

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option: Physique Appliquée

Thème :

**Etude du premier principe de la structure cubique des
composés binaires PrN et PrP**

Présenté par:

M^{elle}: AISSA KHADIDJA

Soutenu le 22 /10 / 2020 devant le jury composé de :

Dr OULD MOHAMED MOUNIR (Université Saad Dahlab Blida1)	Président
Dr LAOUES MUSTAPHA (Université Saad Dahlab Blida1)	Examineur
Dr AIDOUNI AHMED AMINE (Université Saad Dahlab Blida1)	Encadreur

Blida 1-2019/2020-

Remerciement

Tient tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant de mettre dans notre chemin des gens généreux et serviables, de nous enlever tous les obstacles et de nous donner le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier notre promoteur Mr AIDOUNI pour avoir suivi et orienté ce travail.

Nos vifs remerciements à :

Dr, OULD MOHAMED pour la présidence du jury.

Dr, LAOUES pour avoir examiné ce document.

Nous tenons à transmettre nos remerciements à tous les enseignants du département Physique.

En fin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis pour le soutien et leur contribution.

DEDICACES

Avant tout :

Je remercie Dieu tout puissant de ma vais donner la patience, le courage et le savoir Pour accomplir ce travail.

Aux joyaux de ma vie :

Ma très chère mère qui s'est tant sacrifiée pour les besoins de nos études.

Mon très cher père pour tous les efforts consentis afin de nous armer du savoir.

Mes chères sœurs, leurs amours et leurs dispositions, à qui je souhaite une longue et belle vie.

Mes amis particulièrement.

Ma famille.

Khadidja

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) des composés binaires à base de praséodyme PrX (X= P et N). Par méthode Approximation GGA avec FP - LAPW ab-initio.

Mots clés:

DFT, FP-LAPW, PrP , PrN

Abstract

In this work, we have studied the structural properties, within the framework of the density functional theory (DFT), using the method of augmented and linearized plane waves (FPLAPW) of binary compounds based on praseodymium PrX (X = P and N). By method GGA approximation with FP - LAPW ab-initio.

Keywords:

DFT, FP-LAPW, PrP, PrN

ملخص

باستخدام طريقة الموجات المستوية (DFT) في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية ، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية ، حسب الطريقة تقريب (N) و P = X). للمركبات الثنائية على أساس البراسيوديميوم (FPLAPW) المعززة والخطية .GGA مع FP - LAPW ab-initio.

الكلمات المفتاحية :

DFT, FP-LAPW, PrP, PrN

TABLE DES MATIERES

Remeciment

Dédicaces

Résumé

Abstract

ملخص

Introduction	2
Bibliographies.....	4

Chapitre 1

I. Introduction	6
I.1. Équation de Schrödinger	6
I.2. Principe des calculs DFT	7
I.2.1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité	7
I.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	7
I.2.3. Méthode de Kohn-Sham	9
I.2.3. 1. Equations de Kohn et Sham	10
I.2.3. 2. La solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule.....	11
I.3. Les approximations	12
I.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	12
I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	13
I.4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	16
I.5. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	16
I.6. Principe de la méthode LAPW	18
I.7. Concept de la méthode FP-LAPW	19
I.8. Wien2k.....	20

Bibliographies.....	22
Chapitre 2	
Introduction	25
Partie I : Matériaux étudiés	25
1- Les chalcogénures.....	25
2- Présentation des matériaux étudiés	26
2.1- Le praséodyme (Pr)	26
2.2- L'Azote(N).....	26
2.3- Le phosphore(P)	26
2.4- Nitrure de praséodyme (PrN).....	27
2.4.1- Structure moléculaire	27
Partie II : structures fondamentale prédites	28
1- Historique de l'étude des PrX(X=P et N)	28
2- Les principales structures étudiées	28
2.1- Structure de type NaCl(B1)	29
2.2- Structure de type CsCl (B2).....	30
2.3- Structure de type ZnS (blende) (B3)	31
Bibliographies.....	32

Chapitre 3

Introduction	35
I. Détails de calcul	35
III.2. Propriétés électroniques.....	41
III.2.1. Structure de bande	42
III.2.2. Densité d'état électronique	43
Bibliographies.....	45
Conclusion générale.....	47

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.

Figure	Titre	Page
Figure 1.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	15
Figure 1.2	Potentiel « Muffin-Tin ».	17
Figure 2.1	La structure du chlorure de sodium NaCl	29
Figure 2.2	La structure du chlorure de césium	30
Figure 2.3	La structure zinc-blende	31
Figure 3.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrN dans les différentes structures ; ZnS (blende), CsCl et NaCl, dans le (GGA).	39
Figure 3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrP dans les différentes structures ; ZnS (blende), CsCl et NaCl, dans le (GGA).	40
Figure 3.3	Structure de bande électronique de PrN le long des lignes de hautes symétries dans la phase B1 en utilisant la GGA.	42
Figure 3.4	Densité d'état électronique partielle de Nitrogène.	43
Figure 3.5	Densité d'état électronique partielle de praséodyme.	44
Figure 3.6	Densité d'état électronique totale de Nitrogène	44

Tableau	Titre	Page
3.1	Paramètres utilisés dans les calculs.	35
3.2	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé PrN comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS (blende), CsCl et NaCl.	37
3.3	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé PrP comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures NaCl, CsCl, ZnS (blende).	38

Liste d'abréviations

DFT : la théorie de la fonctionnelle de la densité.

GGA : L'approximation du gradient généralisé.

LDA : L'approximation de la densité locale.

LSD : La densité de spin locale.

LSDA : L'approximation de la densité de spin locale.

TPD : Désorption programmée en température.

Introduction

Introduction

La science des matériaux ont une grande importance en ce qui concerne leurs propriétés structurales, magnétiques, optiques et électroniques. Par conséquent, de nombreux efforts de recherche ont été concentrés sur la compréhension de leurs propriétés physiques et de leur application pratique [1–2].

Les simulations quantiques permettent aujourd’hui d’explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au passé sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd’hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Parmi ces méthodes ab-initio, nous trouvons celles utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, et qui ont connu un grand succès de par la précision des calculs et la facilité d’utilisation. Ces méthodes sont actuellement largement utilisées par la communauté scientifique pour la prédiction de nouveaux matériaux et l’amélioration de leurs propriétés.

La méthode utilisée est celle des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code Wien2K.

L’objectif de ce travail est d’aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires à base de praséodyme tels que Nitrure de praséodyme et phosphore de praséodyme. Pour ce faire, il faut déployer beaucoup d’efforts qui nécessitent la compréhension de la mécanique quantique, qui est basée sur la résolution de l’équation du Schrödinger. Cette résolution est construite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et dont le choix des fonctions d’onde a été basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de trois chapitres.

Le premier chapitre a été traité en deux parties, dans la première nous fournirons l’ensemble des théories nécessaires à la compréhension de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ensuite dans la seconde partie, nous exposons la méthode de base de calcul utilisée à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

Le deuxième chapitre regroupe les principaux résultats et leurs interprétations. Nous avons entrepris de faire une recherche statique de la structure la plus stable parmi trois structures prédites de ces deux matériaux binaires à base de praséodyme. Ensuite nous déterminons toutes les propriétés électroniques telles que la structure de bande électronique et la densité d'état électronique (DOS) dans la phase la plus stable.

