états (fig. 4.2).

Les états de conduction sont montrés entre 0 et 10 eV. Les états entre le niveau de Fermi et ~ 2.2 eV résultent principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états In 5*s* et C 2*p*. Les états entre ~ 2.2 eV et ~ 6.1 eV sont essentiellement un mélange

d'états Ni 3*d*, In 5*p* et C 2*p*. Les états au-dessus de ~ 6.1 eV sont dus principalement à des états Ni 3*d*, In 4*d*, C 2*p*, Ni 4*s* et Ni 4*p*.

Nous notons la forte hybridation des états Ni 3*d* et C 2*p*. Celle-ci renseigne sur le caractère covalent de la liaison C-Ni. Par ailleurs, l'extension de la distribution des états Ni 3*d*, dans la bande de valence supérieure (cf. fig. 4.2), est révélatrice de la délocalisation de ces états et, donc, du caractère métallique de la liaison dans InCNi₃.

Les courbes de densité de charge de InCNi₃ dans le plan (1 1 0) (fig. 4.3) montrent une accumulation de charge entre les atomes C et Ni. Celle-ci est révélatrice du caractère covalent de la liaison C-Ni, en accord avec nos conclusions ci-dessus. Nous observons un transfert de charge de In vers Ni et une faible densité de charge entre les atomes In et Ni proches voisins. Ceci indique que la liaison In-Ni est ionique. Ainsi, on peut conclure que la liaison dans InCNi₃ a un caractère mixte : métallique, covalente et ionique.

Nos courbes de la structure de bandes, de densités d'états et de densité de charge sont en bon accord avec celles obtenues par Wu et coll. [3] en utilisant la méthode PAW (pseudo potentiel et onde augmentée (projector augmented wave)) et la version PW91 de l'approximation GGA [12].

4.2.4 ZnCNi₃

La structure de bandes (fig.4.1) et la densité d'états (fig. 4.2) de ZnCNi₃ montrent un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce recouvrement, dû aux états Ni 3*d* croisant le niveau de Fermi suivant les directions R- Γ , Γ -X, X-M et M- Γ (fig. 4.1), indique la nature métallique de ZnCNi₃. Ce résultat est en accord avec les mesures de résistivité de Park et coll. [13]. La densité d'états au niveau de Fermi est due principalement aux états Ni 3*d* (73.6 %), avec une faible contribution des états C 2*p* (5.4%), Ni 4*p* (1.9 %), Zn 4*p* (1.6 %) et Ni 4*s* (1.4 %) (cf. fig. 4.2 et tab. 4.1).

On observe, au-dessous du niveau de Fermi, à -0.10 eV en M, une bande d'énergie quasi-plate le long de X-M et M- Γ (fig. 4.1). Cette bande correspond au pic étroit de densité d'états (singularité de van Hove) situé à -0.07 eV (fig. 4.2).

La bande de valence supérieure est large de 8.19 eV. Elle est due essentiellement aux états Ni 3*d*, faiblement mélangés aux états C 2*p*. Le pic de densité d'états près du niveau de Fermi, à -0.07 eV, résulte principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états C 2*p* et Zn 4*p*. Les pics observés à -1.11 eV et -1.77 eV correspondent essentiellement à des états Ni 3*d*. Le pic situé à -3.08 eV résulte principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états Zn 4*p*. Le pic à -5.05 eV provient des états Ni 3*d*, mélangés à des états C 2*p* et Zn 4*s*. Le pic intense (26.52 états/eV) observé en bas de la bande de valence supérieure, à -6.97 eV, provient essentiellement des états Zn 3*d*. Il correspond aux bandes d'énergie quasi-plates observées dans la structure de bandes, autour de -7.08 eV en Γ .

La bande d'énergie entre -14.08 eV et -11.27 eV résulte des états semi-profonds C 2*s*, faiblement mélangés aux états Ni 4*s*, Ni 4*p* et Ni 3*d*. Un pseudo-gap de largeur 3.08 eV sépare cette bande de la bande de valence supérieure.

Les états de conduction sont montrés entre 0 et 10 eV. Les états entre le niveau de Fermi et ~ 3.2 eV environ résultent principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états Zn 4*s* et C 2*p*. Les états entre ~ 3.2 eV et ~ 8.5 eV sont essentiellement un mélange d'états Ni 3*d*, Zn 4*p* et C 2*p*. Les états au-dessus de ~ 8.5 eV sont un mélange d'états de Ni (*s*, *p* et *d*), Zn (*s*, *p* et *d*) et C (*p*).

Nous notons la forte hybridation des états Ni 3*d* et C 2*p*. Celle-ci renseigne sur le caractère covalent de la liaison C-Ni. Par ailleurs, l'extension de la distribution des états Ni 3*d*, dans la bande de valence supérieure (cf. fig. 4.2), est révélatrice de la délocalisation de ces états et, donc, du caractère métallique de la liaison dans ZnCNi₃.

Les courbes de densité de charge de ZnCNi₃ dans le plan (1 1 0) (fig. 4.3) montrent une accumulation de charge entre les atomes C et Ni. Celle-ci est révélatrice du caractère covalent de la liaison C-Ni, en accord avec nos conclusions ci-dessus. Nous observons un

transfert de charge de Zn vers Ni et une faible densité de charge entre les atomes Zn et Ni proches voisins. Ceci indique que la liaison Zn-Ni est ionique. Ainsi, on peut conclure que la liaison dans ZnCNi_3 a un caractère mixte : métallique, covalente et ionique.

Notre structure de bandes et nos courbes de densité d'états de ZnCNi_3 sont en bon accord avec celles calculées par C.M.I. Okoye [8, 14] en utilisant la version GGA-WC de l'approximation du gradient généralisé proposée par Z. Wu et R.E. Cohen [15].

4.2.5 CdCNi_3

La structure de bandes (fig.4.1) et la densité d'états (fig. 4.2) de CdCNi_3 montrent un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce recouvrement, dû aux états Ni 3*d* croisant le niveau de Fermi suivant les directions R- Γ , Γ -X, X-M et M- Γ (fig. 4.1), indique la nature métallique de CdCNi_3 . La densité d'états au niveau de Fermi est due principalement aux états Ni 3*d* (74.0 %), avec une faible contribution des états C 2*p* (5.3 %), Ni 4*p* (1.7 %), Ni 4*s* (1.4 %) et Cd 5*p* (1.1 %) (cf. fig. 4.2 et tab. 4.1).

On observe, au-dessous du niveau de Fermi, à -0.10 eV en M, une bande d'énergie quasi-plate le long de X-M et M- Γ (fig. 4.1). Cette bande correspond au pic étroit de densité d'états (singularité de van Hove) situé à -0.09 eV (fig. 4.2).

La bande de valence supérieure est large de 7.33 eV. Elle est due essentiellement aux états Ni 3*d*, faiblement mélangés aux états C 2*p*. Le pic de densité d'états près du niveau de Fermi, à -0.09 eV résulte principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états C 2*p* et Cd 5*p*. Les pics observés à -1.02 eV et -1.61 eV correspondent essentiellement à des états Ni 3*d*. Le pic situé à -2.81 eV résulte principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états Cd 5*p*. Le pic à -4.66 eV provient des états Ni 3*d*, mélangés à des états C 2*p* et Cd 5*s*. Enfin, le pic observé en bas de la bande de valence supérieure, à -6.88 eV, est moins intense que les précédents en raison de la faible contribution des états Ni 3*d* dans le bas de bande de valence supérieure. Ce pic est dû essentiellement à mélange d'états Ni 3*d*, C 2*p*, Cd 5*s* et Cd 4*d*.

Les bandes d'énergie quasi-plates observées dans la structure de bandes de CdCNi₃, autour de -8.65 eV en Γ (figure 4.1), correspondent au pic étroit (1.03 eV de large) et intense (30.80 états/eV) dû aux états Cd 4*d* apparaissant à -8.54 eV sur les courbes de densité d'états.

La bande d'énergie entre -13.58 eV et -11.09 eV résulte des états semi-profonds C 2*s*, faiblement mélangés aux états Ni 4*s*, Ni 4*p* et Ni 3*d*.

Les états de conduction sont montrés entre 0 et 10 eV. Les états entre le niveau de Fermi et ~ 3.3 eV environ résultent principalement des états Ni 3*d*, faiblement mélangés à des états Cd 5*s* et C 2*p*. Les états entre ~ 3.3 eV et ~ 7.5 eV sont essentiellement un mélange d'états Ni 3*d*, Cd 5*p* et C 2*p*. Les états au-dessus de 7.5 eV sont principalement un mélange d'états de Ni (*s*, *p* et *d*), Cd (*s* et *d*) et C (*p*).

Nous notons la forte hybridation des états Ni 3*d* et C 2*p*. Celle-ci renseigne sur le caractère covalent de la liaison C-Ni. Par ailleurs, l'extension de la distribution des états Ni 3*d*, dans la bande de valence supérieure (cf. fig. 4.2), est révélatrice de la délocalisation de ces états et, donc, du caractère métallique de la liaison dans CdCNi₃.

Les courbes de densité de charge de CdCNi₃ dans le plan (1 1 0) (fig. 4.3) montrent une accumulation de charge entre les atomes C et Ni. Celle-ci est révélatrice du caractère covalent de la liaison C-Ni, en accord avec nos conclusions ci-dessus. Nous observons un transfert de charge de Cd vers Ni et une faible densité de charge entre les atomes Cd et Ni proches voisins. Ceci indique que la liaison Cd-Ni est ionique. Ainsi, on peut conclure que la liaison dans CdCNi₃ a un caractère mixte : métallique, covalente et ionique.

Nos courbes de la structure de bandes, de la densité d'états et de la densité de charge sont en bon accord avec celles obtenues par Wu et coll. [5] en utilisant la méthode PAW (pseudo potentiel et onde augmentée) et la version PW91 de la GGA [12].

4.2.6 Densité d'états au niveau de Fermi, constante de Sommerfeld et susceptibilité paramagnétique de Pauli

Nous remarquons que, dans le haut de la bande de valence et dans le bas de la bande de conduction, l'allure générale de la densité d'états totale est quasi-identique dans les composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ (fig. 4.4). Il en est de même pour les composés $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$. Nous notons que les pics en haut de la bande de valence se déplacent vers les fortes énergies de liaison lorsqu'on passe des composés $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ aux composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ (cf. §§ 4.2.1 à 4.2.5). Dans le cas des composés $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$, le niveau de Fermi est localisé sur le versant descendant du pic situé en haut de la bande de valence. Dans le cas des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$, le niveau de Fermi est localisé sur le plateau qui suit le pic situé en haut de la bande de valence. Ceci explique le fait que les densités d'états totales au niveau de Fermi des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ sont nettement inférieures à celles des composés $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ (cf. tab. 4.1). En raison de leur proportionnalité avec $N(E_F)$ (cf. éqs. 4.1 et 4.2), la constante de Sommerfeld et la susceptibilité paramagnétique de Pauli augmentent suivant la même séquence que $N(E_F)$: $\text{AlCNi}_3 \rightarrow \text{GaCNi}_3 \rightarrow \text{InCNi}_3 \rightarrow \text{ZnCNi}_3 \rightarrow \text{CdCNi}_3$ (cf. tab. 4.1).

