



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en : **PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des Matériaux

Intitulé :

**Étude des propriétés structurales, électroniques élastiques et
thermodynamiques de l'anti-pérovskites SnNCA_3**

Présenté par :

M. BELHIA REDHA ABDELKADER

Soutenu le **14/06/2026** devant le jury composé de :

M. AMARA Kadda	Pr.	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M. SAADAOUI Fatiha	MCA	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrante
M. ZEMOULI Mostefa	Pr.	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Co-Encadrant
M. ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2025/2026

Dédicace

Je dédie ce mémoire avec tout mon respect, ma reconnaissance et ma gratitude

À mes très chers parents, pour leur amour, leurs sacrifices, leurs encouragements et leur soutien inconditionnel.

À ma famille, pour son affection, ses prières et sa présence constante à mes côtés.

À mes amis(es) et à mes collègues, pour leur soutien, leur encouragement et les précieux moments partagés.

À tous mes enseignants, pour leurs connaissances, leur dévouement et leur contribution à ma formation.

Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, je leur adresse ma profonde gratitude.

.

BELHIA Redha

Remerciements

Ce travail de master a été réalisé au sein du Laboratoire d'études physico-chimiques de l'Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar, sous la direction de **Melle. SAADAoui Fatiha**. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordé, son encadrement rigoureux, sa disponibilité constante ainsi que son soutien indéfectible tout au long de ce mémoire de master. Ses précieuses orientations, ses grandes qualités scientifiques et pédagogiques, sa bienveillance et ses encouragements ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à mon co-encadreur, Monsieur **ZEMOULI Mostefa**, professeur à l'Université de Saïda, pour son accompagnement, ses conseils avisés, sa disponibilité et les nombreuses discussions scientifiques qui ont enrichi ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur **AMARA Kadda**, professeur à l'Université de Saïda Dr. Tahar Moulay de Saïda, de l'Université, qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur **EL KEURTI Mohammed**, professeur à l'Université de Saïda, d'avoir bien voulu examiner ce travail. Je lui suis reconnaissant pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail ainsi que pour leurs remarques et suggestions.

Je tiens enfin à adresser ma plus profonde gratitude à mes parents, les encouragements, les sacrifices et le soutien inconditionnel ont été une source permanente de motivation. Sans leur présence et leur confiance, ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire et dont les noms ne figurent pas dans ces quelques lignes. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Liste des tables

Tableau (3.1) : Constante de réseau a_0 (en Å), module de compressibilité B (en GPa) et la dérivée de module de compressibilité par rapport à la pression B'	39
Tableau (3.2) : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) et paramètres élastiques pour SnNCa_3 , modules de compressibilités (GPa), pression de Cauchy (CP, en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A).....	42
Tableau(3.3): Paramètres élastiques de SnNCa_3 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)	42
Tableau 3.4: vitesse longitudinale (v_l , en ms^{-1}), vitesse transversale (v_t , en ms^{-1}), vitesse moyenne (v_m , en ms^{-1}) et température de Debye	43

Liste des figures

Figure (3.1)	structure cristalline de SnNCa_3	36
Figure (3.2)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de SnNCa_3 calculée par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol.....	38
Figure (3.3)	Structures de bandes de SnNCa_3 calculée avec l'approximation GGA-BPE.....	44
Figure (3.4)	Densités d'états partielles et totale du composé SnNCa_3 calculées avec L'approximation GGA-PBE.....	44
Figure (3.5)	La variation du paramètre (a) en fonction de la Température	45
Figure (3.6)	La variation du module de compressibilité en fonction de la Température.....	46
Figure (3.7)	Dépendance en température de la capacité thermique de SnNCa_3 à volume constant (C_V)	47
Figure (3.8)	La variation de coefficient de dilatation thermique de SnNCa_3	47
Figure (3.9)	La variation de la température de Debye de SnNCa_3	48

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	
1. Rappels sur la mécanique quantique des solides	4
2. Approximation de Born- Oppenheimer	5
3. Équations de Schrödinger pour les électrons.....	6
1.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
1.4.1Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	7
1.4.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	7
1.4.3.Principe fondamental de la DFT.....	8
1.4.4. Importance physique.....	8
1.5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	9
1.5.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	9
1.5.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	9
1. 5.3. Importance physique des théorèmes.....	10
1.6. L'équations de Kohn-Sham.....	10
1.6.1. Système de Kohn-Sham.....	11
1. 6.2. Potentiel effectif.....	11
1.6.3.Densité électronique.....	11
1. 6.4. Cycle auto-cohérent (SCF)	12
1. 6.5. Importance physique.....	12
1.7. Approximation de l'échange-corrélation.....	12
1.7.1. Approximation LDA (Local Density Approximation)	13
1.7.2. Approximation GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation)	13
1.7.3. Approximation GGA-PBEsol.....	14
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW).....	
2.1. Principe général de la méthode LAPW.....	17
2. 2. Découpage de l'espace cristallin.....	18
2.3. Développement des fonctions d'onde	20
2. 4. Approximation linéarisée	21

2. 5. Méthode APW+lo.....	22
2.5.1. Motivation de la méthode APW+lo	23
2.5.2. Principe de la méthode APW+lo.....	23
2.5. 2 1. Ondes planes (région interstitielle)	23
2.5.2. 2. APW (Augmented Plane Waves)	23
2.5.2.3. Orbitales locales (lo)	24
2. 5.3. Avantage de APW+lo.....	24
2. 5.4. Interprétation physique.....	24
2. 5.5. Importance dans WIEN2k.....	25
2. 6. Paramètres de calcul.....	25
2.7. Initialisation	27
2.8. Calcul auto-cohérent.....	28
2.8.1. Construction de la structure initiale.....	28
Chapitre 3 : Résultats et discussions	
3.1. Détails de calcul.....	35
3.2. Propriétés structurales.....	36
3.3. Propriétés élastiques	39
3.3.1 Constantes élastiques.....	39
3.4. Propriétés électroniques.....	43
3.5. Propriétés thermodynamique.....	45
3.5.1 Paramètre (a)	45
3.5.2 Module de compressibilité	45
3.5.3 La capacité thermique à volume constant, $C_v(T)$, et du coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$	46
3.5.4 La température de Debye	48
Conclusion.....	51

Introduction générale

Les pérovskites idéales de type ABX_3 constituent une classe importante de matériaux cristallins appartenant au groupe d'espace cubique $Pm3m$ [1]. Leur structure est caractérisée par une disposition spécifique des éléments atomiques : l'atome B occupe la position centrale de la maille, les atomes A sont situés aux sommets, tandis que les atomes X se placent au centre des faces. Grâce à la diversité de leurs propriétés physiques, ces matériaux occupent une place importante dans plusieurs domaines technologiques. Ils peuvent en effet présenter des propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, catalytiques, ferroélectriques et diélectriques, ainsi que des comportements liés à la conduction ionique, à la magnétorésistance colossale et aux applications thermoélectriques [2,3]. De plus, certaines pérovskites sont connues pour leurs propriétés supraconductrices et pour les phénomènes de transition métal-isolant [4].

Une autre famille de matériaux apparentés est celle des nitrures et carbures pérovskites intermétalliques de composition générale AXM_3 , dans laquelle X correspond à un élément du groupe principal (III-V), A représente un élément non métallique tel que le carbone ou l'azote, et M est un métal de transition [5]. Ces composés attirent l'attention en raison de leurs propriétés physiques originales et de leurs perspectives d'applications technologiques, notamment dans le domaine de la magnétorésistance géante [6]. Ils sont appelés antipérovskites en raison de leur arrangement atomique opposé à celui des pérovskites conventionnelles : dans cette structure, les métaux de transition occupent les sommets de l'octaèdre, alors que leur position est différente dans les pérovskites classiques [7]. Les composés intermétalliques antipérovskites AXM_3 présentent également des similitudes structurales avec les alliages intermétalliques de type $AuCu_3$ et avec certaines pérovskites oxydes traditionnelles, comme $CaTiO_3$ [8].