Enfinement notre manuscrit sera achevé par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Bibliographies

- [1] F. Hulliger, in: K.A. Gschneidner Jr, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 4, North-Holland, Amsterdam, 1979, p. 153.
- [2] P. Soni, G. Pagare, V. Srivastava, S.P. Sanyal, Phase Transitions 82 (2009) 519–530.

Chapitre 1

Chapitre 1

I. Introduction

L'étude des propriétés électroniques et structurales des matériaux est basée sur la détermination de la structure de ces matériaux. Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à N corps. Depuis plusieurs décennies de nombreuses méthodes ont été mise au point pour traiter ce problème, tel que les méthodes de premier principe notamment ceux qui sont basées sur les concepts de mécanique quantique et qui consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans l'utilisation de données expérimentales.

I.1. Équation de Schrödinger

Un système moléculaire est défini comme un ensemble d'atomes en interaction qui peut être décrit en fonction de la position des particules constituantes (noyaux atomiques et électrons) et de leurs interactions via des forces coulombiennes électrostatiques. Toutes les propriétés observables d'un tel système peuvent être déterminées en principe par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger.

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{I.1}$$

Où E : est l'énergie totale du système, Ψ la fonction d'onde et H l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad \text{I.2}$$

Où : m : est La masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l.

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l.

D'une façon condensée. H s'écrit.

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$$

Où T_e : Est l'énergie cinétique des électrons

T_n : Est l'énergie cinétique des noyaux.

I.2. Principe des calculs DFT

I.2.1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

L'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde Φ normalisée selon :

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad \text{I.3}$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants.

- Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho] \quad \text{I.4}$$

- Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde. Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction Φ à $3n$ variables d'espace à une fonction ρ à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de F , hormis le fait qu'elle doit exister ...

I.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn[1] est de reformuler la théorie 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.

Premier théorème: Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité

$\rho(r)$ de la particule dans son état fondamental. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad \mathbf{I.5}$$

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. En tenant compte de l'approximation de Hartree, $F[\rho]$ est donnée par :

$$F(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}(\rho) \quad \mathbf{I.6}$$

Où $T(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons et le deuxième terme représente l'énergie électrostatique de répulsion des électrons $E_{ee}(\rho)$ (énergie de Hartree). Le troisième terme de l'égalité $E_{XC}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation. Il apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad \mathbf{I.7}$$

Dans $E_{XC}(\rho)$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb du système peut être réduite encore si les électrons de spin opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé, $E_{XC}(\rho)$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électrostatiques on prises en compte dans T_s et E_H .

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{XC}(\rho)$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(r)]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit.

Il est surtout plus petit que $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$, $T_s[\rho(r)]$ et $E_H[\rho(r)]$, trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système.

Deuxième théorème : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ce théorème sous-tend le principe variationnel.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{I.8}$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin up et down.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad \text{I.9}$$

I.2.3. Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \text{I.10}$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dv_1$:

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty}^0 \sum_{i,k} \frac{Z_k \rho(\vec{r}_1)}{R_{ik}} dv_1 \quad \text{I.11}$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad \text{I.12}$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (self interaction)!

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham φ_i ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans

interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle. \quad \text{I.13}$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$\begin{aligned} E = & -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \\ & + \sum_i \int \sum_{i,k} \frac{Z_k |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 dv_1}{R_{ik}} \\ & + \sum_{i,j>i} \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 \\ & + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad \text{I.14}$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

I.2.3. 1. Equations de Kohn et Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham[4] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent.

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i(\mathbf{r})^* \Psi_i(\mathbf{r})$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent.

Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right\}\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{I.15}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{I.16}$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad \text{I.17}$$

Avec $V_{XC}(\mathbf{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad \text{I.18}$$

$$\text{Et : } V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{I.19}$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{I.20}$$

I.2.3. 2. La solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad \text{I.21}$$

Où $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit :

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad \text{I.22}$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{I.23}$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

I.3. Les approximations

Pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}(\rho)$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation. Différentes approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA, l'approximation du gradient généralisé ou GGA et l'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson ou mBJ ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [3] qui suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour qu'on puisse écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho = \rho(r)) \rho(r) \quad \text{I.24}$$

$$\text{Avec : } \quad \varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{homo}(\rho(r)) \quad \text{I.25}$$

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ .

Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs MonteCarlo. Ceci a été fait au début des années 80 [1]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité varie de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [2, 3].

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{I.26}$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de Corrélation d'un gaz d'électrons libres.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.27}$$

ε_x Est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit :

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{I.28}$$

I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange –corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $[\nabla\rho(\vec{r})]$. Grace à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans le formalisme de la GGA [5-7], La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme. Comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad \text{I.29}$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange–corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA [6-7] est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA

permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergie d'atomisation est abaissée à 3-7% lorsqu'une fonctionnelle GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20 à 30% [8, 9].

Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales [10, 11]. Les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [12, 13] et à l'origine d'allonger et d'assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement [14] les résultats obtenus au niveau LDA.

Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale.