Les écarts observés entre nos valeurs calculées des densités d'états au niveau de Fermi, de la constante de Sommerfeld et de la susceptibilité paramagnétique de Pauli avec celles calculées par d'autres auteurs (tab. 4.1) [1-5] s'expliquent par l'utilisation d'approximations d'échange-corrélation différentes.

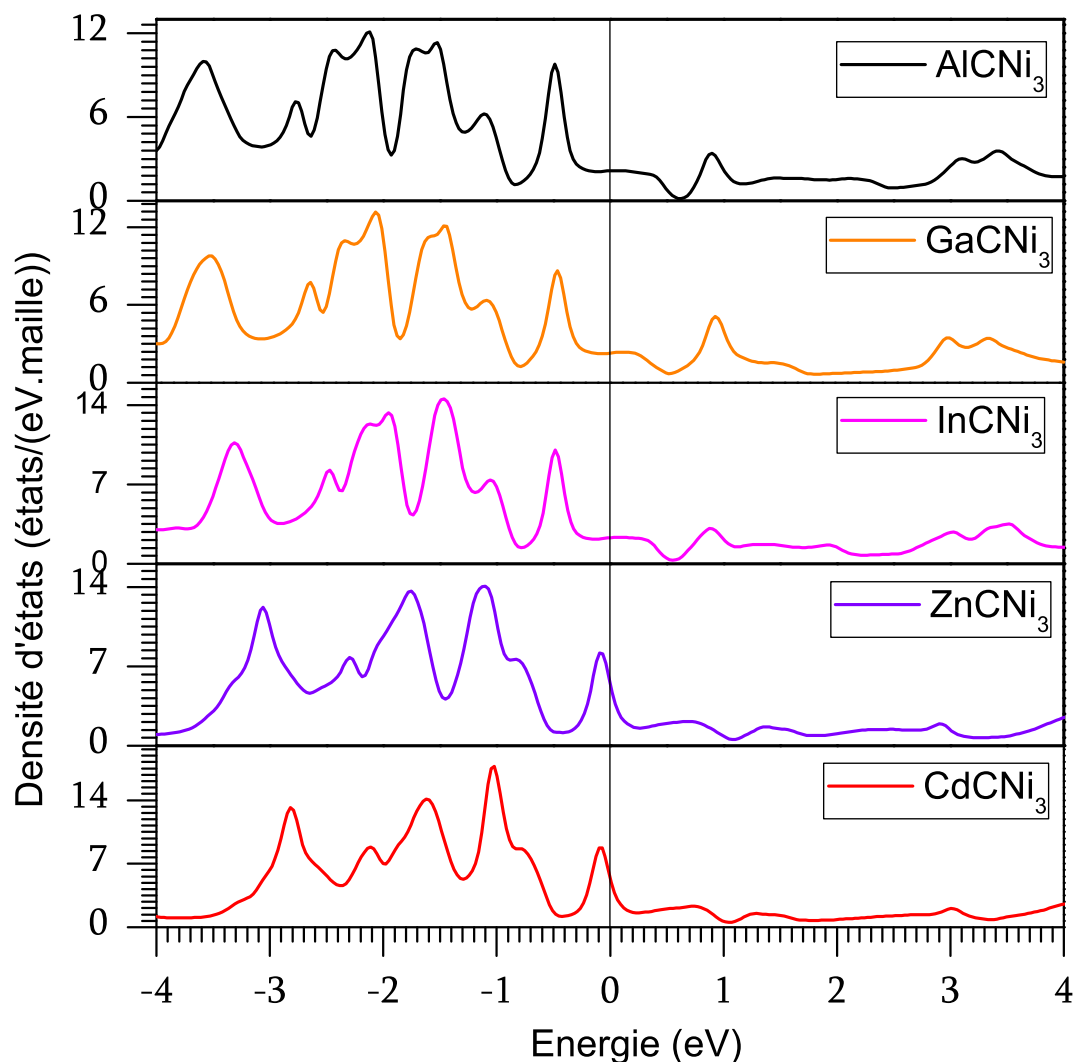
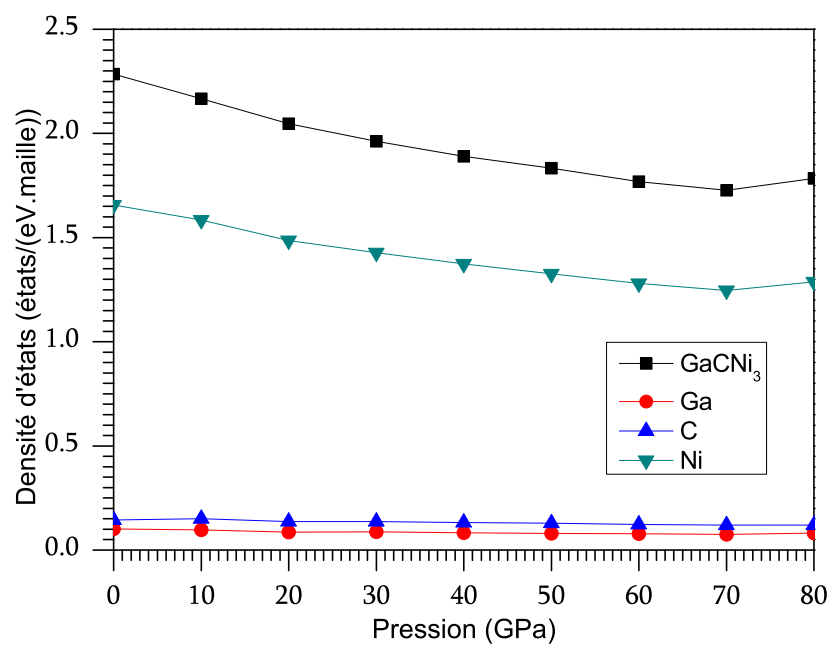
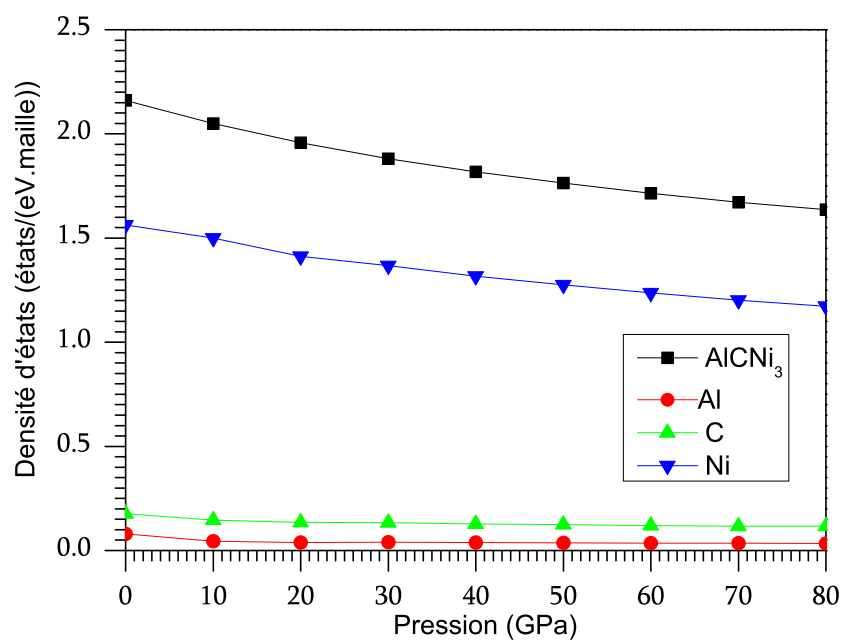


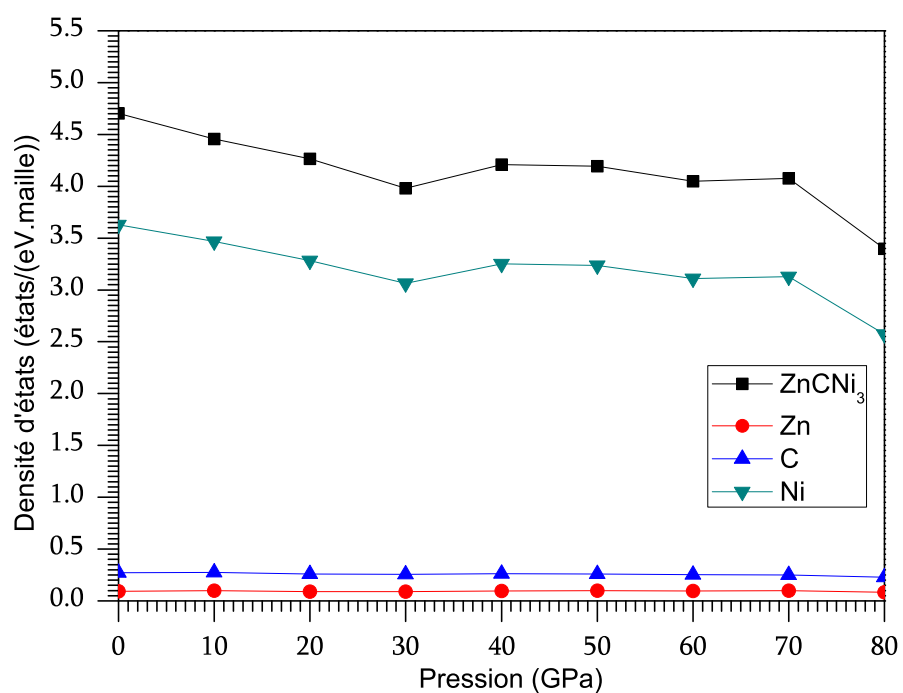
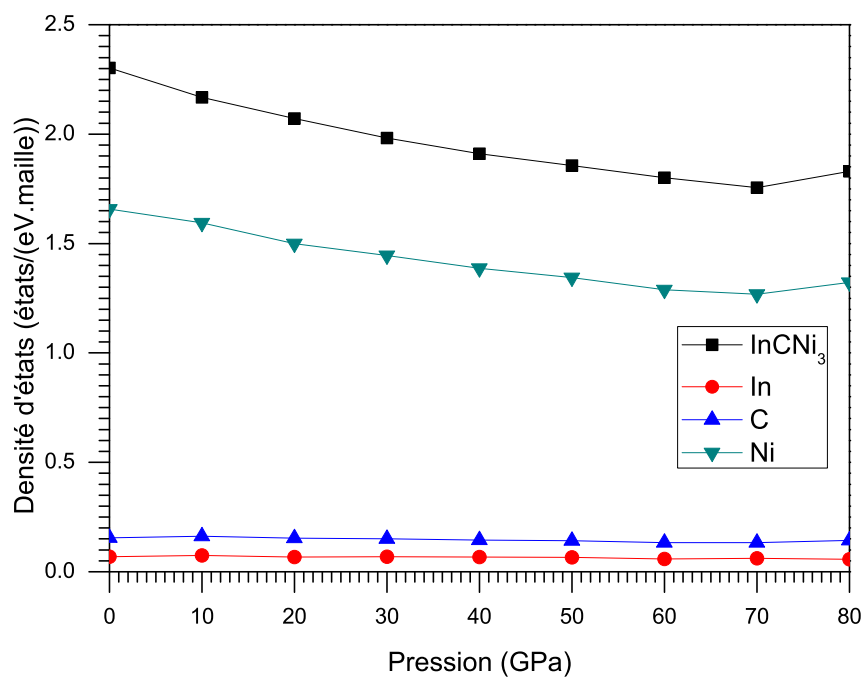
FIG. 4.4 – Densités d'états totales des composés $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A = \text{Zn, Cd}$), entre -4 eV et +4 eV.