Parmi ces matériaux, $MgCNi_3$ occupe une place particulière puisqu'il a été identifié comme le premier supraconducteur exempt d'oxygène avec une température critique proche de 8 K [9]. Cette découverte a conduit à un intérêt accru pour l'étude de ses propriétés fondamentales à travers de nombreuses recherches expérimentales et théoriques. Par la suite, des composés similaires, notamment $AlCNi_3$, ont également fait l'objet d'études approfondies [10]. Dans une étude théorique complémentaire, Shim et al. [11] ont réalisé des calculs *ab initio* afin d'analyser les caractéristiques électroniques et structurales de ces matériaux. Selon le calcul de leur conductivité électrique : $BiNCa_3$ et $SbNCa_3$ sont caractérisés par de faibles bandes interdites et sont donc semi-conducteurs, tandis que $PNCa_3$ et $AsNCa_3$ sont des isolants [12–14]. Dans ce travail nous avons étudié le matériau $SnNCa_3$ où la structure de ce mémoire est organisé comme suit : le chapitre 1 présente le fondement théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le chapitre 2 donne un aperçu concis de la méthodologie de calcul employée dans cette étude qui est la méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel total (FP-LAPW). Le chapitre 3 est consacré à la

Introduction générale

présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques et thermodynamiques. Enfin, les principaux résultats de ce travail sont résumés dans la conclusions.

Introduction générale

References

- [1] Z. Feng, Zhenbao Feng, Haiquan Hu, Shouxin Cui, Chenglin Bai, Solid State Commun. 148 (2008) 472–475.
- [2] A. Bouhemadou, F. Djabi, R. Khenata, Phys. Lett. A. 372 (2008) 4527–4531.
- [3] Bo Wu, Matvei Zinkevich, Fritz Aldinger, Wenqing Zhang, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 570–575. [4] Xiao-Juan Liu, Zhi-Jian Wu, Xian-Feng Hao, Hong-Ping Xiang, Jian Meng, Chem. Phys. Lett. 416 (2005) 7–13.
- [5] J.B. Goodenough, J.M. Longo, in: K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Magnetic and other Properties of Oxides and Related Compounds, in: Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 4a, Springer-Verlag, Berlin, 1970, pp. 126–275.
- [6] W.S. Kim, E.O. Chi, J.C. Kim, H.S. Choi, N.H. Hur, Solid State Commun. 119 (2001) 507–512.
- [7] J.H. Shim, S.K. Kwon, B.I. Min, Phys. Rev. 64 (2001) 180510 (R).
- [8] R.E. Schaak, M. Avdeev, W.L. Lee, G. Lawes, H.W. Zandbergen, J.D. Jorgensen, N.P. Ong, A.P. Ramirez, R.J. Cava, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1244–1251.
- [9] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Hass, m J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature 411 (2001) 54.
- [10] C.M.I. Okoye, Solid State Commun. 136 (2005) 605–610.
- [11] J.H. Shim, S.K. Kwon, B.I. Min, Phys. Rev. B 66 (R) (2002) 020406
- [12] Bouhemadou A and Khenata R 2007 Comput. Mater. Sci. 39 803
- [13] Okoye C 2006 Mater. Sci. Eng. B 130 101
- [14] Shein I and Ivanovskii A 2004 J. Solid State Chem. 177 61

Chapitre 1 : LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1. Rappels sur la mécanique quantique des solides

La mécanique quantique des solides constitue le cadre théorique fondamental pour la description des propriétés électroniques des matériaux à l'échelle atomique. Contrairement à la physique classique, l'état d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde Ψ contenant toute l'information physique accessible [1].

Un cristal est un système à N corps composé d'un très grand nombre d'électrons et de noyaux en interaction coulombienne. L'état quantique global est représenté par une fonction d'onde multi-particulaire :

$$\Psi = \Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (1.1)$$

où r_i désigne les coordonnées électroniques et R_I les coordonnées nucléaires.

Le système obéit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

L'Hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (1.3)$$

où :

- T_e : énergie cinétique des électrons
- T_n : énergie cinétique des noyaux
- V_{ee} : interaction électron–électron
- V_{nn} : interaction noyau–noyau
- V_{en} : interaction électron–noyau

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

La résolution exacte de cette équation est impossible pour les systèmes à plusieurs électrons en raison de la complexité du terme d'interaction électron–électron et de la dimension exponentielle de l'espace des configurations [2].

Ainsi, des méthodes approximatives sont nécessaires, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui remplace la fonction d'onde par la densité électronique comme variable fondamentale [3].

1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est une approximation fondamentale en physique quantique des solides et en chimie quantique. Elle repose sur la différence importante de masse entre les électrons et les noyaux atomiques, les noyaux étant environ 10^3 à 10^5 fois plus lourds que les électrons [4].

Cette différence entraîne une séparation des échelles de temps :

- Les noyaux évoluent lentement
- Les électrons s'adaptent instantanément à leurs positions

Ainsi, le problème quantique total peut être découpé en deux parties indépendantes.

Pour une configuration nucléaire fixée, les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux supposés immobiles. L'Hamiltonien électronique devient :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.4)$$

où la fonction d'onde électronique dépend uniquement des coordonnées électroniques, les positions nucléaires étant considérées comme des paramètres.

L'énergie électronique obtenue joue ensuite le rôle de surface d'énergie potentielle pour le mouvement des noyaux.

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

Cette approximation constitue la base de toutes les méthodes modernes de calcul de structure électronique, notamment la DFT et les méthodes de type LAPW [1].

1.3. Équations de Schrödinger pour les électrons

Après l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème quantique d'un solide peut être simplifié en considérant les noyaux atomiques comme des charges fixes. Dans ce cadre, seuls les électrons sont traités explicitement, évoluant dans un potentiel externe créé par les noyaux immobiles.

Le système électronique est alors décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.5)$$

où $\hat{H}_e$ est l'Hamiltonien électronique donné par :

$$\hat{H}_e = T_e + V_{ext} + V_{ee} \quad (1.6)$$

avec :

- T_e : énergie cinétique des électrons
- V_{ext} : potentiel externe dû aux noyaux
- V_{ee} : interaction électron-électron

Le terme V_{ee} est défini par :

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.7)$$

Ce terme est responsable de la corrélation électronique et constitue la principale difficulté du problème à N corps.

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

Ainsi, même si l'équation de Schrödinger est formellement exacte, sa résolution analytique est impossible pour les systèmes comportant plusieurs électrons en interaction [1].

Pour cette raison, des méthodes alternatives ont été développées afin de réduire la complexité du problème, en particulier en remplaçant la fonction d'onde multi-électronique par une quantité plus simple : la densité électronique.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) constitue aujourd'hui l'une des méthodes les plus puissantes pour l'étude des systèmes quantiques à N corps.

Elle repose sur une idée fondamentale : toutes les propriétés d'un système électronique peuvent être déterminées à partir de la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde complexe Ψ [2].

1.4.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn établit que :

La densité électronique du système fondamental détermine de manière unique le potentiel externe, et donc toutes les propriétés du système.

Ainsi, il existe une correspondance bijective entre :

- la densité électronique $\rho(\vec{r})$
- la fonction d'onde Ψ
- l'énergie totale du système

1.4.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème introduit un principe variationnel :

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

L'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité électronique, et atteint sa valeur minimale pour la densité exacte de l'état fondamental.

On peut écrire :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1.8)$$

où :

- $T[\rho]$: énergie cinétique fonctionnelle
- $V_{ext}[\rho]$: interaction électron–noyau
- $E_{ee}[\rho]$: interaction électron–électron

Cependant, la forme exacte de ces fonctionnelles, notamment $T[\rho]$ et $E_{ee}[\rho]$, n'est pas connue, ce qui constitue la principale limitation de la théorie [5].