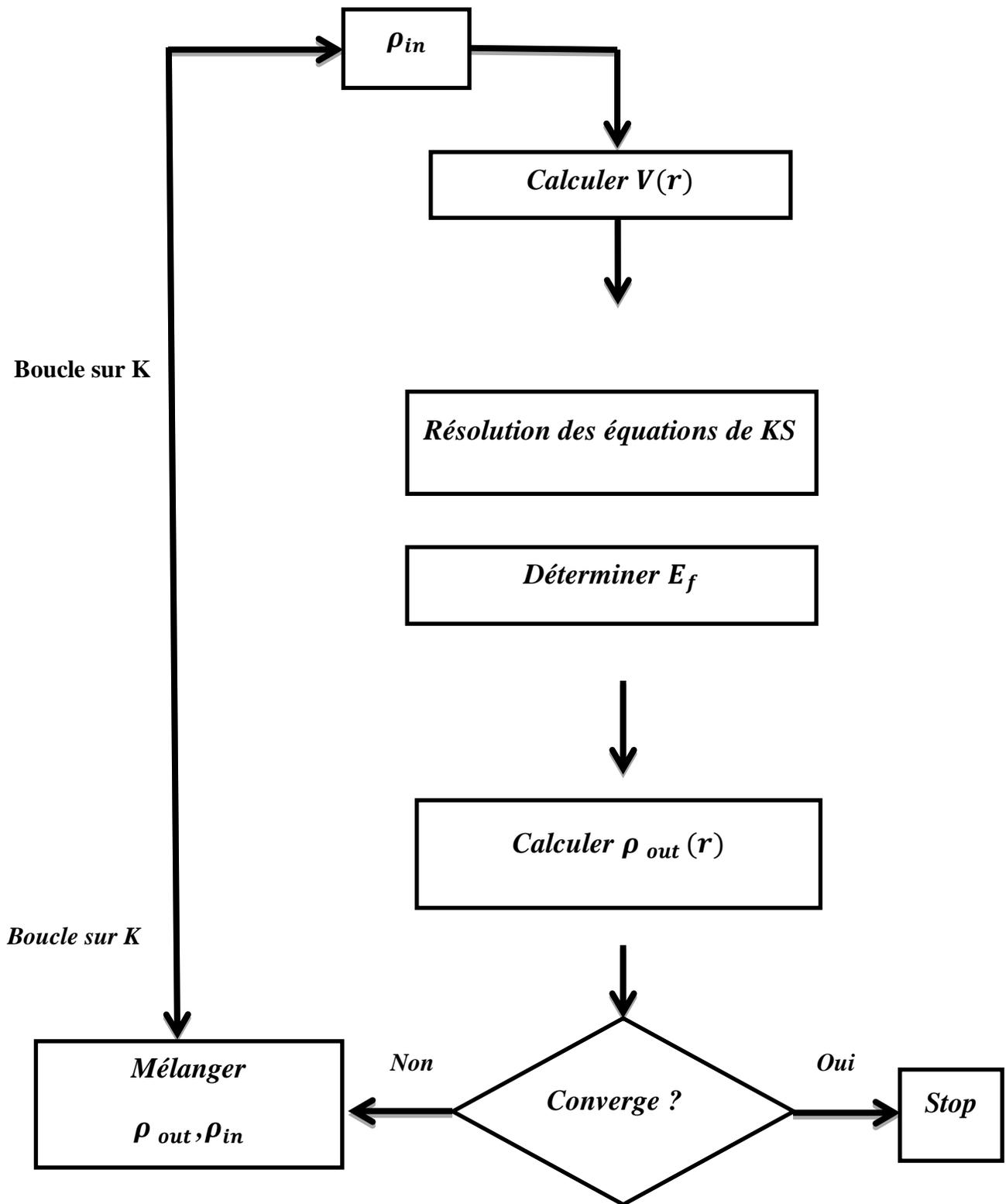


Figure 1.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon la nécessité des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi- empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon autocohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

D'une manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes suivantes : LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full PotentialLinearizedAugmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo-Potentiel).

Slater a développé en 1937 la méthode APW, où dans le solide, les électrons à proximité du noyau se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils sont décrits par des orbitales atomiques, et dans les régions éloignées du noyau, les électrons sont plus ou moins libres de sorte qu'on convienne de les décrire par des ondes planes. Ainsi, on divise l'espace en deux régions distinctes : une sphère de rayon $R\alpha$ centrée, sur le noyau de chaque atome, communément appelée 'sphère muffin-tin', et l'espace restant à l'extérieur de ces sphères appelé la région interstitielle [15].

I.5. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearisedaugmented plane wave), développée par Andersen [16] elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW en 1937, Slater [17] proposa comme base les fonctions d'ondesplanes augmentées (APW) Pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW basée sur l'approximation «Muffin-tin» pour décrire le potentiel cristallin, selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions : La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm} & r < R_0 \end{cases} \quad \text{I.30}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [19] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{I.31}$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

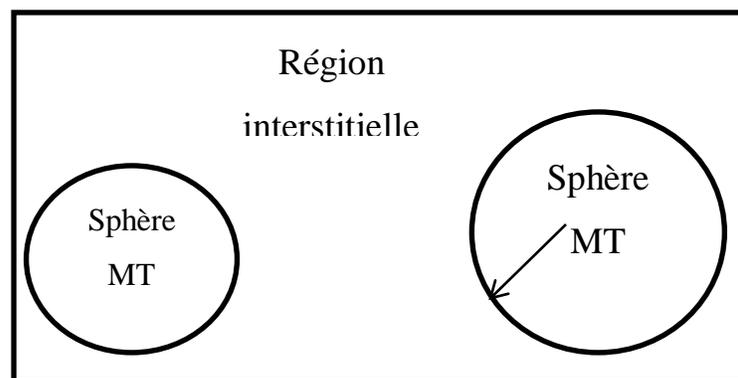


Figure 1.2 : Potentiel « Muffin-Tin ».

Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle. Les fonctions radiales sont définies par l'équation antérieure, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [18]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{I.32}$$

E_1, E_2 Sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l (|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^* (K + G) \quad \text{I.33}$$

J_l : La fonction de Bessel.

I.6. Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW [19, 20] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad \text{I.34}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_L et U_I assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW) :

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{I.35}$$

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) U_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad \mathbf{I.36}$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

I.7. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentée linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [21] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \mathbf{I.37}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \mathbf{I.38}$$

I.8. Wien2k

Historiquement, le code de simulation Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [22] à l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche).

Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [23, 24], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [25], les oxydes non ferromagnétiques [26] et même les molécules [27]. Le package Wien2k [28] est écrit en langage FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des différents calculs des propriétés dans les corps solides, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN: est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence

Soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence. Pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

Bibliographies

- [1] S. Chatterjee and U. Pal, *Optical Eng.* 32 (1993) 2923.
- T. K. Chaudhuri, *Int. Energy Res.* 16 (1992) 481.
- M.T. Mohammad, *Sol. Energy Mat.* 20 (1990) 297.
- [2] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez and M. T. S. Nair, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1149 (1989) 88.
- [3] D.L. Mitchell, R.F. Wallis, *Phys. Rev.* 151 (1966) 581.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [5] J.P. Perdew, *Phys. Rev.* B33 (1986) 8822.
- [6] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B46 (1992) 6671.
- [7] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [8] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 889.
- [9] C. Adamo, M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2643.
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B46 (1992) 6671.
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B48 (1993) 4978.
- [12] B. Hammer, K. W. Jacobson, J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3971.
- [13] C. G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4886.
- [14] V. Ozolinš, M. Korling, *Phys. Rev.* B48 (1993) 18 304.
- [15] S. Cottenier, *Density functional Theory and the family of (LAPW-methods): a step by step introduction* (2002).
- [16] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* B12 (1975) 3060.

- [17]J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [18]J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [19]X. Liu and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7754.
- [20]J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [21]D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212 (1979) 662.
- [22]P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna (1997).
- [23]P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52 (1989) 153.
- [24]P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3545.
- [25]K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B42 (1990) 2051.
- [26]B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineral. 81 (1996) 545.
- [27]B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1387.
- [28]X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1038.

Chapitre 2

Chapitre 2

Introduction

Ce chapitre est dédié aux principaux résultats des calculs par FP-LAPW réalisés sur les composés PrX ($X = \text{P}$ et N). Nous étudions les propriétés structurales et électroniques de ces composés binaires dans les structures cristallographiques : (NaCl , CsCl , ZnS).

Partie I : Matériaux étudiés

Il y a un intérêt expérimental et théorique croissant pour l'étude des terres rares monochalcogénures et monopnictides en raison de leurs structures électroniques complexes et leurs propriétés diversifiées et inhabituelles, en ce qui concerne les propriétés structurales et phononiques [1,2].