4.2.7 Effets de la pression sur les propriétés électroniques

La figure 4.5 montre la variation en fonction de la pression, entre 0 et 80 GPa, des densités d'états locales et totale au niveau de Fermi. Nous avons rapporté dans les tableaux 4.2 à 4.6 les valeurs des densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ainsi que les valeurs de la constante de Sommerfeld et de la susceptibilité paramagnétique de Pauli pour $P = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ GPa. Nous remarquons que la variation

de la densité d'états totale au niveau de Fermi n'est pas monotone (sauf pour AlCNi_3) et qu'elle suit celle de la densité des états Ni $3d$ au niveau de Fermi. L'augmentation de la pression produit une compression de la maille et donc une réduction des longueurs de liaison. Il s'ensuit un déplacement des pics de densité d'états vers les fortes énergies de liaison. Ainsi, en haut de la bande de valence, lorsque la pression croît, la singularité de van Hove (pic Ni $3d$) se déplace vers les fortes énergies de liaison, mais avec un élargissement du pic et une diminution de son intensité maximale [8, 16, 17]. Le déplacement de la singularité de van Hove vers les grandes énergies de liaison a tendance à réduire la densité d'états au niveau de Fermi alors que l'élargissement de ladite singularité a tendance à augmenter la densité d'états au niveau de Fermi. L'effet conjugué de ces deux tendances opposées explique la variation non monotone avec la pression de la densité d'états au niveau de Fermi. En raison de leur proportionnalité avec $N(E_F)$ (cf. éqs. 4.1 et 4.2), la constante de Sommerfeld et la susceptibilité paramagnétique de Pauli varient avec la pression de la même façon que $N(E_F)$ (tabs. 4.2 à 4.6).





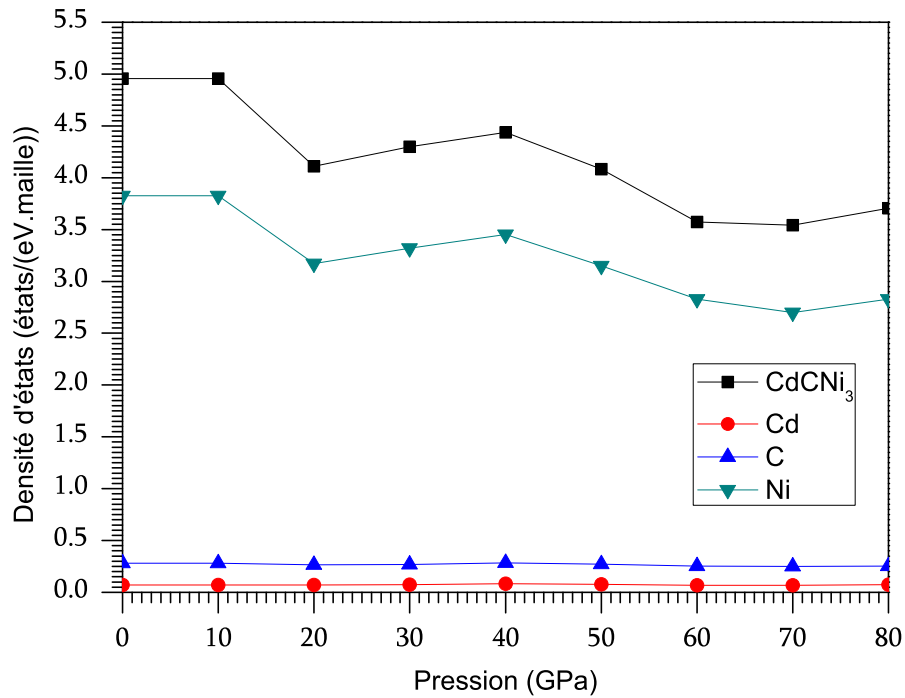


FIG. 4.5 – Variation en fonction de la pression des densités d'états locales et totale au niveau de Fermi des composés $A^{III}CNi_3$ ($A = Al, Ga, In$) et $A^{II}CNi_3$ ($A = Zn, Cd$).

TAB. 4.2 – Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $AlCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions.

	AlCNi ₃								
P (GPa)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$N(E_F)$ (Al 3s)	0.019	0.012	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.007	0.007
$N(E_F)$ (Al 3p)	0.052	0.028	0.025	0.026	0.025	0.024	0.024	0.023	0.023
$N(E_F)$ (C 2s)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002
$N(E_F)$ (C 2p)	0.172	0.143	0.133	0.131	0.125	0.122	0.115	0.115	0.114
$N(E_F)$ (Ni 4s)	0.023	0.025	0.021	0.021	0.020	0.019	0.019	0.017	0.017
$N(E_F)$ (Ni 4p)	0.054	0.063	0.055	0.059	0.056	0.056	0.055	0.053	0.052
$N(E_F)$ (Ni 3d)	1.481	1.408	1.332	1.284	1.237	1.197	1.160	1.128	1.100
$N(E_F)$ (Al)	0.075	0.044	0.039	0.040	0.038	0.036	0.036	0.035	0.034
$N(E_F)$ (C)	0.176	0.146	0.135	0.133	0.128	0.124	0.120	0.117	0.116
$N(E_F)$ (Ni)	1.562	1.500	1.412	1.369	1.317	1.276	1.237	1.201	1.172
$N(E_F)$ (totale)	2.160	2.050	1.958	1.881	1.818	1.764	1.709	1.672	1.636
γ	5.088	4.830	4.612	4.431	4.451	4.157	4.025	3.940	3.854
χ	0.699	0.663	0.634	0.608	0.588	0.570	0.552	0.541	0.529

TAB. 4.3 – Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $GaNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions.

P (GPa)	GaNi ₃								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$N(E_F)$ (Ga 4s)	0.036	0.034	0.029	0.028	0.026	0.024	0.022	0.021	0.024
$N(E_F)$ (Ga 4p)	0.059	0.056	0.051	0.052	0.051	0.049	0.048	0.047	0.049
$N(E_F)$ (Ga 3d)	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
$N(E_F)$ (C 2s)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
$N(E_F)$ (C 2p)	0.142	0.148	0.134	0.134	0.129	0.126	0.120	0.118	0.118
$N(E_F)$ (Ni 4s)	0.027	0.028	0.024	0.024	0.023	0.021	0.020	0.019	0.020
$N(E_F)$ (Ni 4p)	0.052	0.061	0.054	0.056	0.056	0.053	0.052	0.051	0.052
$N(E_F)$ (Ni 3d)	1.575	1.491	1.405	1.344	1.294	1.247	1.204	1.171	1.211
$N(E_F)$ (Ga)	0.102	0.098	0.086	0.087	0.083	0.080	0.078	0.075	0.081
$N(E_F)$ (C)	0.145	0.151	0.137	0.136	0.132	0.129	0.123	0.120	0.121
$N(E_F)$ (Ni)	1.657	1.585	1.487	1.428	1.373	1.325	1.280	1.245	1.287
$N(E_F)$ (totale)	2.285	2.167	2.046	1.963	1.890	1.833	1.769	1.727	1.785
γ	5.383	5.104	4.821	4.625	4.451	4.318	4.168	4.068	4.203
χ	0.739	0.701	0.662	0.635	0.611	0.593	0.572	0.558	0.577

TAB. 4.4 – Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $InCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions.

P (GPa)	InCNi ₃								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$N(E_F)$ (In 5s)	0.022	0.022	0.020	0.019	0.018	0.017	0.015	0.015	0.014
$N(E_F)$ (In 5p)	0.038	0.043	0.038	0.040	0.038	0.037	0.033	0.036	0.033
$N(E_F)$ (In 4d)	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010
$N(E_F)$ (C 2s)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002
$N(E_F)$ (C 2p)	0.153	0.159	0.151	0.148	0.143	0.140	0.131	0.131	0.141
$N(E_F)$ (Ni 4s)	0.026	0.029	0.026	0.026	0.024	0.023	0.020	0.021	0.022
$N(E_F)$ (Ni 4p)	0.053	0.066	0.059	0.063	0.060	0.060	0.053	0.058	0.062
$N(E_F)$ (Ni 3d)	1.576	1.494	1.412	1.352	1.299	1.256	1.211	1.186	1.233
$N(E_F)$ (In)	0.068	0.074	0.068	0.069	0.067	0.065	0.059	0.062	0.057
$N(E_F)$ (C)	0.155	0.162	0.153	0.150	0.145	0.142	0.133	0.133	0.143
$N(E_F)$ (Ni)	1.657	1.594	1.500	1.445	1.387	1.344	1.288	1.268	1.322
$N(E_F)$ (totale)	2.303	2.167	2.072	1.982	1.911	1.857	1.801	1.756	1.830
γ	5.425	5.107	4.880	4.670	4.501	4.374	4.244	4.137	4.310
χ	0.746	0.701	0.670	0.641	0.618	0.600	0.582	0.568	0.592

TAB. 4.5 – Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $ZnCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions.

	ZnCNi ₃								
P (GPa)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$N(E_F)$ (Zn 4s)	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
$N(E_F)$ (Zn 4p)	0.077	0.080	0.072	0.072	0.078	0.079	0.077	0.078	0.063
$N(E_F)$ (Zn 3d)	0.012	0.012	0.013	0.013	0.014	0.015	0.015	0.015	0.015
$N(E_F)$ (C 2s)	0.015	0.016	0.015	0.014	0.015	0.015	0.015	0.015	0.013
$N(E_F)$ (C 2p)	0.254	0.258	0.242	0.239	0.244	0.241	0.235	0.234	0.214
$N(E_F)$ (Ni 4s)	0.068	0.071	0.063	0.060	0.065	0.065	0.061	0.062	0.048
$N(E_F)$ (Ni 4p)	0.090	0.102	0.092	0.095	0.099	0.100	0.096	0.097	0.087
$N(E_F)$ (Ni 3d)	3.464	3.288	3.120	2.901	3.079	3.063	2.944	2.9616	2.430
$N(E_F)$ (Zn)	0.094	0.097	0.089	0.090	0.097	0.098	0.096	0.097	0.082
$N(E_F)$ (C)	0.271	0.276	0.259	0.256	0.261	0.259	0.253	0.251	0.229
$N(E_F)$ (Ni)	3.627	3.469	3.281	3.064	3.252	3.236	3.109	3.128	2.572
$N(E_F)$ (totale)	4.704	4.456	4.263	3.981	4.210	4.193	4.050	4.077	3.398
γ	11.080	10.499	10.429	9.378	9.915	9.880	9.542	9.606	8.005
χ	1.523	1.442	1.380	1.288	1.362	1.357	1.311	1.319	1.100

TAB. 4.6 – Densités d'états partielles, locales et totale au niveau de Fermi ($N(E_F)$, en états. eV^{-1} par unité de formule), constante de Sommerfeld (γ , en $mJ/(mol.K^2)$) et susceptibilité paramagnétique de Pauli (χ , en 10^{-4} emu/mol) pour $CdCNi_3$, à $T = 0$ et à différentes pressions.