1.4.3. Principe fondamental de la DFT

La DFT repose donc sur une reformulation du problème quantique :

- Au lieu de résoudre une fonction d'onde à $3N$ dimensions
- On résout une densité électronique à 3 dimensions seulement

Cela réduit considérablement la complexité numérique du problème.

1.4.4. Importance physique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente :

- la distribution spatiale des électrons
- la réactivité chimique des matériaux
- la nature des liaisons chimiques
- les propriétés électroniques et structurales

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

Ainsi, la DFT permet de relier directement la structure électronique aux propriétés macroscopiques des matériaux.

1.5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn constituent le fondement mathématique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils permettent de remplacer la fonction d'onde multi-électronique par la densité électronique comme variable fondamentale du système quantique.

1.5.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème affirme que la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, à une constante additive près, et par conséquent toutes les propriétés du système quantique.

Autrement dit :

- Deux systèmes différents ne peuvent pas avoir la même densité électronique fondamentale.
- La densité $\rho_0(\vec{r})$ contient toute l'information physique du système.

Mathématiquement, cela implique une correspondance bijective :

$$\rho_0(\vec{r}) \Leftrightarrow V_{ext}(\vec{r}) \Leftrightarrow \Psi_0 \quad (1.9)$$

Cette propriété est fondamentale car elle justifie le passage de la fonction d'onde Ψ (fonction à $3N$ variables) à la densité électronique (fonction à 3 variables). [6].

1.5.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème introduit un principe variationnel pour l'énergie.

Il stipule que l'énergie totale du système peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

$$E[\vec{\rho}] = F[\vec{\rho}] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.10)$$

où $F[\vec{\rho}]$ est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel externe.

Le principe variationnel impose que :

- Pour toute densité test $\rho(\vec{r})$, l'énergie calculée est supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental.
- L'énergie minimale est obtenue pour la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho(\vec{r})] \geq E[\rho_0(\vec{r})] \quad (1.11)$$

Ainsi, la résolution du problème quantique revient à rechercher la densité qui minimise la fonctionnelle d'énergie.

1.5.3. Importance physique des théorèmes

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn permettent une reformulation complète du problème à N corps :

- Au lieu de résoudre une fonction d'onde complexe $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$
- On travaille avec une densité électronique $\rho(\vec{r})$

Cela réduit considérablement la complexité du problème tout en conservant toute l'information physique du système [6].

1.6. Équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham constituent une reformulation pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité, permettant une mise en œuvre numérique effective.

L'idée principale est de remplacer le système réel d'électrons interagissant par un système fictif de particules non-interagissantes, évoluant dans un potentiel effectif.

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

1.6.1. Système de Kohn-Sham

On introduit un système auxiliaire d'électrons indépendants vérifiant :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.12)$$

où :

- $\psi_i(\vec{r})$: orbitales de Kohn-Sham
- ϵ_i : énergies propres
- $V_{eff}(\vec{r})$: potentiel effectif

1.6.2. Potentiel effectif

Le potentiel effectif est défini comme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

avec :

- $V_{ext}(\vec{r})$: potentiel externe des noyaux
- $V_H(\vec{r})$: potentiel de Hartree (interaction coulombienne classique)
- $V_{xc}(\vec{r})$: potentiel d'échange-corrélation

C'est le terme V_{xc} qui contient toute la complexité quantique du système.

1.6.3. Densité électronique

La densité électronique est obtenue à partir des orbitales de Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.14)$$

Cette expression permet de reconstruire la densité à partir d'un système fictif plus simple.

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

1.6.4. Cycle auto-cohérent (SCF)

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente :

1. Initialisation de $\rho(\vec{r})$
2. Calcul de $V_{eff}(\vec{r})$
3. Résolution des équations de Kohn-Sham
4. Mise à jour de $\rho(\vec{r})$
5. Répétition jusqu'à convergence

Ce processus est appelé **Self-Consistent Field (SCF)**. [7].

1.6.5. Importance physique

Les équations de Kohn-Sham permettent de :

- calculer la structure électronique des matériaux
- déterminer les bandes d'énergie
- étudier les propriétés optiques et électriques
- servir de base aux codes comme WIEN2k (LAPW)

Ainsi, elles constituent le cœur opérationnel de toute simulation DFT moderne [7].

1.7. Approximation de l'échange-corrélation

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ représente la partie la plus complexe et la moins connue de l'énergie totale du système électronique. Il regroupe deux effets quantiques fondamentaux :

- l'effet d'échange dû au principe de Pauli
- l'effet de corrélation lié aux interactions électroniques

Ce terme n'a pas d'expression exacte connue, ce qui impose l'utilisation d'approximations successives [8].

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

1.7.1. Approximation LDA (Local Density Approximation)

L'approximation LDA est la forme la plus simple pour modéliser le terme d'échange-corrélation. Elle repose sur l'hypothèse suivante :

Le système réel est localement assimilé à un gaz d'électrons homogène.

Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité locale :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.15)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'un gaz électronique uniforme.

Caractéristiques de LDA :

- très simple numériquement
- efficace pour les métaux et systèmes à densité uniforme
- tend à surestimer les énergies de liaison
- sous-estime les distances interatomiques

Malgré ses limites, LDA a été la première approximation efficace en DFT et reste un point de référence historique [9].

1.7.2. Approximation GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation)

L'approximation GGA améliore LDA en introduisant non seulement la densité locale, mais aussi son gradient spatial.

Ainsi, l'énergie devient fonction de $\rho(r)$ et de $\nabla\rho(r)$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.16)$$

Le modèle le plus utilisé est celui de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

Principe de PBE :

PBE est construit pour respecter des contraintes physiques exactes sans ajustement empirique excessif.

Avantages de GGA-PBE :

- meilleure description des structures cristallines
- amélioration des distances interatomiques
- très utilisé dans les matériaux solides
- standard dans les codes DFT modernes

Limites :

- sous-estimation des gaps électroniques
- erreurs pour systèmes fortement corrélés

GGA-PBE est aujourd'hui l'approximation la plus utilisée dans les calculs de structure électronique des solides [10].

1.7.3. Approximation GGA-PBEsol

PBEsol (PBE for solids) est une version modifiée de PBE spécialement optimisée pour les systèmes solides et les surfaces.

Elle corrige principalement la tendance de PBE à surestimer les volumes de maille et les paramètres structuraux.

Objectif de PBEsol :

Améliorer la précision des propriétés structurales des solides denses.

Caractéristiques principales :

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

- meilleure estimation des paramètres de réseau
- amélioration des modules de compressibilité
- optimisation des énergies de cohésion
- réduction des erreurs sur les structures cristallines

Différence avec PBE :

- PBE → généraliste (chimie + matériaux)
- PBEsol → spécialisé pour solides

PBEsol est particulièrement recommandé pour :

- cristaux ioniques
- métaux
- matériaux semi-conducteurs structuraux

Cette approximation constitue un compromis entre précision et généralité pour les matériaux cristallins [11].

Chapitre 1 : la théorie de la fonctionnelle de la densité

Référence

- [1] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). Solid state physics. Saunders College Publishing.
- [2] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [3] Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics (8th ed.). Wiley.
- [4] Martin, R. M. (2004). Electronic structure: Basic theory and practical methods. Cambridge University Press.
- [5] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications.
- [6] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [7] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [8] Parr, R. G., & Yang, W. (1989). Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press.
- [9] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [10] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13), 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [11] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

2.1. Principe général de la méthode LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : *Linearized Augmented Plane Wave*) est une méthode ab initio de grande précision utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT.

Elle a été développée afin de dépasser les limites des méthodes à ondes planes classiques dans la description des régions proches des noyaux atomiques, où le potentiel coulombien varie fortement et devient singulier.[1].