1- Les chalcogénures

Récemment, les chalcogénures de praséodyme ont attiré une grande attention en raison de leur potentiel applications dans la spintronique et les dispositifs de filtrage de spin et aussi pour hyperfine amélioré refroidissement nucléaire, et a ainsi ouvert un nouveau domaine de développement de dispositifs électroniques comme transistors à base métallique.

Il est bien connu [1] que tous les monochalcogénures et monopnictides de praséodyme cristallisent dans une structure cristalline simple de type NaCl (phase B1), formant ainsi une série qui peut être étudiée dans la théorie du potentiel interionique assez facilement. Les formes à haute pression de bismuthides de Ce et Pr sont rapportées coexister dans des structures cubiques de type CsCl (phase B2) et tétraogonales [3].

Les propriétés structurales des monochalcogénures et monopnictides du praséodyme ont été largement étudiés au cours des dernières décennies, à la fois expérimentalement et théoriquement, pour corrélérer leur instabilité de valence à haute pression. Dans le cas de Pr monopnictides, une transition de phase structurelle induite par la pression se produit à partir de la phase B1 à la structure tétraogonale centrée sur le corps, qui peut être considérée comme une phase B2 déformée.

2- Présentation des matériaux étudiés

2.1- Le praséodyme (Pr)

Le praséodyme ressemble aux métaux trivalents typiques des terres rares. Praséodyme, le voisin du cérium dans le tableau périodique présente de nombreuses propriétés particulières que l'on trouve dans le cérium et ses composés.

Généralités

- Symbole : Pr
- Numéro atomique : 59
- Électrons par niveau d'énergie : 2, 8, 18, 21, 8, 2
- Masse atomique : 140,908 u
- Densité : 6,773
- Point de fusion : 931 °C

2.2- L'Azote(N)

- Numéro atomique 7
- Masse atomique 14,0067 g.mol⁻¹
- Masse volumique 1,25.10⁻³ g.cm⁻³ à 20°C
- Température de Fusion -210 °C
- Température d'ébullition -195,8 °C
- Configuration électronique [He]
- Découverte En 1772 par Rutherford

2.3- Le phosphore(P)

Généralités

- Symbole : P
- Numéro atomique : 15
- Électrons par niveau d'énergie : 2, 8, 5
- Masse atomique : 30,9738 u

- Isotopes les plus stables : ^{31}P stable avec 16 neutrons (100 %)
- Série : non-métaux
- Groupe, période, bloc : 15 (VA), 3, p
- Densité : 1,82 (blanc), 2,16 (rouge), entre 2,25 et 2,69 (noir)
- Point de fusion : 44,15 °C (blanc)
- Point d'ébullition : 280,5 °C

2.4- Nitrure de praséodyme (PrN)

- Formule: PrN
- Formule du système de Hill: N₁ Pr₁
- Numéro de registre CAS: [25764-09-4]
- Poids de formule: 154,914 g/mol
- Classe: nitrure
- Couleur:
- Apparence: solide cristallin
- Point de fusion:
- Point d'ébullition:
- Densité: 7460 kg m⁻³
- **Classe de danger:** Non

Voici quelques synonymes de nitrure de praséodyme :

- nitrure de praséodyme
- nitrure de praséodyme (III)

L'indice d'oxydation du praséodyme dans le nitrure de praséodyme est de **3**.

2.4.1- Structure moléculaire

- **Structure 2D**



Partie II : structures fondamentale prédites

1- Historique de l'étude des PrX(X=P et N)

Dans la famille de la famille des nitrures de terres rares a également un large gamme application et un grand nombre de ces nitrures existent en phase NaCl (B1) [4,5]. Malgré l'exposition de nombreux éléments théoriques et recherche expérimentale sur les nitrures de terres rares, on en sait peut correctement les propriétés structuralles, élastiques et thermo dynaiques du composé PrN.

Kocak et al. [6] ont analysé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques du PrN avec diverses structures cristallines en utilisant étude des premiers principes. Ils ont rapporté que la structure de NaCl est le la plus stable parmi les différentes structures. Larson et al. [7] ont étudié la structure électronique des nitrures de terres rares en utilisant calculs de la théorie fonctionnelle de la densité dans la densité de spin locale approximation avec l'approche de correction Hubbard-U (LSDA ρ U) dans la structure NaCl. Yang et al. [8] ont étudié l'élastique et propriétés de dureté des nitrures de terres rares dans la structure NaCl en utilisant étude des premiers principes.

Expérimentalement Imamura et al. [9] ont a rapporté les propriétés catalytiques de divers nutrures nanocristallins comme PrN, en utilisant ll'analyse par diffraction des rayons X(XRD) et désorption programmée en temperature(TPD).

Kocak et al.[10] ont présenté les propriétés structurelles, élastiques, dynamiques et thermodynamiques de PrP en utilisant le premier principe. Vaitheeswaran et al. [11] ont présenté les propriétés structurales et électroniques des monochalcogénures et monopnictides de praséodyme utilisant l'auto-interaction approximation corrigée (SIC) de la densité de spin locale (LSD).

Des études expérimentales sur la PrP [12] révèlent une transition cristallographique de B1 à une structure tétragonale (B2 déformée) autour de 26 GPa avec un volume effondrement de 12,1%.

2- Les principales structures étudiées

Dans notre étude, nous nous sommes intéressé à étudier la phase la plus stable parmi cinq structures fondamentales prédites, à savoir la structure NaCl (chlorure de sodium), CsCl (chlorure de césium), ZnS (blende)

2.1- Structure de type NaCl(B1)

La structure du chlorure de sodium NaCl est présentée sur la figure (2.1).

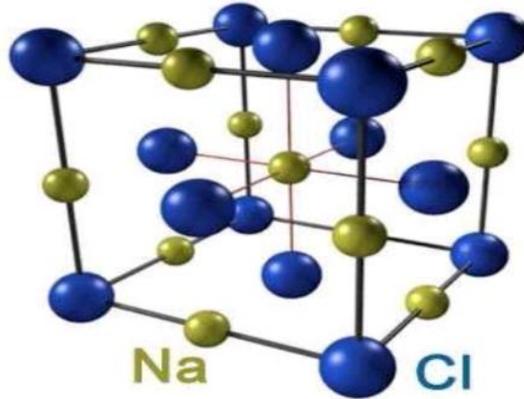


Figure 2.1 : Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl.

Les ions Cl^- sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment une cubique à face centré). Les ions Na^+ occupent tous les sites (6). Autrement dit, deux sous-réseaux CFC décalés d' $a/2$ Selon l'arrêt.

Tel que les positions des atomes est :

$$\text{Cl}^- : 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$\text{Na}^+ : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 00 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} 0; 0 \frac{1}{2} 00$$

- Coordinance :(6 ; 6) octaédrique
- Nombre de motifs par maille

$$\text{Cl}^- : 8 * 1/8 + 6 * 1/2 = 4 \text{ et } \text{Na}^+ : 12 * 1/4 = 4$$

Soit 4 motifs NaCl/ maille

2.2- Structure de type CsCl (B2)

La structure du chlorure de césium est schématisée sur la figure (2.2). Les ions Cl^- forment un réseau cubique Simple et les ions Cs^+ occupent les sites (8). Autrement dit deux sous-réseaux cubiques Simples décalés de $a \frac{\sqrt{3}}{2}$.