	CdCNi ₃								
P (GPa)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$N(E_F)$ (Cd 5s)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
$N(E_F)$ (Cd 5p)	0.054	0.057	0.049	0.052	0.060	0.054	0.046	0.046	0.050
$N(E_F)$ (Cd 4d)	0.015	0.016	0.016	0.018	0.019	0.019	0.019	0.019	0.020
$N(E_F)$ (C 2s)	0.016	0.016	0.015	0.016	0.017	0.016	0.014	0.014	0.015
$N(E_F)$ (C 2p)	0.262	0.270	0.250	0.252	0.264	0.253	0.237	0.234	0.237
$N(E_F)$ (Ni 4s)	0.070	0.073	0.063	0.066	0.074	0.065	0.055	0.054	0.058
$N(E_F)$ (Ni 4p)	0.085	0.102	0.092	0.095	0.105	0.099	0.092	0.092	0.095
$N(E_F)$ (Ni 3d)	3.665	3.241	3.008	3.152	3.266	2.977	2.573	2.546	2.669
$N(E_F)$ (Cd)	0.072	0.076	0.070	0.073	0.083	0.077	0.069	0.069	0.074
$N(E_F)$ (C)	0.280	0.288	0.267	0.269	0.283	0.271	0.253	0.251	0.255
$N(E_F)$ (Ni)	3.825	3.424	3.171	3.319	3.454	3.149	2.728	2.699	2.830
$N(E_F)$ (totale)	4.956	4.379	4.109	4.300	4.438	4.081	3.573	3.543	3.707
γ	11.675	10.317	9.680	10.131	10.453	9.615	8.419	8.347	8.732
χ	1.604	1.417	1.330	1.391	1.436	1.320	1.156	1.146	1.199

Bibliographie du chapitre 4

- [1] M. Sieberer, P. Mohn, and J. Redinger, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 024431.
- [2] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 104101.
- [3] S.Q. Wu, Z.F. Hou, and Z.Z. Zhu, *Physica B* **403** (2008) 4232.
- [4] I.R. Shein, V.V. Bannikov, and A.L. Ivanovskii, *Physica C* **468** (2008) 1.
- [5] S.Q. Wu, Z.F. Hou, and Z.Z. Zhu, *Solid State Sci.* **11** (2009) 251.
- [6] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 224416.
- [7] A.F. Dong, G.C. Che, W.W. Huang, S.L. Jia, H. Chen, and Z.X. Zhao, *Physica C* **422** (2005) 65.
- [8] C.M.I. Okoye, *Solid State Commun.* **136** (2005) 605.
- [9] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245106.
- [10] G.H. Zhong, J.L. Wang, Z. Zeng, X.H. Zheng, and H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 09G520.
- [11] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Solid State Commun.* **141** (2007) 336.
- [12] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- [13] M.S. Park, J.S. Giim, S.H. Park, Y.W. Lee, and E.J. Choi, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 274.
- [14] C.M.I. Okoye, *Physica B* **405** (2010) 1562.
- [15] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235116.
- [16] P.J.T. Joseph and P.P. Singh, *J. Phys : Condens. Matter* **18** (2006) 5333.
- [17] M.D. Johannes and W.E. Pickett, *Phys. Rev.* **70** (2004) 060507(R).

**PROPRIÉTÉS
THERMODYNAMIQUES**

Nous avons effectué des calculs ab-initio des propriétés thermodynamiques des anti-pérovskites $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$) et $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$), en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye mis en œuvre avec le code Gibbs. Nous avons calculé le paramètre de Grüneisen (γ), le coefficient de dilatation thermique (α), la chaleur spécifique à pression constante (C_P), la chaleur spécifique à volume constant (C_V), le module de compression isotherme (B_T), le module de compression adiabatique (B_S) et la température de Debye (θ_D). Ces paramètres thermodynamiques sont liés aux constantes élastiques. Le paramètre de Grüneisen décrit la modification des vibrations du réseau suite à la modification du volume engendrée par la variation de la température. Le coefficient de dilatation thermique mesure la variation relative du volume lorsque la température croît. La chaleur spécifique d'un cristal est liée à ses propriétés vibrationnelles. Sa connaissance est essentielle pour de nombreuses applications. La température de Debye est une mesure de la réponse vibrationnelle du matériau. Les résultats de nos calculs des propriétés thermodynamiques des anti-pérovskites $A^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$ sont présentés et discutés dans le présent chapitre.

5.1 Détails de calcul

Il a été établi [1] que la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée en 2008 par Perdew et coll. [2], connue sous l'acronyme GGA-PBEsol, prédit la constante du réseau à l'équilibre et le module de compression des matériaux solides avec une meilleure précision que l'approximation de la densité locale (LDA) [3] et l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [4]. De plus, l'amélioration de la précision de la constante du réseau et du module de compression devrait permettre une meilleure description des propriétés élastiques et thermodynamiques [5]. Aussi, nous avons effectué nos calculs en utilisant la LDA, la GGA-PBE et la GGA-PBEsol afin de comparer les résultats obtenus avec ces fonctionnelles d'échange et de corrélation. Pour

l'échantillonnage de la zone de Brillouin, nous avons utilisé une grille de Monkhorst-Pack $12 \times 12 \times 12$ contenant 56 points k , correspondant à 2000 points k dans la zone de Brillouin. Les autres détails de calcul sont présentés dans le chapitre 3.

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye [6], les effets phononiques sont pris en compte. La fonction de Gibbs hors équilibre s'écrit comme suit :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\Theta_D; T), \quad (5.1)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par maille unitaire, PV correspond à la condition de pression hydrostatique constante, Θ_D est la température de Debye et A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz qui peut s'écrire :

$$A_{vib}(\Theta_D; T) = nkT \left[\frac{9\Theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\Theta_D/T} \right) - D(\Theta_D/T) \right], \quad (5.2)$$

où (Θ_D/T) est l'intégrale de Debye et n est le nombre d'atomes par unité de formule. En résolvant l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0, \quad (5.3)$$

on obtient le coefficient de dilatation thermique α comme suit :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}, \quad (5.4)$$

où le module de compression isotherme B_T , la chaleur spécifique à volume constant C_V et le paramètre de Grüneisen γ s'expriment comme suit :

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left[\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial^2 V^2} \right]_{P, T}, \quad (5.5)$$

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta_D/T) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right], \quad (5.6)$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta_D(V)}{d \ln V}. \quad (5.7)$$

La chaleur spécifique à pression constante C_P s'écrit :

$$C_P = C_V (1 + \alpha\gamma T). \quad (5.8)$$

Le module de compression adiabatique B_S est relié au module de compression isotherme B_T comme suit :

$$B_S = B_T (1 + \alpha\gamma T). \quad (5.9)$$

5.2 Résultats et discussion

5.2.1 Paramètres thermodynamiques à $T = 300$ K et $P = 0$

Nous rapportons les résultats de nos calculs, à $T = 300$ K et $P = 0$, dans le tableau 5.1, ainsi que certaines données expérimentales [7-11] et théoriques [12, 13] disponibles dans la littérature. Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, de données expérimentales ou théoriques pour la plupart des paramètres thermodynamiques des matériaux $ACNi_3$ ($A = Al, Ga, In, Zn, Cd$). Par conséquent, la plupart de nos résultats sont des premières prédictions, en particulier ceux concernant les paramètres γ , α , C_P , C_V , B_T et B_S de $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$. Les résultats calculés par Kaur et coll. [13], pour $ZnCNi_3$ et $CdCNi_3$, en utilisant le *modèle de l'ion rigide modifié* (MRIM), sont légèrement supérieurs aux nôtres. La valeur expérimentale du paramètre de Grüneisen de $ZnCNi_3$ obtenue par Park et coll. [11] est sensiblement supérieure à nos calculs de γ pour ce matériau. Cela peut s'expliquer par la non-stœchiométrie de l'échantillon étudié et par les approximations dans les relations utilisées pour déduire la valeur expérimentale de γ .

TAB. 5.1 – Paramètre de Grüneisen (γ), coefficient de dilatation thermique (α , en 10^{-5} K^{-1}), chaleur spécifique à pression constante (C_P , en J/mol.K), chaleur spécifique à volume constant (C_V , en J/mol.K), module de compression isotherme (B_T , en GPa), module de compression adiabatique (B_S , en GPa) et température de Debye (θ_D , en K) calculés, à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0$, avec le modèle quasi-harmonique de Debye.

		γ	α	C_P	C_V	B_T	B_S	θ_D
AlCNi ₃	Présent travail							
	LDA	2.167	2.953	99.924	98.042	232.90	237.37	675.53
	GGA-PBE	2.205	3.542	103.901	101.523	191.76	196.26	622.28
	GGA-PBEsol	2.134	3.159	101.710	99.694	212.61	216.91	650.47
	Expérience							521 ^a
GaCNi ₃	Présent travail							
	LDA	2.338	3.294	103.973	101.624	231.71	237.06	620.70
	GGA-PBE	2.349	4.002	108.121	105.156	185.19	190.41	564.45
	GGA-PBEsol	2.188	3.387	105.778	103.477	209.78	214.44	591.52
	Expérience							448 ^b
InCNi ₃	Présent travail							
	LDA	2.209	3.210	107.518	105.278	219.27	223.93	562.45
	GGA-PBE	2.307	4.007	111.341	108.336	174.83	179.67	511.14
	GGA-PBEsol	2.231	3.495	109.110	106.616	199.27	203.93	540.36
	Expérience							372 ^c
ZnCNi ₃	Présent travail							
	LDA	2.285	3.302	103.975	101.673	229.66	234.86	619.93
	GGA-PBE	2.346	4.095	108.409	105.372	183.05	188.33	560.91
	GGA-PBEsol	2.280	3.562	105.782	103.265	209.29	214.39	594.89
	Autres calculs							
	GGA-PBE		4.08 ^d					
	MRIM	2.55 ^e	4.84 ^e	121.37 ^e	117.47 ^e			
Expérience		4 ^f					421.3 ^f	
CdCNi ₃	Présent travail							
	LDA	2.316	3.340	107.525	105.086	221.96	227.11	565.59
	GGA-PBE	2.389	4.228	111.785	108.497	173.06	178.30	508.36
	GGA-PBEsol	2.253	3.592	109.306	106.716	198.21	203.02	538.68
	Autres calculs							
	GGA-PBE		4.14 ^d					
	MRIM	2.83 ^e	5.10 ^e	121.84 ^e	117.29 ^e			
Expérience							352 ^g	

^aRéf. [7]^bRéf. [9]^cRéf. [10]^dRéf. [12]^eRéf. [13]^fRéf. [11]^gRéf. [8]

Une classification standard des solides basée sur le coefficient de dilatation thermique est la suivante : groupe des solides à faible dilatation thermique ($0 \leq \alpha \leq 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), groupe des solides à dilatation thermique intermédiaire ($2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} < \alpha < 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et groupe des solides à dilatation thermique élevée ($\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [14]. Selon cette classification, nos calculs indiqueraient que les matériaux ACNi_3 ($A = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$) appartiennent au groupe des solides à dilatation thermique élevée. Nos valeurs de α pour ZnCNi_3 et CdCNi_3 sont en bon accord avec celles calculées par Duan et coll. [12].