Le principe fondamental repose sur la division de l'espace cristallin en deux régions :

- région interstitielle (entre les atomes)
- sphères muffin-tin autour des noyaux

Dans la région interstitielle, les fonctions d'onde sont représentées par des ondes planes :

Dans les sphères muffin-tin, elles sont développées en

$$\psi_k(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.1)$$

fonctions radiales couplées aux harmoniques sphériques :

$$\psi_{lm}(r) = u_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.2)$$

La méthode LAPW repose sur la **linéarisation de la dépendance en énergie** des fonctions radiales autour d'une énergie de référence E_l , ce qui permet de transformer un problème non linéaire en un problème linéaire plus stable numériquement.[2].

Cette approximation permet d'obtenir une base mixte très précise combinant :

- précision atomique dans les sphères muffin-tin
- description ondulatoire dans la région interstitielle

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Grâce à cette formulation, la méthode LAPW est considérée comme une méthode de référence pour les calculs ab initio des solides, notamment pour :

- les structures électroniques
- les densités d'états
- les propriétés magnétiques et structurales

Elle est particulièrement adaptée aux matériaux complexes et aux éléments lourds où les variations du potentiel sont importantes [1].

La formulation moderne de LAPW a été améliorée par le développement de la méthode full-potential LAPW, permettant de supprimer l'approximation de potentiel sphérique dans les sphères muffin-tin et d'obtenir une description encore plus précise des systèmes réels [1].

Le code WIEN2k implémente cette méthode de manière complète et constitue aujourd'hui l'un des outils les plus utilisés pour les calculs de structure électronique des solides [2].

2.2. Découpage de l'espace cristallin

Dans la méthode LAPW, la description précise des états électroniques nécessite une représentation adaptée du potentiel et des fonctions d'onde dans le cristal. Étant donné que le potentiel varie fortement près des noyaux atomiques et devient plus doux entre les atomes, l'espace cristallin est divisé en deux régions distinctes afin d'optimiser la précision numérique.

Cette division constitue un élément fondamental de la méthode LAPW et permet une description efficace des électrons dans les solides périodiques [2].

a. Sphères muffin-tin

Autour de chaque atome, on définit une région sphérique de rayon R_{MT} , appelée sphère muffin-tin. Dans cette région, le potentiel est fortement attractif et varie rapidement en raison de la présence du noyau atomique.

À l'intérieur de ces sphères :

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

- le potentiel est supposé sphériquement symétrique
- les électrons sont fortement liés au noyau
- les fonctions d'onde doivent capturer les variations rapides du champ coulombien

Les fonctions d'onde sont développées sous forme de produit entre une fonction radiale et des harmoniques sphériques [3].

$$\psi_{lm}(r) = u_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.3)$$

Où :

- $u_l(r)$ représente la partie radiale dépendant du potentiel atomique,
- Y_{lm} sont les harmoniques sphériques.

Cette représentation permet une description très précise des états électroniques localisés, notamment ceux des électrons de cœur et des états semi-cœurs.

b. Région interstitielle

La région interstitielle correspond à l'espace situé entre les sphères muffin-tin. Dans cette zone, le potentiel est relativement faible et varie lentement, ce qui permet une description simplifiée des électrons.

Dans cette région :

- les électrons sont considérés comme quasi libres
- le potentiel est approximé comme lisse et périodique
- les fonctions d'onde sont décrites par des ondes planes

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.4)$$

Cette représentation est particulièrement efficace pour décrire les électrons de valence et les états de conduction dans les solides.

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La combinaison des deux descriptions (muffin-tin + interstitielle) permet d'obtenir une base complète et flexible capable de représenter avec précision les états électroniques dans tout le cristal. Cette approche hybride constitue l'un des points forts de la méthode LAPW et explique sa grande précision par rapport aux autres méthodes ab initio [1].

2.3. Développement des fonctions d'onde

Dans la méthode LAPW, la fonction d'onde électronique est développée sur une base mixte adaptée à la nature duale de l'espace cristallin. Cette représentation permet de traiter correctement à la fois les régions proches des noyaux et les régions interstitielles.

La fonction d'onde totale s'écrit sous forme d'un développement sur des vecteurs du réseau réciproque :

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_G c_{k+G} \phi_{k+G}(\vec{r}) \quad (2.5)$$

Où :

- $\vec{k}$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin
- $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque
- c_{k+G} sont les coefficients de développement
- $\phi_{k+G}(\vec{r})$ sont les fonctions de base LAPW [4].

Dans la région interstitielle

Les fonctions de base sont des ondes planes :

$$\phi_{k+G}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.6)$$

Dans les sphères muffin-tin

Les fonctions sont développées en harmoniques sphériques :

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_{l,m} A_{lm}^{k+G} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.7)$$

Où :

- $u_l(r, E_l)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger atomique
- Y_{lm} sont les harmoniques sphériques
- A_{lm}^{k+G} sont les coefficients de projection

Idée physique

Ce développement permet de construire une base complète et flexible capable de décrire :

- les électrons fortement localisés près des noyaux
- les électrons délocalisés dans le cristal
- les états de conduction et de valence

Ainsi, la méthode LAPW combine précision atomique et description ondulatoire globale du cristal [4].

2.4. Approximation linéarisée

La principale difficulté dans la méthode APW originale réside dans la dépendance en énergie des fonctions radiales $u_l(r, E)$. Cette dépendance rend le problème non linéaire et difficile à résoudre numériquement.

Pour contourner cette difficulté, la méthode LAPW introduit une linéarisation autour d'une énergie de référence E_l .

Développement de Taylor

On approxime la fonction radiale comme suit :[5].

$$u_l(r, E) \approx u_l(r, E_l) + (E - E_l) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} \bigg|_{E_l} \quad (2.8)$$

Où :

- $u_l(r, E_l)$ est la fonction radiale à l'énergie de linéarisation
- $\frac{\partial u_l}{\partial E}$ est la dérivée énergétique

Conséquence mathématique

Grâce à cette approximation :

- la base devient **indépendante de l'énergie**
- le problème devient un **problème aux valeurs propres linéaire**
- la résolution numérique devient beaucoup plus stable et rapide

Conséquence physique

Cette linéarisation permet de :

- simplifier le calcul des états électroniques
- garder une précision élevée autour de l'énergie de Fermi
- rendre la méthode LAPW applicable aux solides réels complexes

Cependant, cette approximation introduit une légère erreur pour les états très éloignés de l'énergie de référence, ce qui a motivé le développement des orbitales locales (lo) dans la méthode APW+lo. Cette amélioration est aujourd'hui standard dans les codes modernes comme WIEN2k [6].

2.5. Méthode APW+lo

La méthode APW+lo (*Augmented Plane Wave plus local orbitals*) constitue une amélioration moderne de la méthode LAPW, visant à augmenter la précision numérique tout en réduisant les problèmes liés à la linéarisation des fonctions radiales.

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Elle a été introduite afin de surmonter certaines limitations de la méthode LAPW classique, notamment pour les états électroniques semi-cœurs et les systèmes complexes contenant des éléments lourds.

2.5.1. Motivation de la méthode APW+lo

Dans la méthode LAPW standard, la dépendance en énergie des fonctions radiales est linéarisée autour d'une énergie de référence. Cependant, cette approximation peut entraîner :

- une perte de précision pour les états loin de l'énergie de linéarisation
- une convergence plus lente dans certains systèmes
- des difficultés pour décrire correctement les états semi-cœurs

Pour résoudre ces problèmes, la méthode APW+lo introduit des orbitales locales supplémentaires.[7].