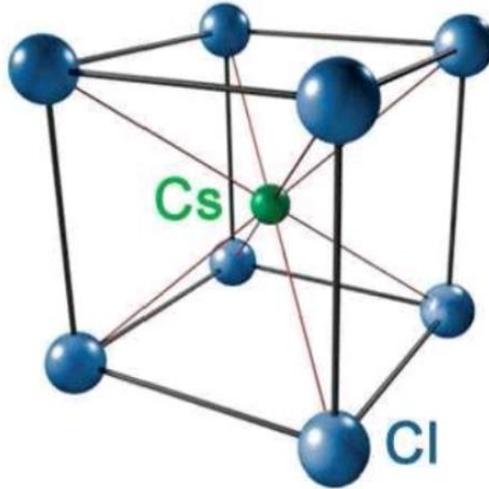


Figure 2.2 : La structure du chlorure de césium.

Ou les coordonnées de ses atomes est :

$$Cl^- : 000 ; Cs^+ ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

- Coordinance : (8 ; 8) cubique
- Nombre de motifs par maille :

$$Cl^- : 8 * \frac{1}{8} = 1 \text{ et } Cs^+ : 1 * 1 = 1$$

Soit 1 motif CsCl / maille

2.3- Structure de type ZnS (blende) (B3)

La structure zinc-blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique. La structure du ZnS (blende) est schématisée sur la figure (2.3).

Les coordonnées des atomes sont :

$$Zn^{+2}: 000 ; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

$$S^{-2}: \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} ; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} ; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} ; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$$

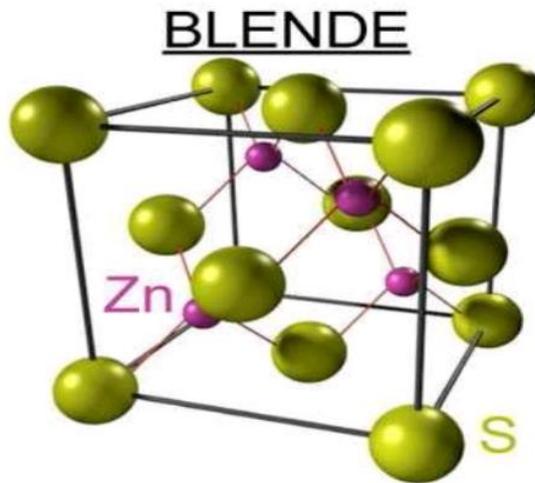


Figure 2.3 : La structure zinc-blende.

- Coordinence: (4;4) tétraédrique
- Nombre de motifs par maille :

$$S^{-2} : 8 * 1/8 + 6 * 1/2 = 4 \text{ et } Zn^{+2} : 4 * 1$$

Soit 4 motifs ZnS/maille.

Bibliographies

- [1] F. Hullinger, in Hand Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 4, K.A. Gschneidner Jr and L. Eyring, eds., North Holland Physics Publishing, New York, 1979, p. 153.
- [2] G. Pagare, V. Srivastava, S.P. Sanyal, and R.K. Singh, Structural properties of some semiconducting LnAs compounds at high pressure, Phys. Stat. Sol. (b) 241 (2004), pp. 3193–3197.
- [3] I. Shirovani, J. Hayashi, K. Yamanashi, K. Hirano, T. Adachi, N. Ishimatsu, O. Shimomura, and T. Kikegawa, X-ray study with synchrotron radiation of cerium and praseodymium monopnictides with the NaCl-type structure at high pressure, Physica B 334 (2003), pp. 167–174.
- [4] P. Larson, Walter R.L. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. B 75 (2007) 045114.
- [5] P. Pandit, V. Srivastava, M. Rajagopalan, S.P. Sanyal, Physica B 403 (2008) 4333-4337.
- [6] B. Kocak, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, Physica B 405 (2010) 4319.
- [7] P. Larson, W.R. Lambrecht, A. Chantis, M. Van, Phys. Rev. B 75 (2007) 045114.
- [8] J. Yang, F. Gao, H. Wang, H. Gou, Z. Li, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 499.
- [9] H. Imamura, T. Imahashi, M. Zaimi, Y. Sakata, J. Alloys Compd. 451 (2008) 636-639.
- [10] B. Kocak et al., Physica B 407, 316 (2012).
- [11] G. Vaitheeswaran et al., J. Phys.: Condens. Matter 16, 4429 (2004).
- [12] T. Adachi, I. Shirovani, J. Hayashi, O. Shimomura, Phys. Lett. A 250 (1998) 389-393.
- RT Sanderson dans Chemical Periodicity , Reinhold, New York, USA, 1960.
- NN Greenwood et A. Earnshaw dans Chemistry of the Elements , 2e édition, Butterworth, Royaume-Uni, 1997.
- FA Cotton, G. Wilkinson, CA Murillo et M. Bochmann, in Advanced Inorganic Chemistry , John Wiley & Sons, 1999.
- AF Trotman-Dickenson, (éd.) Dans Comprehensive Inorganic Chemistry , Pergamon, Oxford, Royaume-Uni, 1973.
- RWG Wyckoff, dans Crystal Structures, volume 1, Interscience, John Wiley & Sons, 1963.
- AR West en chimie de base de la chimie du solide , John Wiley & Sons, 1999.
- AF Wells in Structural inorganic chemistry , 4e édition, Oxford, Royaume-Uni, 1975.
- JDH Donnay, (ed.) Dans Crystal data determinative tables, ACA monograph number 5, American Crystallographic Association, USA, 1963.
- DR Lide, (ed.) Dans Chemical Rubber Company handbook of chemistry and physics , CRC Press, Boca Raton, Floride, USA, 77e édition, 1996.

JW Mellor dans un traité complet sur la chimie inorganique et théorique, volumes 1-16, Longmans, Londres, Royaume-Uni, 1922-1937.

JE Macintyre (ed.) Dans Dictionary of inorganic components, volumes 1-3, Chapman & Hall, Londres, Royaume-Uni, 1992.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Chapitre 3

Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses où même inaccessibles au laboratoire et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FPLAPW implémentée dans le code Wien2k.

Les détails de la méthode de calcul sont expliqués à la section 1. Les résultats obtenus pour chaque composé étudié sont présentés et discutés à partir de la section 2.

I. Détails de calcul

Nos calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW et en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les paramètres concernant le rayon des sphères MUFIN-TIN qu'on a utilisés dans notre calcul sont présentés dans le tableau suivant:

		PrN		PrP	
		Pr	N	Pr	P
RMT	NaCl	2,36	2,09	2,50	2,30
GGA	CsCl	2,50	2,30	2,50	2,50
	ZnS	2,28	2,02	2,50	2,33

Tableau 3.1 :Paramètres utilisés dans les calculs.