Pour tous les matériaux étudiés, les valeurs de la température de Debye obtenues en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye (tableau 5.1) sont largement supérieures aux données expérimentales ainsi qu'aux valeurs calculées à partir des constantes élastiques (tableau 3.4). Il semblerait donc que le modèle quasi-harmonique de Debye n'est pas approprié pour la prédiction de la température de Debye des matériaux ACNi_3 ($A = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$).

5.2.2 Effets de la pression et de la température sur les paramètres thermodynamiques

Nous nous sommes intéressés également aux effets de la pression et de la température sur les paramètres thermodynamiques des anti-pérovksites, $\text{A}^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$ ($\text{A}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{A}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$). Nous avons calculé ces paramètres, avec la GGA-PBEsol, en variant la pression et la température, de 0 à 90 GPa et de 0 à 1200 K respectivement.

5.2.2.1 Effets de la pression et de la température sur le paramètre de Gruneisen

Nous avons reporté sur la figure 5.1 les variations du paramètre de Gruneisen (γ) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0, 50, 90$ GPa. Nous remarquons que, à une pression donnée, γ croît avec la température. Nous présentons dans la figure 5.2 les variations de γ en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 0, 300, 900, 1200$ K. A une température donnée, γ décroît fortement quand la pression augmente.

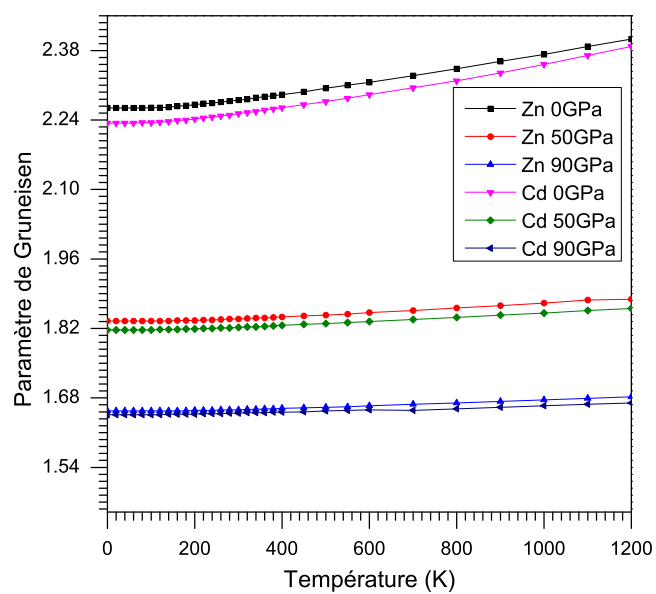
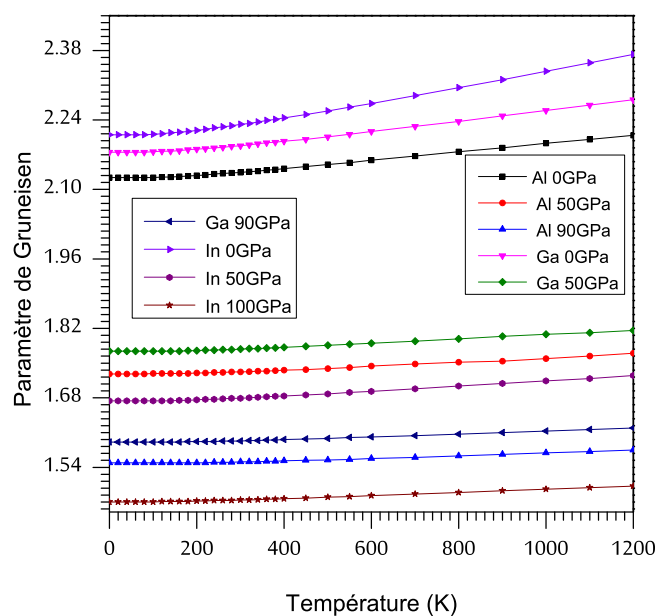


FIG. 5.1 – Variations du paramètre de Gruneisen (γ) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0, 50, 90$ GPa.

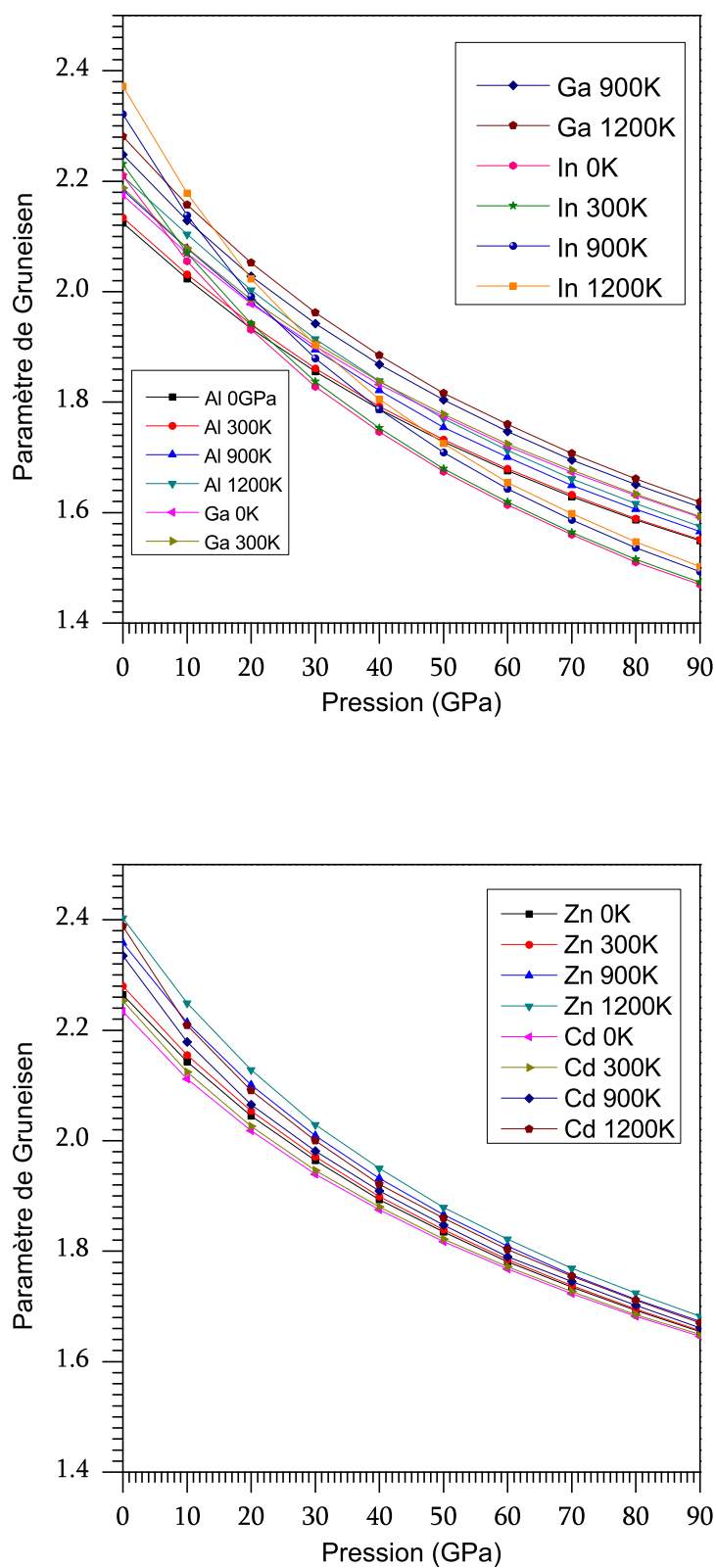


FIG. 5.2 – Variations du paramètre de Grüneisen (γ) en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 0, 300, 900, 1200$ K.

5.2.2.2 Effets de la pression et de la température sur le coefficient de dilatation thermique

Nous avons reporté sur la figure 5.3 les variations du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0, 50, 90$ GPa. On remarque qu'à une pression donnée, α croît avec la température, exponentiellement aux basses températures et quasi-linéairement aux hautes températures. Nous présentons dans la figure 5.4 les variations de α en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 300, 900, 1200$ K. A une température donnée, α décroît fortement quand la pression augmente.

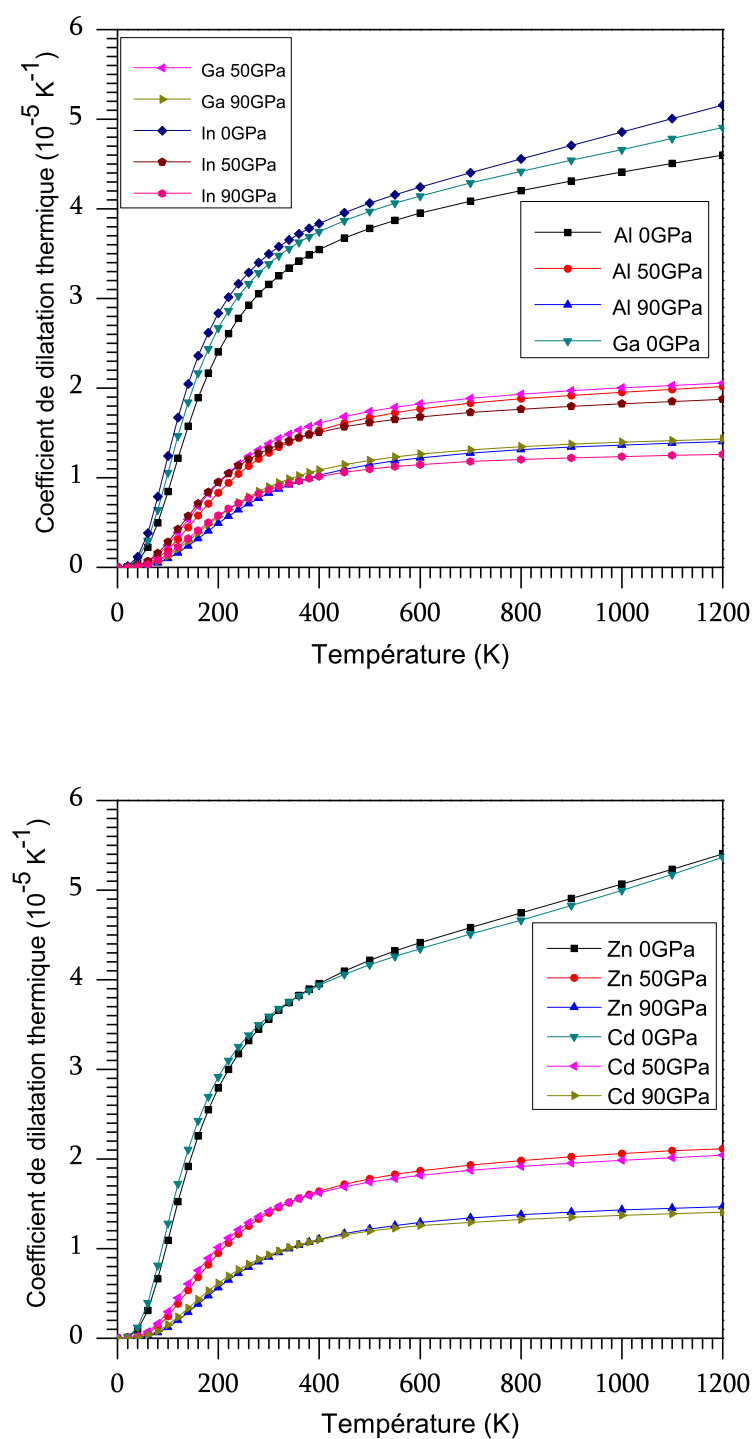


FIG. 5.3 – Variations du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0, 50, 90$ GPa.