2.5.2. Principe de la méthode APW+lo

La méthode APW+lo combine trois types de bases :

2.5.2.1. Ondes planes (région interstitielle)

Les électrons dans la région interstitielle sont décrits par :

$$e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.9)$$

2.5.2.2. APW (Augmented Plane Waves)

Dans les sphères muffin-tin, les fonctions sont représentées par des solutions radiales exactes dépendant de l'énergie :

$$u_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.10)$$

2.5.2.3. Orbitales locales (lo)

Les orbitales locales sont ajoutées pour corriger les limitations de la linéarisation. Elles sont définies uniquement à l'intérieur des sphères muffin-tin et ont la forme :

$$\phi_{lo}(r) = [u_l(r, E_l) + \dot{u}_l(r, E_l)]Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.11)$$

Ces orbitales ne contribuent pas dans la région interstitielle.

2.5.3. Avantages de APW+lo

La méthode APW+lo présente plusieurs avantages importants :

- amélioration de la convergence numérique
- meilleure description des états semi-cœurs
- réduction des erreurs de linéarisation
- stabilité accrue pour les calculs complexes

Elle est particulièrement efficace pour :[7].

- les matériaux contenant des éléments de transition
- les systèmes à forte corrélation électronique
- les structures cristallines complexes

2.5.4. Interprétation physique

L'idée physique derrière APW+lo est d'offrir une flexibilité supplémentaire dans la base utilisée pour décrire les électrons.

Ainsi :

- les ondes planes décrivent les électrons délocalisés
- les fonctions APW assurent une base précise près des noyaux
- les orbitales locales corrigent les insuffisances de la linéarisation

Cette combinaison permet d'obtenir une description plus complète et plus stable du système électronique.

2.5.5. Importance dans WIEN2k

La méthode APW+lo est aujourd'hui une composante essentielle des calculs effectués avec des codes ab initio modernes, notamment WIEN2k, où elle

est utilisée par défaut pour améliorer la précision des résultats [8].

2.6. Paramètres de calcul

Dans les calculs ab initio basés sur la méthode LAPW (implémentée dans WIEN2k), la précision des résultats dépend fortement du choix des paramètres numériques. Ces paramètres contrôlent la qualité de la base, l'échantillonnage de l'espace réciproque et la stabilité de la procédure auto-cohérente.

Une mauvaise sélection peut conduire à des résultats non physiques ou non convergés, d'où l'importance d'une étude rigoureuse de convergence [9].

a. Énergie de coupure

L'énergie de coupure définit la taille de la base d'ondes planes utilisée dans la région interstitielle. Elle est souvent exprimée via le produit :

$$R_{MT} \times K_{max} \quad (2.12)$$

Où :

- R_{MT} est le rayon muffin-tin
- K_{max} est le vecteur de coupure dans l'espace réciproque

Une valeur élevée de K_{max} augmente :

- la précision numérique

- mais aussi le coût de calcul

Inversement, une valeur faible peut entraîner une description insuffisante des états électroniques.

Le choix optimal résulte donc d'un compromis entre précision et efficacité computationnelle [3].

b. Rayon muffin-tin (RMT)

Le rayon muffin-tin définit la taille des sphères atomiques autour de

chaque noyau dans lesquelles le potentiel est considéré sphériquement symétrique.

Les conditions de choix sont :

- éviter le chevauchement entre sphères voisines
- maximiser le volume des sphères pour améliorer la précision
- assurer une séparation claire entre région atomique et interstitielle

Un mauvais choix de R_{MT} peut provoquer :

- instabilités numériques
- perte de précision dans les fonctions d'onde

c. Maillage k (k-points)

Le maillage k correspond à l'échantillonnage de la zone de Brillouin en espace réciproque.

Il est utilisé pour intégrer les grandeurs électroniques sur tout le cristal périodique.

Plus le maillage est dense :

- plus les résultats sont précis
- mais plus le coût de calcul augmente

Les propriétés sensibles au maillage k incluent :

- énergie totale
- densité d'états (DOS)
- structure de bandes

Un maillage insuffisant peut conduire à des erreurs significatives dans les propriétés électroniques [9].

d. Critères de convergence

Les critères de convergence définissent les conditions d'arrêt de l'itération auto-cohérente (SCF).

Les principaux critères sont :

- convergence de l'énergie totale
- convergence de la densité électronique
- convergence des forces atomiques

Mathématiquement, on impose :[10].

$$| E^{n+1} - E^n | < \epsilon \quad (2.13)$$

Où

ϵ est une tolérance fixée (souvent très petite).

Une convergence stricte est essentielle pour garantir :

- la fiabilité des propriétés calculées
- la stabilité numérique des résultats
- la reproductibilité scientifique

2.7. Codes et outils utilisés

Les calculs ab initio basés sur la méthode LAPW nécessitent l'utilisation de logiciels spécialisés capables de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente. Ces codes

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

implémentent des méthodes numériques avancées pour traiter les systèmes périodiques complexes.

Parmi les logiciels les plus utilisés dans la communauté scientifique, on retrouve principalement le code WIEN2k, qui est basé sur la méthode LAPW et APW+lo. Ce programme est reconnu pour sa grande précision dans le calcul des propriétés électroniques des solides [11].

WIEN2k permet de calculer :

- la structure électronique (band structure, DOS)
- les propriétés structurales (optimisation de maille)
- les propriétés élastiques
- les propriétés magnétiques et optiques

En complément de WIEN2k, plusieurs outils numériques sont utilisés dans le flux de calcul :

- **XCrySDen** : visualisation des structures cristallines et des surfaces de Fermi
- **VESTA** : représentation des structures atomiques et des densités électroniques
- **Origin / Python** : analyse et traitement des données (DOS, bandes d'énergie)
- **BoltzTraP (optionnel)** : calcul des propriétés de transport électronique

Ces outils permettent une interprétation plus claire et une exploitation graphique des résultats obtenus.

2.8. Schéma de calcul adopté pour SnNCa_3

L'étude du composé SnNCa_3 dans le cadre de la méthode LAPW suit un protocole de calcul rigoureux basé sur une approche auto-cohérente (SCF). Ce schéma garantit la stabilité numérique et la fiabilité des résultats obtenus.[12].

2.8.1. Construction de la structure initiale

La première étape consiste à définir la structure cristalline du matériau SnNCa_3 :

- type de structure (anti-pérovskite)

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

- positions atomiques dans la maille primitive
- paramètres initiaux de réseau

Cette structure constitue le point de départ des calculs ab initio.

a. Choix des paramètres de calcul

Avant toute simulation, les paramètres numériques sont définis :

- rayon muffin-tin R_{MT}
- énergie de coupure $R_{MT}K_{max}$
- maillage k (k-points)
- critères de convergence SCF

Ces paramètres sont ajustés pour garantir une convergence stable et précise [13].

b. Optimisation structurale

L'énergie totale du système est minimisée en fonction des paramètres de maille et des positions atomiques :

$$\frac{dE_{tot}}{dV} = 0 \quad (2.14)$$

Cette étape permet de déterminer :

- le paramètre de maille d'équilibre
- le volume optimal
- la structure la plus stable énergétiquement

c. Cycle auto-cohérent (SCF)

Le calcul électronique repose sur une boucle auto-cohérente :

1. Initialisation de la densité électronique
2. Construction du potentiel effectif

3. Résolution des équations de Kohn-Sham
4. Mise à jour de la densité
5. Répétition jusqu'à convergence

Ce processus garantit la cohérence entre la densité et le potentiel [4].

d. Calcul des propriétés physiques

Une fois la convergence atteinte, plusieurs propriétés sont extraites :

- structure électronique (bandes, DOS)
- propriétés élastiques (C_{ij} , modules mécaniques)
- propriétés thermodynamiques (énergie libre, stabilité)