Cette étape est fondamentale, car elle nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés, tel que le paramètre cristallin, pour cela nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale et ceci pour plusieursvaleurs du paramètre de maille. Afin de déterminer les données structurales, à savoir le paramètre de maille, le module de compressibilité B

et sa dérivée B' , nous ajustons les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{\dot{B}} \left[\frac{(V_0/B)^{\dot{B}}}{\dot{B}-1} - 1 \right] - \frac{BV_0}{\dot{B}-1} \dots \dots \dots (III.1)$$

Tel que :

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

E_0 : L'énergie à l'équilibre.

Le module de compression est donné par le volume équivalent au minimum de la courbe $E_{tot}(V)$:

$$V = v_0 \left(1 + \frac{BP}{B_0} \right)^{-1/\dot{B}} \dots \dots \dots (III.2)$$

Le module de compression est donné par le volume équivalent au minimum de la courbe :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (III.3)$$

Et sa dérivée est :

$$\dot{B} = \frac{\partial B}{\partial P} \dots \dots \dots (III.4)$$

Les figures 1 et 2 représentent la variation de l'énergie totale en fonction de volume, pour les deux matériaux dans différentes phases de structures cubiques fondamentales, à savoir la structure NaCl, la structure CsCl et la structure ZnS ; en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA.

Il est très clair que l'énergie minimale est celle de la structure rocksalt (NaCl), par rapport aux deux autres structures étudiées ; ce qui fait que la NaCl, soit la phase la plus stable parmi les phases étudiées ; ces résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentaux [1-2] et les études théoriques réalisés [3-4] sur les différentes propriétés des matériaux de PrX.

Notez bien qu'à haute pression la phase ZnS, ne pourra jamais être une phase de transition pour les deux binaires, et que fort possible le PrN et PrP peuvent adopter la phase CsCl sauf s'ils existent d'autres structures qui n'ont pas été étudié, et qui ont une énergie minimale par rapport à

celle de la phase CsCl (perspectives). Ces résultats sont en bonne correspondance avec d'autres résultats théorique ou expérimentaux [1-2] ou[3-4].

Les valeurs des paramètres structuraux sont obtenues avec les deux approximations LDA et GGA dans les structures étudiées, sont illustrés dans les tableaux (3.2, 3.3) comparés avec les données théoriques et les mesures expérimentales disponibles.

Ces résultats sont aussi en bon accord avec les autres valeurs obtenues soit par les études théoriques ou bien les mesures expérimentales.

PrN	Résultat GGA	résultats expérimental	Autres GGA
(B1)			
a	5.06	5.13	5.22
<i>B</i>	147.02	-	129.14
<i>B'</i>	4.86	-	3.97
(B2)			
a	2.98	-	3.16
<i>B</i>	158.57	-	119.43
<i>B'</i>	4.11	-	4.21
(B3)			
a	5.27	-	5.56
<i>B</i>	114.05	-	92.25
<i>B'</i>	4.48	-	3.82

Tableau 3.2 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé PrN comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS (blende) (B3), CsCl (B2) et NaCl (B1).

PrP	Résultat GGA	résultats expérimental	Autres GGA
(B1)			
a	5.96	5.87	5.95
<i>B</i>	83.31	74 ± 2	75.21
<i>B'</i>	4.75	-	3.76
(B2)			
a	3.41	-	3.62
<i>B</i>	90.20	-	74.07
<i>B'</i>	2.1	-	3.70
(B3)			
a	6.45	-	6.55
<i>B</i>	49.31	-	48.63
<i>B'</i>	3.54	-	3.75

Tableau 3.3 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé PrP comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures NaCl (B1) , CsCl (B2), ZnS (blende) (B3).

(B3)

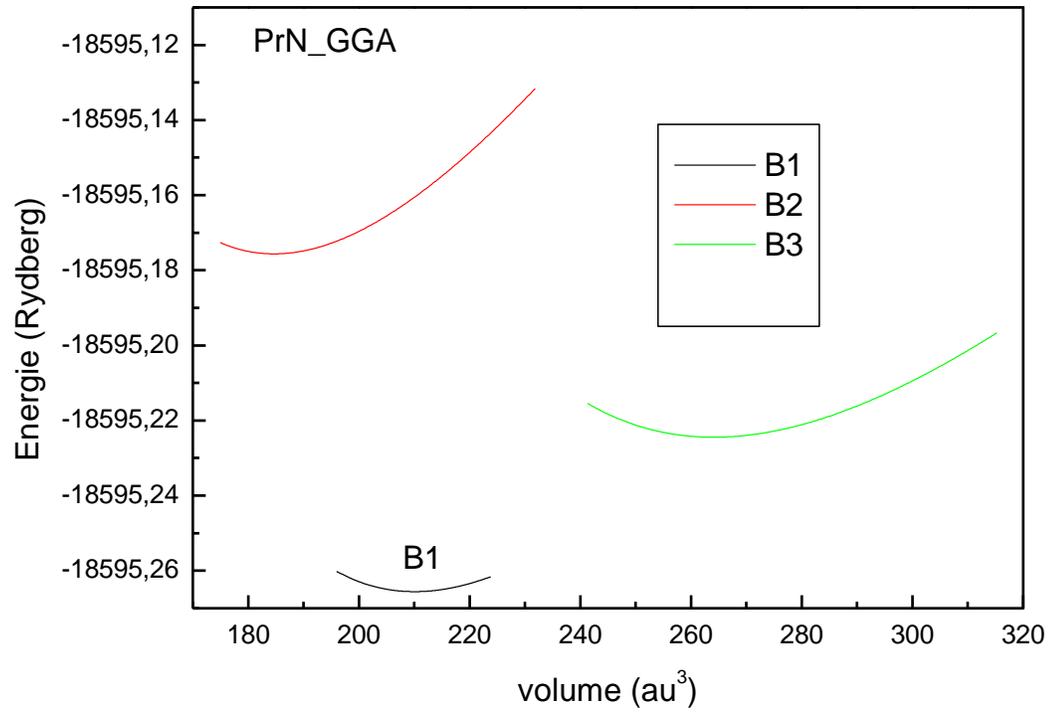


Figure 3.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrN dans les différentes structures ; ZnS (blende) (B3) , CsCl (B2) et NaCl (B1), dans le (GGA).