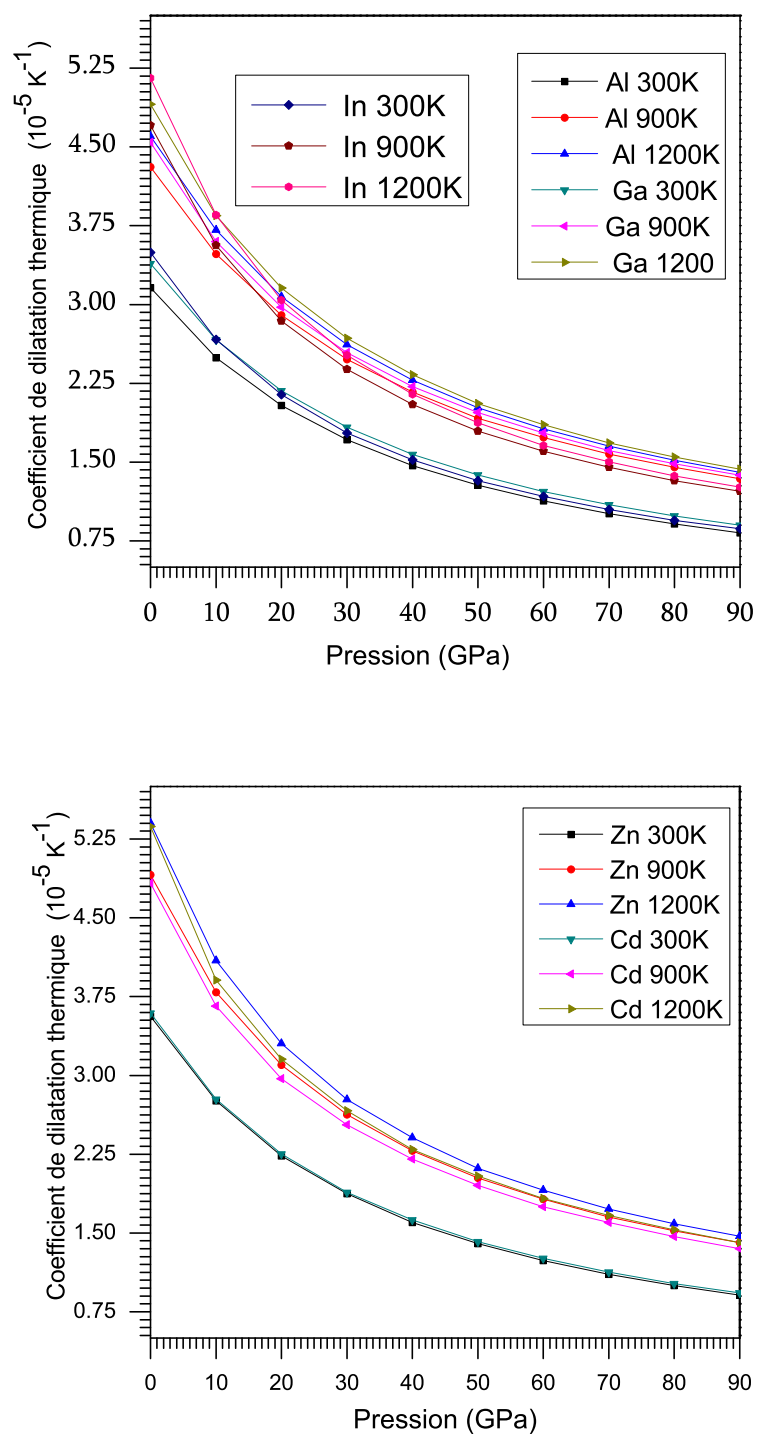


FIG. 5.4 – Variations du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 300, 900, 1200$ K.

5.2.2.3 Effets de la pression et de la température sur la chaleur spécifique

Nous avons reporté sur la figure 5.5 les variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) et de la chaleur spécifique à pression constante (C_P) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$. Nous remarquons que C_V et C_P augmentent fortement avec la température pour $T < 500$ K. Ceci est dû à l'approximation anharmonique utilisée dans le modèle de Debye. Aux températures élevées, C_P croît faiblement et quasi-linéairement avec la température alors que C_V reste pratiquement constante et tend vers une valeur limite ($\sim 124 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), en accord avec la loi de Dulong et Petit [14]. Ceci est dû à la suppression de l'effet anharmonique.

Nous présentons dans la figure 5.6 les variations de C_V en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, pour $P = 0, 50, 90$ GPa. Nous remarquons qu'à une température donnée, C_V diminue lorsque la pression augmente. Pour $T < 500$ K, C_V dépend fortement de la pression.

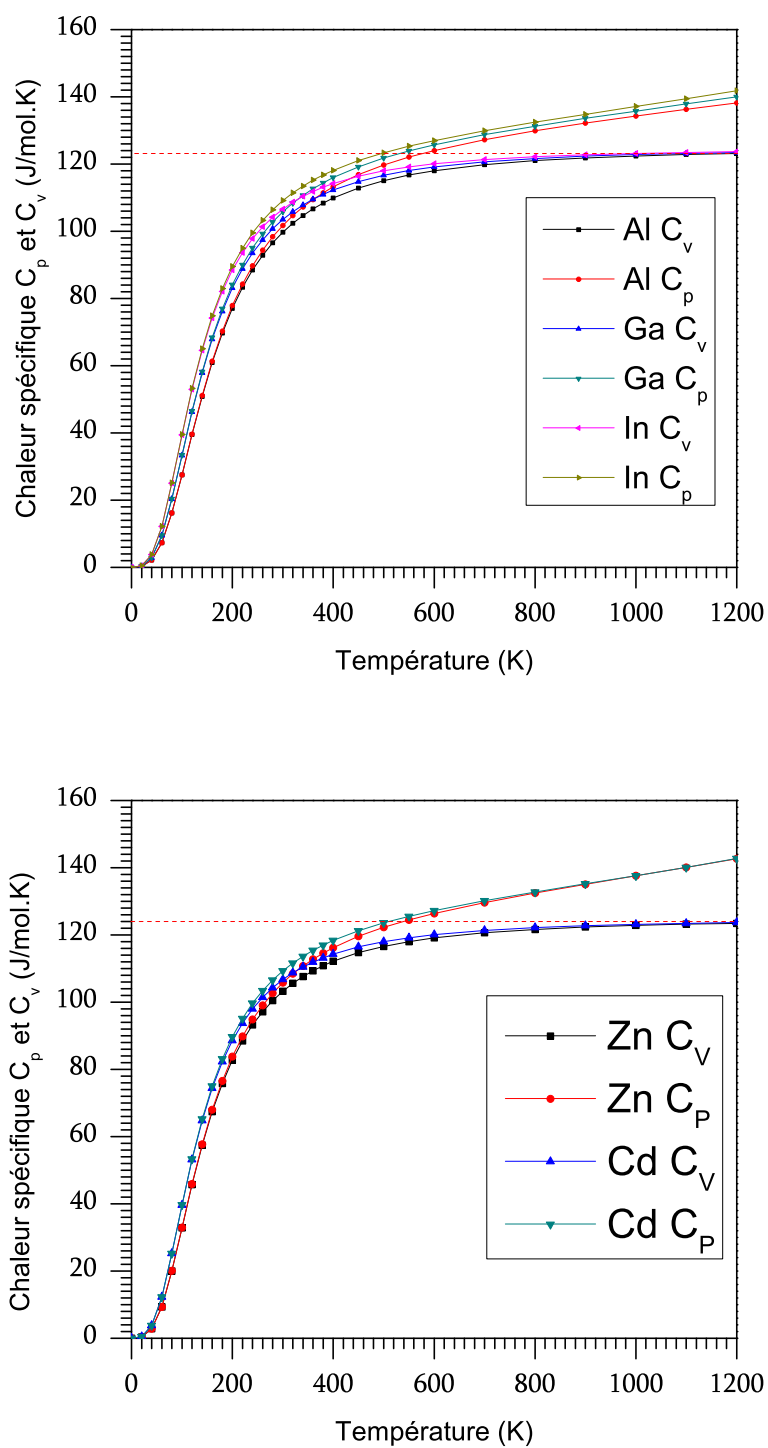


FIG. 5.5 – Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) et de la chaleur spécifique à pression constante (C_p) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$.

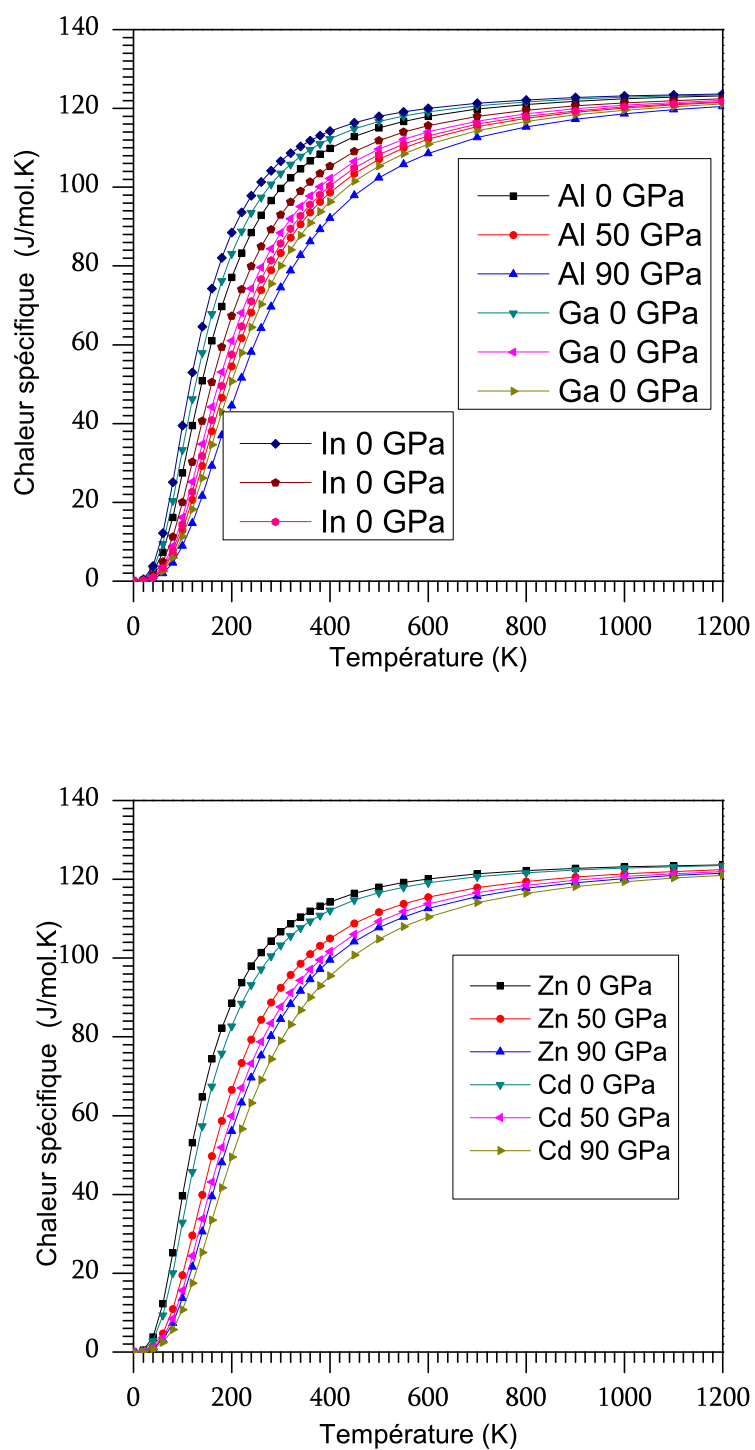


FIG. 5.6 – Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, pour $P = 0, 50, 90$ GPa.