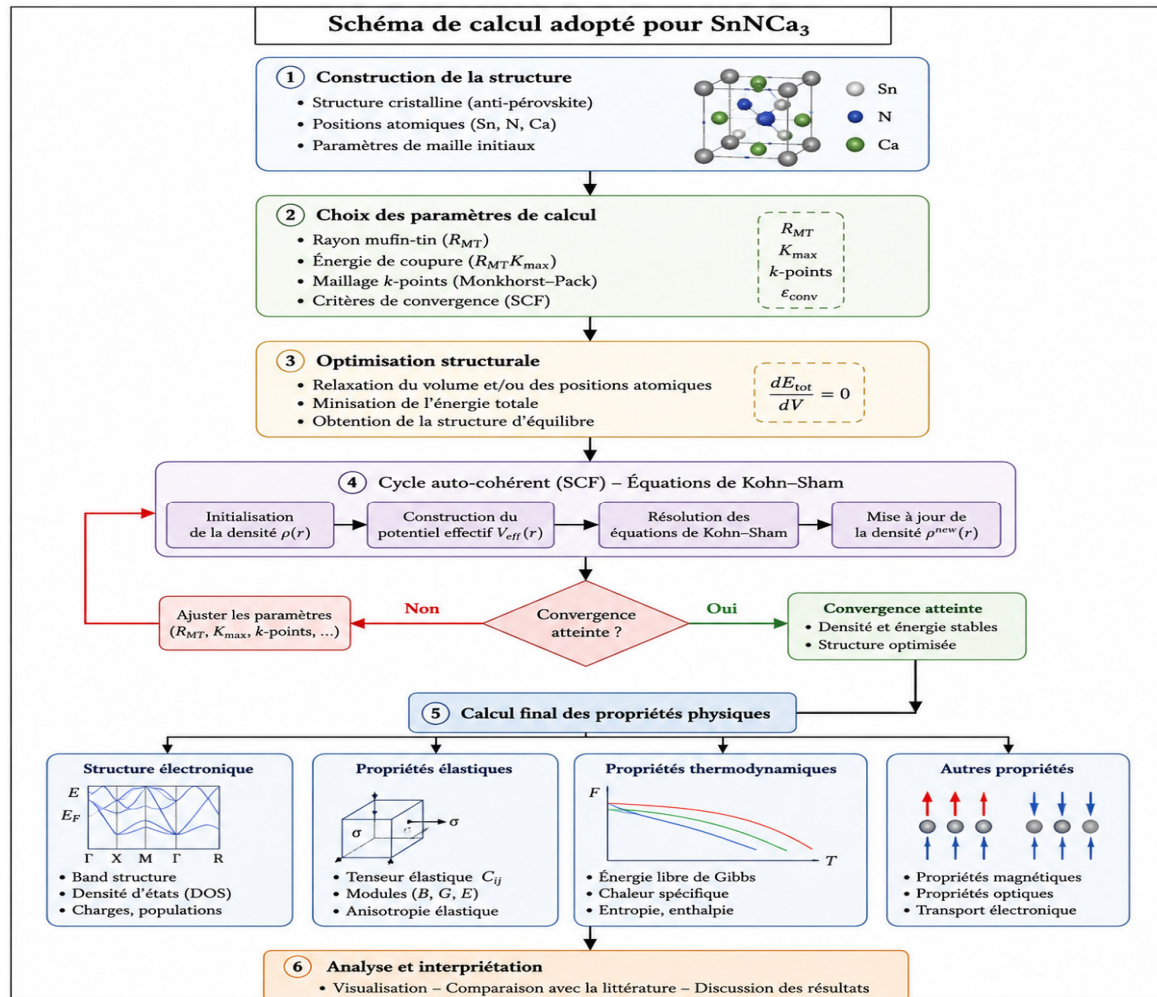
Ces résultats permettent d'analyser en profondeur le comportement physique du composé SnNCa_3 .

e. Analyse et interprétation

Les résultats obtenus sont ensuite :

- visualisés (bandes, DOS)
- comparés à la littérature
- interprétés physiquement

Cette étape est essentielle pour valider la fiabilité des calculs et comprendre les propriétés du matériau étudié [8].



Référence

- [1] Singh, D. J. (1994). Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method. Springer.
- [2] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., & Freeman, A. J. (1981). Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method. *Physical Review B*, 24(2), 864–875. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.864>
- [3] Mattheiss, L. F. (1972). Band structures of transition-metal-dichalcogenides. *Physical Review B*, 5(8), 290–308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.290>
- [4] Schwarz, K., Blaha, P., & Madsen, G. K. H. (2002). Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package. *Computational Physics Communications*, 147(1–2), 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0)
- [5] Blügel, S., & Bihlmayer, G. (2006). Full-potential linearized augmented plane-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(38), 8207–8237. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/38/R01>
- [6] Weinert, M. (1981). Solution of Poisson’s equation beyond Ewald methods. *Journal of Mathematical Physics*, 22(11), 2433–2439. <https://doi.org/10.1063/1.525185>
- [7] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K. H., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *Journal of Chemical Physics*, 152(7), 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
- [8] Sjöstedt, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, 114(1), 15–20. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00036-0)
- [9] Kuneš, J., et al. (2010). Wien2k implementation of DFT+U. *Computational Physics Communications*, 181(11), 1888–1895. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.08.008>

[10] Lejaeghere, K., et al. (2016). Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, 351(6280), aad3000. <https://doi.org/10.1126/science.aad3000>

[11] Setyawan, W., & Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2), 299–312. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>

[12] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>

[13] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Détails de calcul

La présente étude a été menée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k [1,2]. L'optimisation structurale, ainsi que l'évaluation des propriétés élastiques, électroniques et thermodynamiques, ont été réalisées à l'aide de cette méthode. Le potentiel d'échange-corrélation a été décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant les fonctionnelles PBE [3] et PBEsol [4], tandis que l'approximation de la densité locale (LDA) [5,6] a été également considérée pour les analyses structurales et élastiques.

Les intégrations sur la zone de Brillouin ont été effectuées à l'aide de grilles de points k de Monkhorst-Pack de $14 \times 14 \times 14$ et $15 \times 15 \times 15$ pour l'optimisation géométrique et le calcul des propriétés élastiques respectivement. Pour une description plus précise de la structure électronique, un maillage plus dense de $17 \times 17 \times 17$ points k a été adopté. Les rayons des sphères de muffin-tin ont été fixés à 2,0 u.a. pour Sn, 2,5 u.a. pour N et 2,0 u.a. pour Ca. Les propriétés électroniques ont été évaluées à l'aide de la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA-PBE.

À l'intérieur des sphères atomiques, le développement en harmoniques sphériques a été tronqué à $l_{\max} = 10$. Dans la région interstitielle, la taille de la base a été contrôlée par le paramètre $R_{\text{MT}} \times K_{\max} = 8$, où R_{MT} correspond au plus petit rayon de muffin-tin et $K_{\max}$ au vecteur du réseau réciproque maximal. Une énergie de séparation cœur-valence de -6 Ry a été utilisée pour distinguer les électrons de cœur des électrons de valence. Les calculs de champ auto-cohérent ont été considérés comme convergés lorsque la variation d'énergie totale entre les itérations successives devient inférieure à 10^{-4} Ry.

Les composés antiperovskites présentent généralement la formule chimique AXB_3 , où A représente un élément du groupe principal appartenant aux familles III-V, X correspond au carbone ou à l'azote, et B désigne un métal de transition possédant des caractéristiques électroniques s-d.[7,8] Ces composés adoptent généralement une structure cristalline cubique décrite par le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (n° 221). Dans cet arrangement, les atomes A occupent les sommets de la maille élémentaire en (0, 0, 0), les atomes X sont positionnés au centre du cube ($1/2, 1/2, 1/2$), tandis que les atomes B sont situés au centre des faces ($0, 1/2, 1/2$).[9]

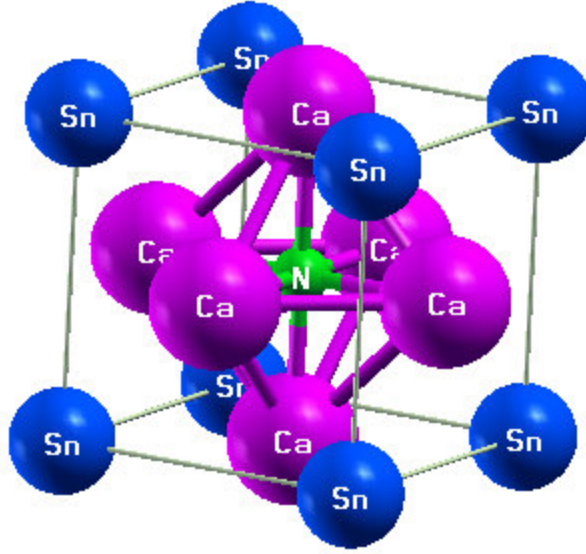


Figure (3.1) : structure cristalline de SnNCa_3 .