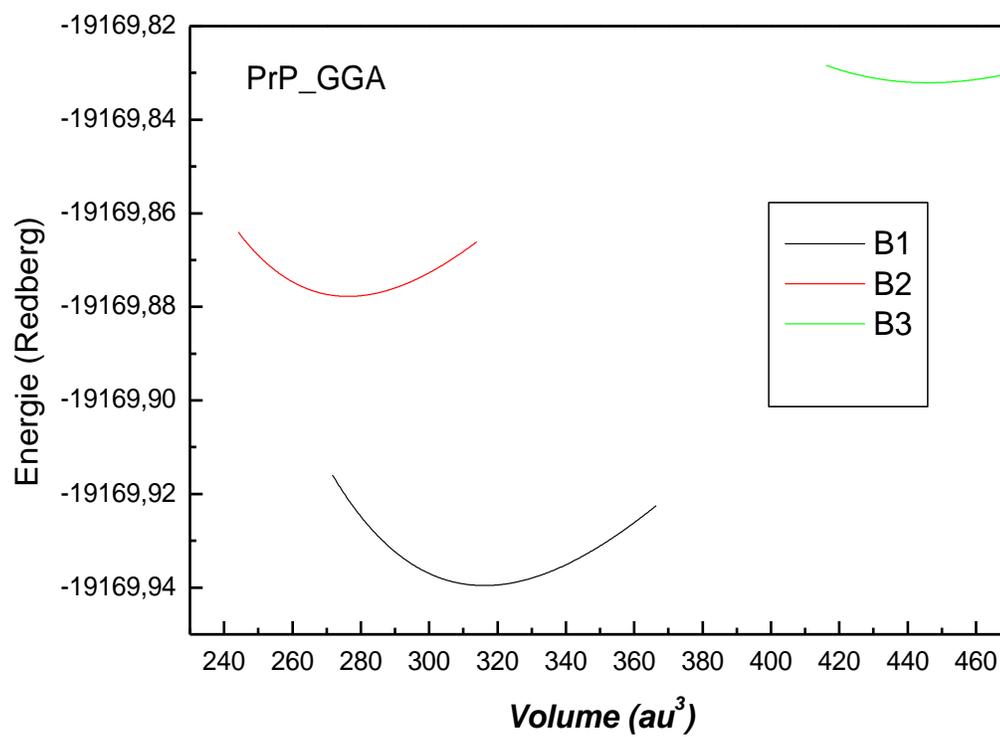


Figure 3.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrP dans les différentes structures ; ZnS (blende) (B3) , CsCl (B2) et NaCl (B1), dans le (GGA).

III.2. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau, par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physique. Ces propriétés comprennent les structures de bande et les densités d'états.

Nous avons donc calculé dans un premier lieu, dans la phase la plus stable de PrN, la structure de bandes électroniques le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, en utilisant l'approximations de GGA; ensuite et dans les même conditions, nous avons entrepris de faire une étude détaillée sur les densités d'états électronique totales et partielles.

III.2.1. Structure de bande

Nous avons donc dans un premier temps étudié l'aspect électronique de PrN, pour ce faire, nous avons tracé la structure de bande le long des lignes de haute symétrie de la zone de briouillin ; La 'Figure 3.3' représente cette structure électronique.

Nous avons constaté la présence d'un cas d'hybridation entre les bandes p (N) et de f (Pr) dans la direction X, il est aussi clair que qu'il y'a un chevauchement entre la bande de valence et celle de conduction, ce qui explique l'aspect métallique de ce matériau.

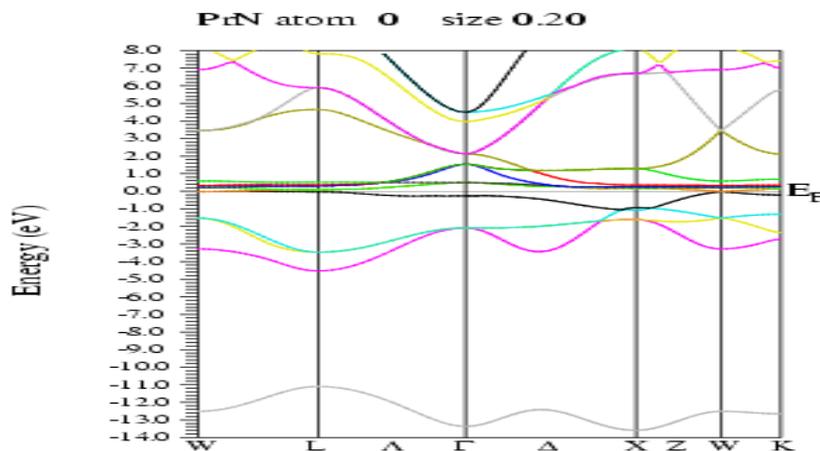


Figure 3.3 : Structure de bande électronique de PrN le long des lignes de haute symétries dans la phase B1 (NaCl) en utilisant la GGA.

III.2.2. Densité d'état électronique

Enfin et en dernier lieu, nous avons mené une étude détaillée sur la densité d'état électronique de PrN, dans la phase NaCl avec l'approximation GGA, à fin de préciser la nature de liaison entre le cation et l'anion.

Nous avons représenté les densités d'états électroniques totale et partielles, les figures 3.4, 3.5 et 3.6.

Le bas de la bande de conduction est prédominé par les états f de Pr, tandis que le haut de la bande de valence est totalement dominé par les états p de N (entre -5 eV et -1.5 eV) : ce qui confirme l'aspect et la nature de liaison métallique entre le praséodyme et le nitrogène.

Le bas de la bande de valence est essentiellement dominé par les états s de Nitrogène.

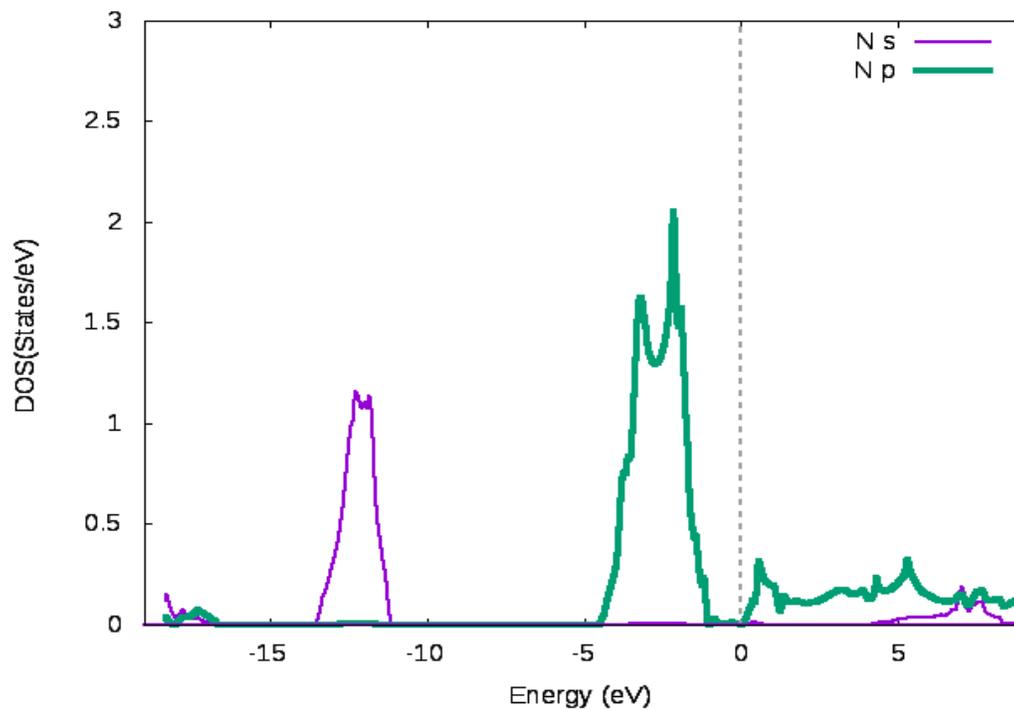


Figure 3.4 : Densité d'état électronique partielle de Nitrogène.