5.2.2.4 Effets de la pression et de la température sur le module de compression isotherme (B_T) et le module de compression adiabatique (B_S)

Nous avons reporté sur la figure 5.7 les variations du module de compression isotherme (B_T) et du module de compression adiabatique (B_S) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$. On remarque que B_T et B_S sont presque constants entre 0 et 100 K. Pour $T > 100$ K, B_T et B_S diminuent quasi-linéairement quand T augmente.

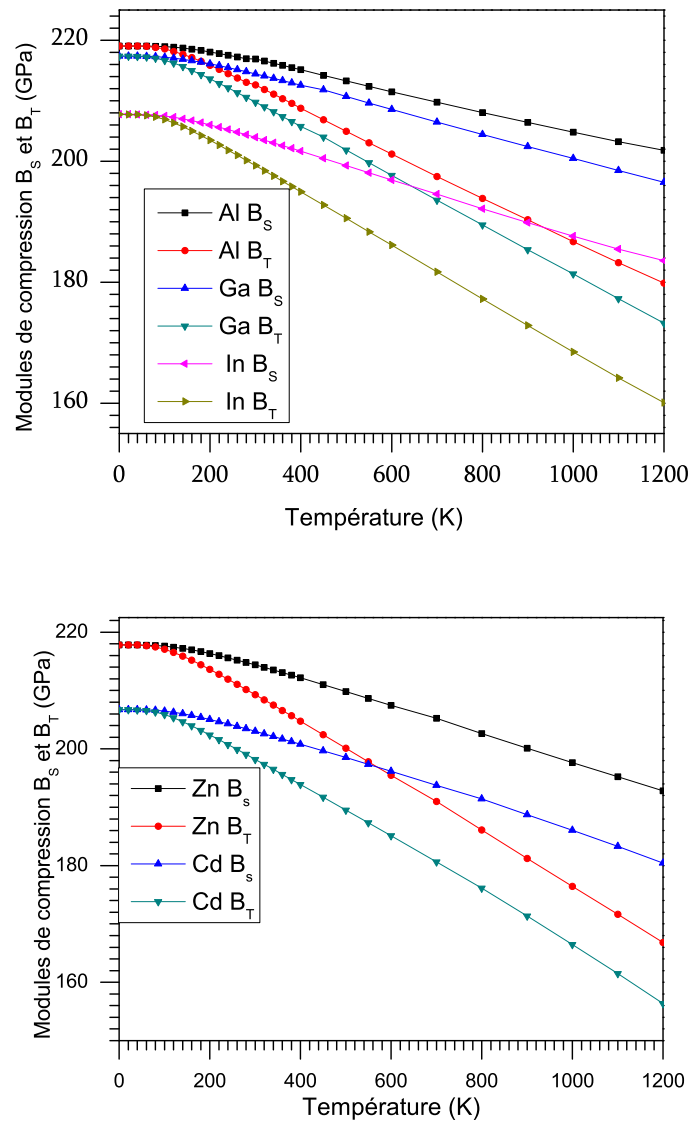


FIG. 5.7 – Variations du module de compression isotherme (B_T) et du module de compression adiabatique (B_S) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$.

5.2.2.5 Effets de la pression et de la température sur la température de Debye

Nous présentons dans la figure 5.8 les variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$. On remarque que θ_D est presque constante entre 0 et 100 K. Pour $T > 100$ K, θ_D diminue quasi-linéairement quand T augmente. Nous avons reporté sur la figure 5.9 les variations de θ_D en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 0, 300, 900, 1200$ K. A une température donnée, θ_D croît presque linéairement avec la pression.

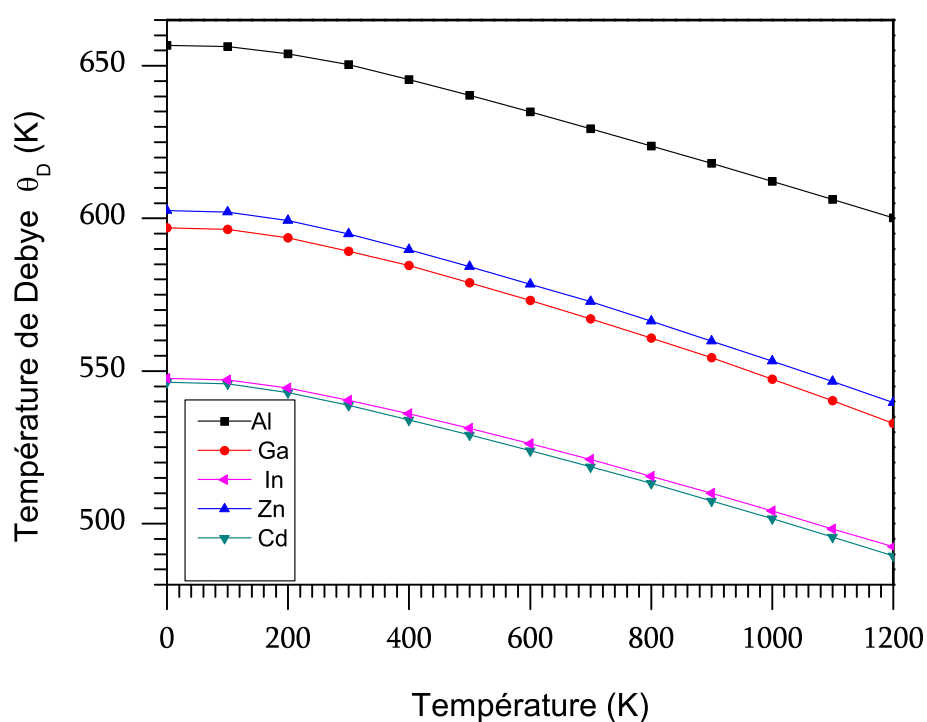


FIG. 5.8 – Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, entre 0 et 1200 K, à $P = 0$.