3.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales de l'antipérovskite SnNCa_3 ont été étudiées en déterminant leur paramètre de maille à l'équilibre par minimisation de l'énergie totale. Le constante de maille optimisée, présentée dans le tableau 1, sont en bon accord avec la mesure expérimentale disponible [10], confirmant la fiabilité de la méthodologie de calcul adoptée. De légers écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales sont attendus en raison des approximations inhérentes aux calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

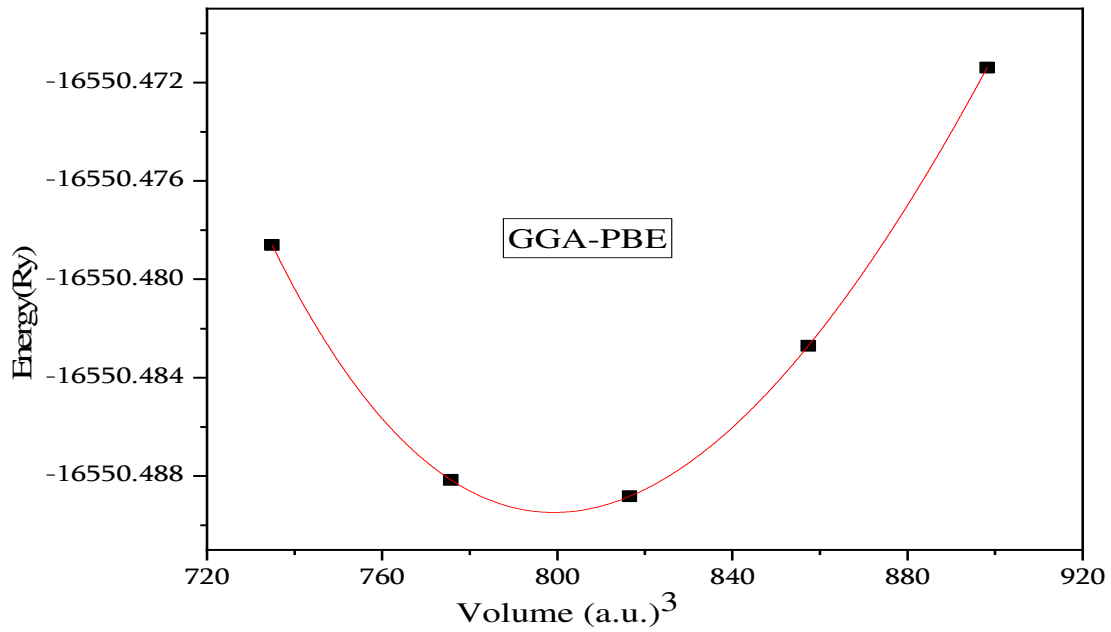
Une comparaison des approximations d'échange-corrélation indique que la fonctionnelle GGA-PBE fournit une description plus réaliste de la structure cristalline, tandis que l'approximation LDA prédit généralement des volumes à l'équilibre plus petits et le résultat de GGA-PBEsol est intermédiaire entre GGA-PBE et LDA, par conséquent, des modules de compressibilité plus élevés, en accord avec des résultats antérieurs [11]. Le calcul du module de compressibilité (B) et de sa dérivée par rapport à la pression (B') ont été obtenues en ajustant la relation pression-volume calculée à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [12].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0E_0}{16} + \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \right\} \{B'_0\} + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \quad (3.1)$$

E est l'énergie, E_0 l'énergie minimale de la courbe, V_0 le volume minimale de la courbe et B le module de compressibilité. B'_0 étant la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{p=0} \quad (3.2)$$

Afin de garantir la robustesse de la procédure d'ajustement, un grand nombre de points de pression ont été considérés au voisinage de l'état d'équilibre. Les valeurs obtenues, illustrées sur la figure (3.2) , témoignent d'une grande précision numérique.



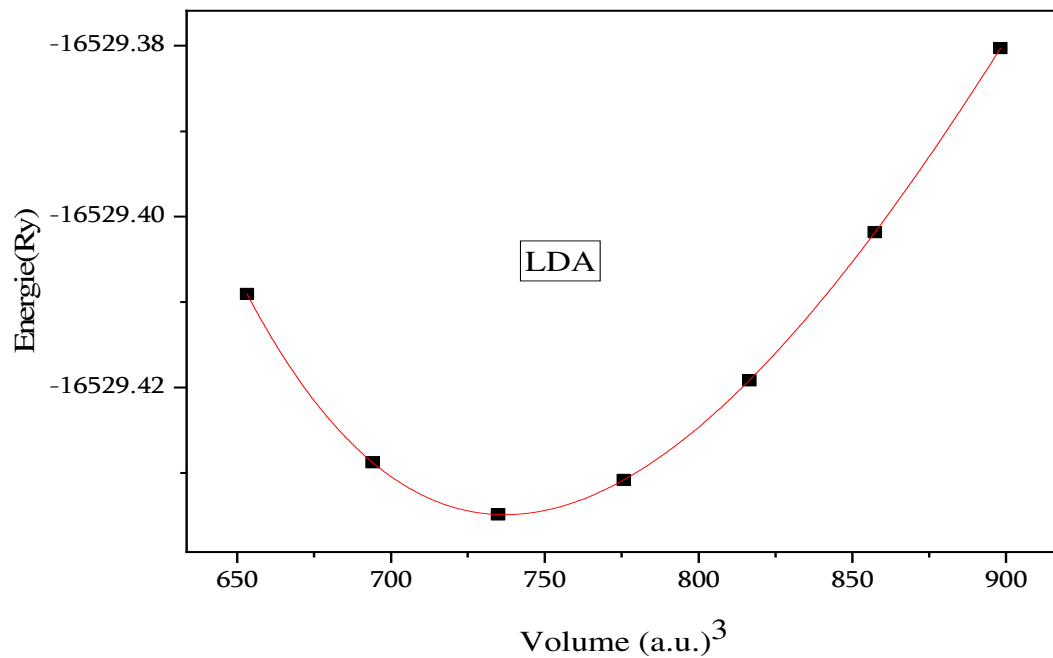
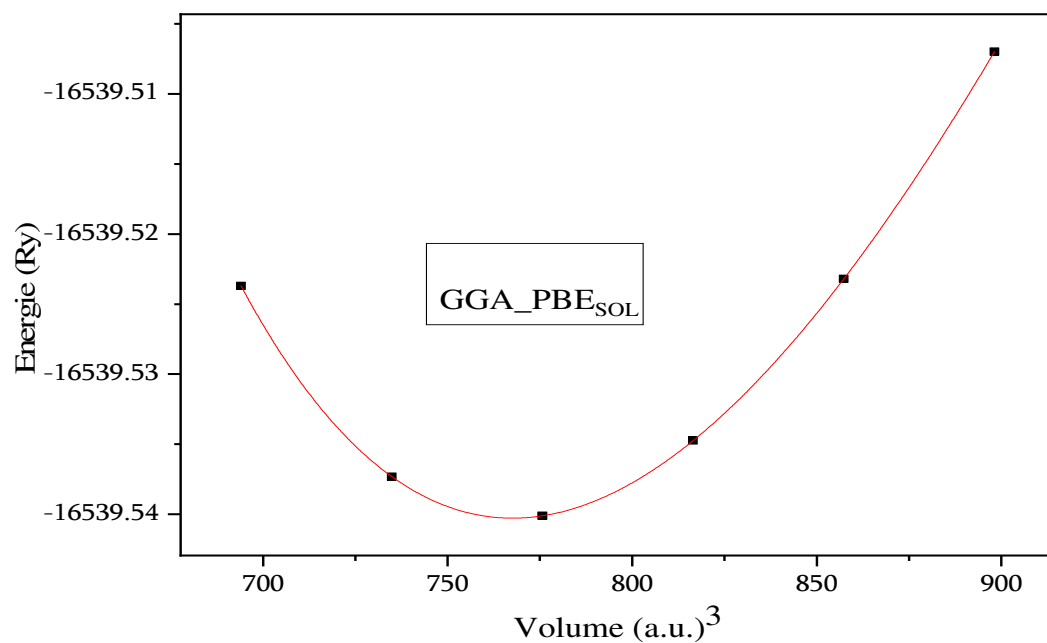