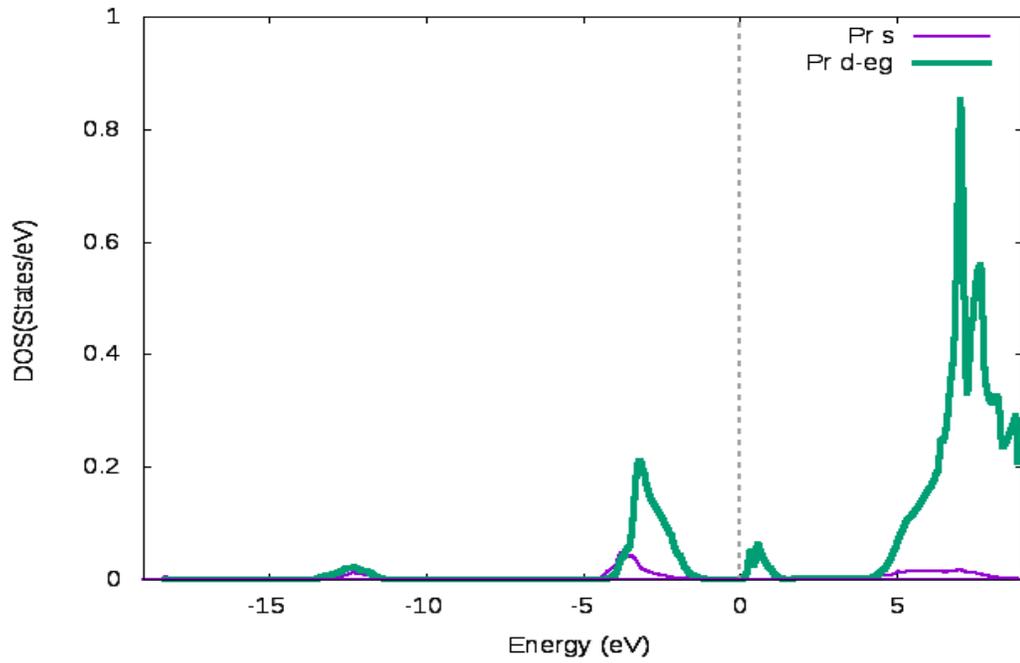


Figure 3.5 : Densité d'état électronique partielle de praséodyme.

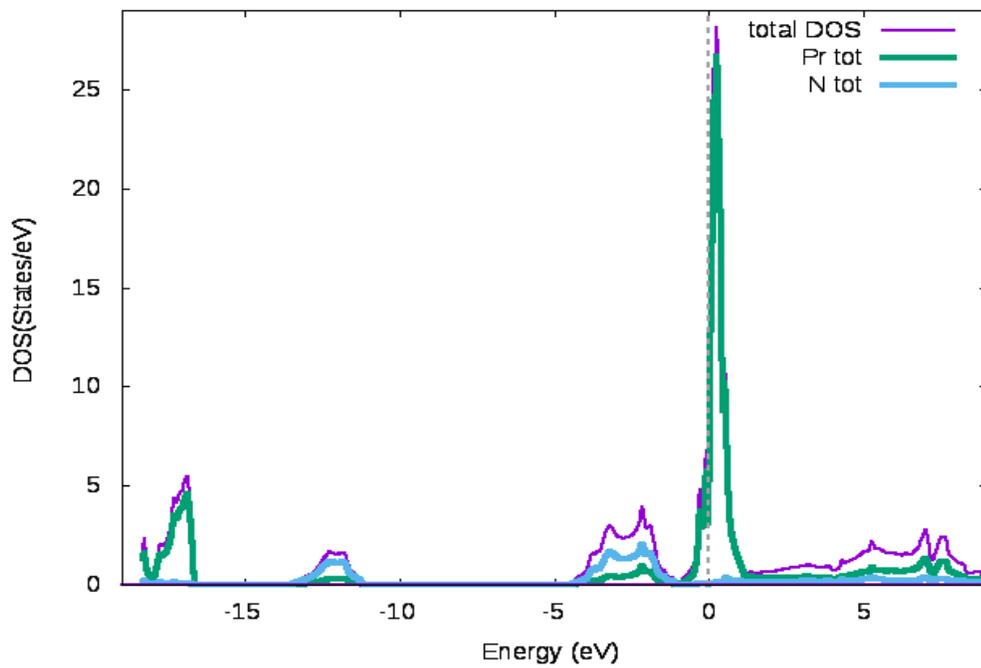


Figure 3.6 : Densité d'état électronique totale de Nitrogène.

Bibliographies

- [1] P.K. Jha, S.P. Sanyal, *Phys. StatusSolidi B* 205 (1998) 465.
- [2] P Ettmayer, J Waldhart, A Vendl, *Mon. Chem.* 110 (1979) 1109.
- [3] B. Kocak et al. / *Physica B* 405 (2010) 4139–4144
- [4] B. Kocak et al. / *Physica B* 407 (2012) 316–323

Conclusion

générale

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons présenté une étude ab-initio. En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW qui est implémentée dans le code Wien2k. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans le but de déterminer les propriétés structurales des composés binaires à base de praséodyme PrX (X= P et N).

Au départ nous avons tenté de chercher la phase la plus stable de chaque composé, parmi trois structures prédites à savoir les phases NaCl (B1), CsCl (B2), zinc blende ZnS (B3).

Pour ce faire, nous avons calculé, la variation de l'énergie totale des trois composés en fonction de volume dans les trois structures prédites et en utilisant l'approximation GGA. Les résultats ont montré que le PrN peut être synthétisé dans les deux phases cubiques, et la phase de rocksalt (B1), aussi que le composé PrP qui peut être synthétisé dans les mêmes deux phases cubiques, la phase du chlorure de césium (B2) et la phase de rocksalt (B1).

Nous avons donc trouvé que le PrN et PrP se cristallisent dans la phase structurale NaCl, et qu'à haute pression ; ces deux binaires peuvent adopter la phase CsCl et non la phase ZnS. Ces résultats sont en bon accord avec ceux mesuré expérimentalement ou calculé théoriquement avec d'autres méthodes de calculs.

Nous avons aussi obtenu des valeurs de paramètres structuraux tels que le paramètre de maille, en bon accord avec ceux trouvé par d'autres auteurs auparavant.

Dans un second travail, nous avons étudié les propriétés électroniques de PrN dans la phase NaCl, et avec l'approximation GGA, nous avons tracé la structure de bandes électroniques le long des lignes de haute symétrie.

Nous avons remarqué l'absence de gap, ce qui explique l'aspect métallique de PrN.

En conclusion, la méthode FP-LAPW s'est révélée bien appropriée pour l'étude des différentes propriétés physique de nos systèmes. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est très efficace pour le calcul et la prédiction des différentes propriétés des matériaux.