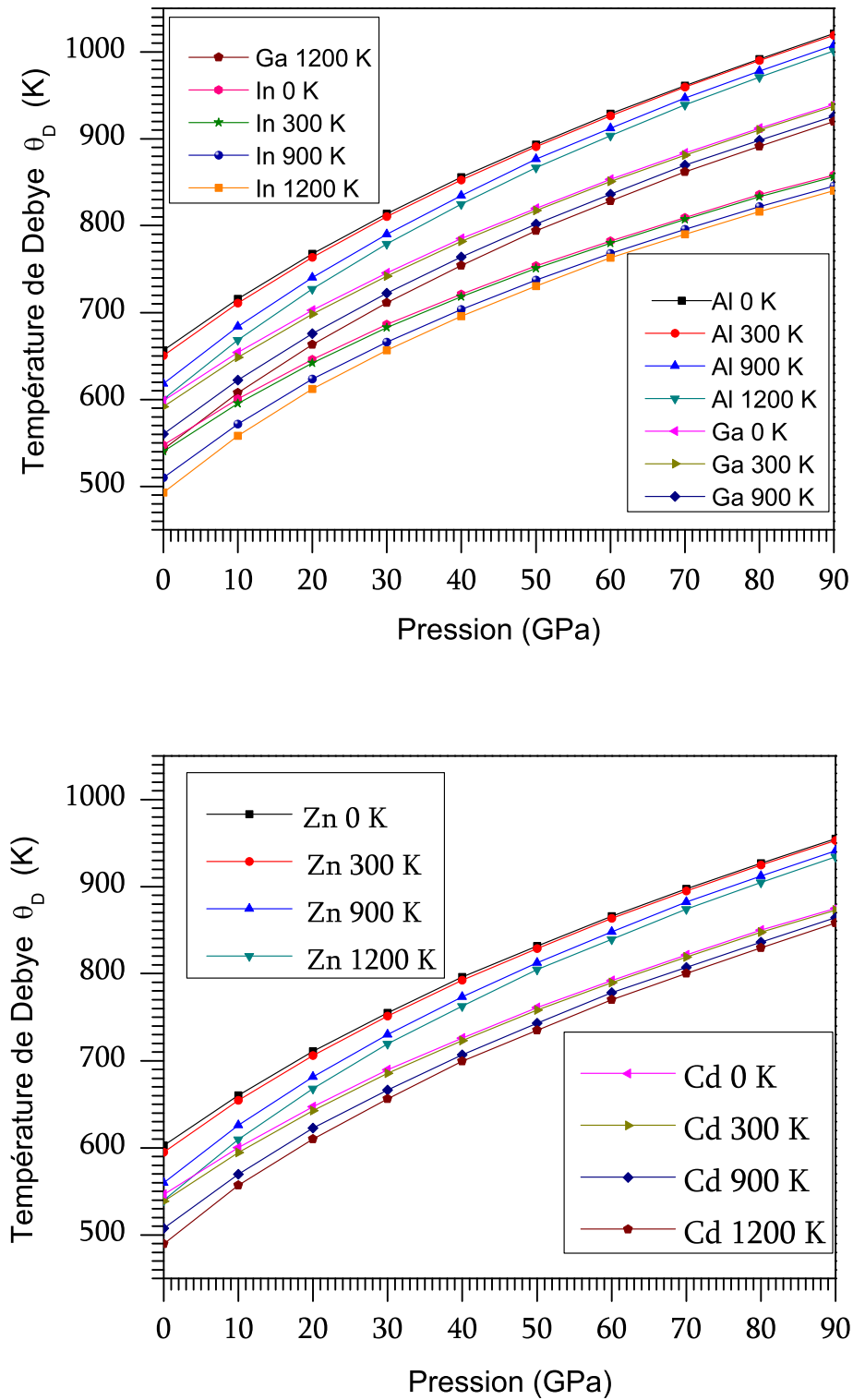


FIG. 5.9 – Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la pression, entre 0 et 90 GPa, pour $T = 0, 300, 900, 1200$ K.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] G.I. Csonka, J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, P.H.T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O.A. Vydrov, and J.G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 157107 ; P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 085104 ; Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 184109.
- [2] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 136406 ; J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 039902.
- [3] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566 ; J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [5] S. Narasimhan and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064302.
- [6] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57 ; L.Y. Lu, X.R. Chen, Y. Cheng, and J.Z. Zhao, *Solid State Commun.* **136** (2005) 152.
- [7] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 224416.
- [8] M. Uehara, T. Yamazaki, T. Kori, T. Kashida, Y. Kimishima, and I. Hase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 034714.
- [9] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245106.
- [10] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Solid State Commun.* **141** (2007) 336.
- [11] M.S. Park, J.S. Giim, S.H. Park, Y.W. Lee, and E.J. Choi, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 274.
- [12] M.Y. Duan, J.J. Tan, G.F. Ji, X.R. Chen, and J. Zhu, *Acta Phys. Pol. A* **118** (2010) 652.
- [13] N. Kaur, R. Mohan, N.K. Gaur, and R.K. Singh, *J. Alloys and Compd.* **491** (2010) 284.
- [14] R. Roy, D.K. Agrawal, and H.A. McKinstry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19** (1989) 59.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Après la découverte, en 2001, de la supraconductivité, à une température $T_C \sim 8$ K, dans le composé intermétallique MgCNi_3 , un grand intérêt a été porté aux matériaux intermétalliques ACNi_3 iso-structuraux de MgCNi_3 où A est un métal bivalent (A^{II}) ou trivalent (A^{III}). Cet intérêt a notamment conduit à la synthèse de AlCNi_3 , CdCNi_3 , GaCNi_3 , InCNi_3 et ZnCNi_3 . Ces composés $\text{A}^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$ cristallisent dans le groupe spatial cubique $Pm\bar{3}m$ et appartiennent à la classe de matériaux appelés anti-pérovskites.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des anti-pérovskites $\text{A}^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($\text{A}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), en comparaison avec les composés $\text{A}^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}$). Pour cela, nous avons effectué des calculs ab-initio, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet, combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye pour l'étude des propriétés thermodynamiques. Nous avons traité le potentiel d'échange et de corrélation avec les fonctionnelles LDA, GGA-PBE et GGA-PBESol. Nos calculs indiquent que les résultats GGA-PBESol seraient plus précis que ceux de la LDA et de la GGA-PBE.

Nous donnons dans cette étude un certain nombre de premières prédictions, notamment en ce qui concerne : les paramètres élastiques de AlCNi_3 et GaCNi_3 ; certains paramètres élastiques polycristallins de InCNi_3 , ZnCNi_3 et CdCNi_3 ; les vitesses acoustiques longitudinale, transversale et moyenne dans AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 ; le paramètre de Grüneisen, le coefficient de dilatation thermique, la chaleur spécifique à pression constante, la chaleur spécifique à volume constant, le module de compression isotherme et le module de compression adiabatique, dans les conditions ambiantes, de AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 .

Les paramètres structuraux sont faiblement affectés par le remplacement du métal $\text{A}^{\text{II,III}}$ dans le réseau cristallin $\text{A}^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$. Les matériaux ACNi_3 sont mécaniquement stables, élastiquement anisotropes, métalliques, ductiles et loin de la frontière de la fragilité. Le recouvrement entre les bandes de valence et de conduction est dû aux états Ni $3d$ croisant le niveau de Fermi suivant les directions X-M et M- Γ pour les composés $\text{A}^{\text{III}}\text{CNi}_3$

et suivant les directions R- Γ , Γ -X, X-M et M- Γ pour les composés $A^{II}CNi_3$. Les états en haut de la bande valence et en bas de la bande de conduction sont dus majoritairement aux états étendus Ni 3*d*, mélangés avec des états C 2*p*. Une singularité de van Hove, résultant principalement d'états Ni 3*d*, apparaît sous le niveau de Fermi. Les états des atomes A jouent un rôle mineur dans les propriétés électroniques et, par conséquent, dans la liaison chimique des matériaux $ACNi_3$. Les états de valence A *d* sont localisés. Les états de valence Ga 3*d* et In 4*d* sont semi-profonds. Ils sont situés au-dessous du pic C 2*s*, à -15.16 eV et -14.66 eV respectivement. Les états de valence Zn 3*d* et Cd 4*d* sont moins profonds que les états de valence Ga 3*d* et In 4*d*. Ils sont situés au-dessus du pic C 2*s*, à -6.97 eV et -8.54 eV respectivement. Le pic Zn 3*d* est localisé en bas de la bande de valence supérieure de $ZnCNi_3$. La liaison chimique dans ces matériaux présente un caractère mixte : métallique, covalente et ionique. Compte tenu de la valeur de leur coefficient de dilatation thermique, les matériaux $A^{II,III}CNi_3$ se classent dans groupe des solides à dilatation thermique élevée.

Nous avons également étudié les effets de la température et de la pression sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des anti-pérovskites $ACNi_3$ (A = Al, Ga, In, Zn, Cd). La compressibilité des matériaux $A^{II,III}CNi_3$ varie peu d'un matériau à l'autre. C_{11} est la constante élastique qui augmente le plus fortement avec la pression alors que C_{44} croît très faiblement avec la pression. Les anti-pérovskites cubiques $AlCNi_3$, $GaCNi_3$, $InCNi_3$, $ZnCNi_3$ et $CdCNi_3$ ne sont plus mécaniquement stables pour des pressions supérieures à 132.9, 118.8, 185.9, 101.8 et 174.6 GPa respectivement.

RÉSUMÉ

Nous avons effectué des calculs ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des anti-pérovskites $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$), en comparaison avec les composés $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$). Nos calculs ont été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW), combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye pour l'étude des propriétés thermodynamiques. Nous avons traité le potentiel d'échange et de corrélation avec les fonctionnelles LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol.

Nous donnons dans cette étude un certain nombre de premières prédictions, notamment en ce qui concerne : les paramètres élastiques de AlCNi_3 et GaCNi_3 ; certains paramètres élastiques polycristallins de InCNi_3 , ZnCNi_3 et CdCNi_3 ; les vitesses acoustiques longitudinale, transversale et moyenne dans AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 ; le paramètre de Grüneisen, le coefficient de dilatation thermique, la chaleur spécifique à pression constante, la chaleur spécifique à volume constant, le module de compression isotherme et le module de compression adiabatique, dans les conditions ambiantes, de AlCNi_3 , GaCNi_3 et InCNi_3 .

Les matériaux ACNi_3 sont mécaniquement stables, élastiquement anisotropes, métalliques, ductiles et loin de la frontière de la fragilité. Les états en haut de la bande valence et en bas de la bande de conduction sont dus majoritairement aux états étendus Ni $3d$, mélangés avec des états C $2p$. Une singularité de van Hove, résultant principalement d'états Ni $3d$, apparaît sous le niveau de Fermi. Les états des atomes A jouent un rôle mineur dans les propriétés électroniques et, par conséquent, dans la liaison chimique des matériaux ACNi_3 . La liaison chimique dans ces matériaux présente un caractère mixte : métallique, covalente et ionique.

Mots-clés : anti-pérovskites $A^{II,III}C\text{Ni}_3$, DFT, FP-LAPW, propriétés structurales, constantes élastiques, densité d'états, propriétés thermodynamiques

ABSTRACT

We performed ab initio calculations of structural, elastic, electronic, and thermodynamic properties of $A^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$) antiperovskites, in comparison with $A^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$) compounds. Our calculations were done in the framework of the density functional theory (DFT), using the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, combined with the quasi-harmonic Debye model when studying the thermodynamic properties. We treated the exchange-correlation potential with LDA, GGA-PBE, and GGA-PBESol functionals.

We give in this study a number of first predictions, especially as regards : the elastic parameters of AlCNi_3 and GaCNi_3 ; some elastic parameters of polycrystalline InCNi_3 , ZnCNi_3 , and CdCNi_3 ; the longitudinal, transverse, and average acoustic velocities in AlCNi_3 , GaCNi_3 , and InCNi_3 ; the Grüneisen parameter, the thermal expansion coefficient, the specific heat at constant pressure, the specific heat at constant volume, the isothermal bulk modulus, and the adiabatic bulk modulus, under ambient conditions, of AlCNi_3 , GaCNi_3 , and InCNi_3 .

ACNi_3 materials are mechanically stable, elastically anisotropic, metallic, ductile, and far from the boarder of the brittleness. The states at the top of the valence band and the bottom of the conduction band are due mainly to extended Ni $3d$ states, mixed with C $2p$ states. A van Hove singularity, resulting mainly from Ni $3d$ states, appears below the Fermi level. The states of A atoms play a minor role in the electronic properties and, therefore, in the chemical bonding of ACNi_3 materials. The chemical bonding in these materials presents a mixed character : metallic, covalent, and ionic.

Keywords : $A^{\text{II,III}}\text{CNi}_3$ antiperovskites ; DFT ; FP-LAPW ; structural properties ; elastic constants ; density of states ; thermodynamic properties

ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية والمرونية و الحرارية للمركبات المعروفة باسم $A^{II}CNi_3$ و بالمقارنة مع المركبات "les antiperovskites" $A^{III}CNi_3$ ($A^{III} = Al, Ga, In$) ($A^{II} = Zn, Cd$). أجرينا الحسابات في إطار نظرية الكثافة الالكترونية (DFT) باستخدام طريقة FP-LAPW إلى جانب نموذج ديباي شبه التوافقي لدراسة الخصائص الحرارية. تم حساب طاقة التبادل والارتباط: (E_{XC}) باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم : GGA-PBE و (GGA-PBEsol).

نقدم في هذه الدراسة عددا من القيم المتعلقة خاصة بالمعاملات المرونية للمركبين $GaCNi_3$ و $AlCNi_3$ بعض المعاملات المرونية polycrystallins لـ $InCNi_3$ ، $ZnCNi_3$ و $CdCNi_3$ ، سرعة الصوت الطولية و العرضية و المتوسطة في المركبات $AlCNi_3$, $GaCNi_3$ et $InCNi_3$ ، معامل Grüneisen، معامل التمدد الحراري ، الحرارة النوعية تحت ضغط ثابت ، الحرارة النوعية تحت حجم ثابت، معامل الانضغاط تحت درجة حرارة ثابتة و معامل الانضغاط مكظوم الحرارة في الشروط النظامية للمركبات $AlCNi_3$ ، $GaCNi_3$ و $InCNi_3$.

ان المركبات $ACNi_3$ مستقرة ميكانيكيا، ذات خواص مرونية متباينة المناحي، معدنية، مرنة و بعيدة عن الحدود الهشة. الحالات الواقعة في الجزء العلوي من عصابة التكافؤ و الجزء السفلي من عصابة التوصيل راجعة أساسا إلى الحالات الممتدة $Ni 3d$ مختلطة مع الحالات $C 2P$. تفرّد $singularité$ فان هوف ، ناتج اساسا من الحالات $Ni 3d$ ، يظهر تحت مستوى فيرمي تلعب حالات الطاقة في الذرات A دورا ثانويا في الخصائص الإلكترونية، وبالتالي، في الروابط الكيميائية المواد $ACNi_3$. الرابطة الكيميائية في هذه المواد ذات طابع مختلط: معدنية، تساهمية و أيونية.

الكلمات المفتاحية: $A^{II,III}CNi_3$ anti-pérovskites، FP-LAPW، DFT ، الخصائص البنيوية ، الثوابت المرونية، كثافة الحالات، الخصائص الحرارية.