Figure (3.2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume de SnNCa_3 calculée par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol

SnNCa ₃	Présent travail		autres travaux	Expérience
	GGA-PBE	GGA-PBEsol		
<i>a</i>	4.910	4.845	4.898 ^[11] 4.862 ^[13]	4.946 ^[10]
<i>B</i>	53.282	58.136	54.17 ^[11] 56.00 ^[13]	
<i>B'</i>	4.253	4.273	4.02 ^[13]	

Tableau (3.1) : Constante de réseau a_0 (en Å), module de compressibilité B (en GPa) et la dérivée de module de compressibilité par rapport à la pression B' .

3.3 Propriétés élastiques

3.3.1 Constantes élastiques

Les constantes élastiques du composé SnNCa₃ sont répertoriées dans le Tableau (3.2). Ces trois constantes élastiques indépendantes à symétrie cubique (C_{11} , C_{12} et C_{44}) ont été estimées en calculant les tenseurs de contrainte en appliquant des déformations à une structure à l'équilibre. Toutes les constantes C_{ij} du composé SnAMn3 sont positives et satisfont aux critères de stabilité mécanique [14]:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, \text{ and } C_{12} < B < C_{11} \quad (3.3)$$

La formation de microfissures dans les matériaux cristallins est fortement liée à l'anisotropie de leurs propriétés élastiques [15]. Dans cette étude, le facteur d'anisotropie (A) du composé étudié SnNCa₃ a également été déterminé, comme indiqué dans le tableau (3.2), à l'aide de la relation suivante, applicable à la symétrie cubique des cristaux :

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.4)$$

Un cristal est considéré comme isotrope lorsque $A = 1$, tandis que toute déviation par rapport à cette valeur ($A \neq 1$) indique la présence d'une anisotropie élastique. Plus cette déviation est

importante, plus le degré d'anisotropie du matériau est élevé. Les résultats présentés dans le Tableau (3.2) montrent que SnNCa_3 possèdent un comportement élastique anisotrope.

Puisque les constantes élastiques (C_{ij}) ne peuvent être déterminées expérimentalement, dans ce cas, les paramètres élastiques isotropes, à savoir le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G), sont évalués. L'approche de Voigt-Reuss-Hill (VRH) est adoptée à cette fin. Selon cette approximation, les modules élastiques effectifs d'un matériau polycristallin peuvent être estimés en considérant la moyenne des limites supérieure et inférieure fournies par les modèles de Voigt et de Reuss pour les monocristaux. L'approximation de Hill combine ces deux approches en prenant leur moyenne arithmétique, ce qui conduit à une représentation plus précise du comportement élastique [16], donnée par les équations suivantes :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}C_{11} - 5C_{44}C_{12}}{4C_{44} + 3C_{11} - 3C_{12}} \right] \quad (3.5)$$

De plus, le module de Young (E), qui représente la capacité d'un matériau à résister à une déformation uniaxiale, ainsi que le coefficient de Poisson (ν), sont des paramètres élastiques importants couramment évalués pour les matériaux polycristallins afin de décrire leur comportement mécanique et leurs caractéristiques de dureté [16,15]. Ces paramètres peuvent être déterminés à l'aide des équations suivantes [17] :

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad (3.6)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{E}{2B} \quad (3.7)$$

$$B = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (3.8)$$

$$\beta = \frac{1}{B} \quad (3.9)$$

Les valeurs calculées du module de compressibilité (B), du module de cisaillement (G), du module de Young (E), du coefficient de Poisson (ν) et d'autres paramètres élastiques pour les composés SnNCa_3 sont résumées dans le tableau 2. Ces propriétés élastiques ont été obtenues par des calculs ab initio effectués sur des monocristaux de SnAMn_3 . Cependant, lorsque des

échantillons monocristallins ne sont pas disponibles, des critères empiriques peuvent être utilisés pour évaluer le comportement mécanique des matériaux.

Par ailleurs, la pression de Cauchy et le facteur d'anisotropie sont définis par les équations suivantes:

$$C_p = C_{11} - C_{44} \quad (3.10)$$

Selon le critère empirique de Pugh [18], le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement (G_H/B) fournit une indication efficace de la nature ductile ou fragile d'un matériau. Une valeur critique d'environ 0,57 sépare ces deux comportements : les matériaux dont le rapport G_H/B est supérieur à 0,57 sont considérés comme ductiles, tandis que ceux dont la valeur est inférieure présentent un comportement fragile.

Le rapport G_H/B calculés pour SnNCa_3 est de 0,63. Ce résultat indique que le composé présente un comportement ductile.

La température de Debye (θ_D) est un paramètre fondamental en physique du solide, car elle est étroitement liée à plusieurs propriétés physiques, notamment les constantes élastiques, la capacité thermique massique et la température de fusion [19]. À partir de la vitesse moyenne du son calculée, la température de Debye des composés SnNCa_3 a été estimée à l'aide de l'équation suivante [19] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_0} \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (3.11)$$

Où h représente la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, N le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique du matériau, M la masse molaire du solide et q le nombre d'atomes par molécule. La vitesse moyenne du son dans l'échantillon polycristallin peut être déterminée à l'aide de la relation suivante [19] :

$$\frac{1}{V_m^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + 2 \frac{1}{V_t^3} \right) \quad (3.12)$$

Où (V_l) et (V_t) designent les vitesses du son longitudinale et transversale respectivement, qui sont calculées à l'aide de l'équation de Navier [19].

$$V_t = \left(\frac{3B + 4G_H}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

$$V_l = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

Les paramètres calculés (V_m, V_t, V_l et θ_D) pour le composé étudié SnNCa_3 sont résumés dans le tableau (3.4). A notre connaissance, aucune donnée expérimentale pour la comparaison Les valeurs de la température de Debye déterminées à partir des constantes élastiques sont en bon accord avec celles obtenues à 300 K à partir des propriétés thermodynamiques, ce qui confirme la cohérence et la fiabilité de nos résultats théoriques.

SnNCa_3	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	β	Cp	A
GGA-PBE	87.745	39.073	44.352	55.297	0.018	-5.279	1.82
GGA-PBEsol	93.515	40.960	46.195	58.478	0.017	-5.235	1.75
GGA[11]	97.309	32.600	42.4	54.17			
GGA[13]	90	39	44	56			1.73

Tableau (3.2) : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) et paramètres élastiques pour SnNCa_3 , modules de compressibilités (GPa), pression de Cauchy (CP, en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A).

SnNCa_3	G_R	G_v	G_H	G_H/B	E	σ
GGA-PBE	33.372	36.345	34.858	0.63	86.415	.239
GGA-PBE _{SOL}	35.447	38.228	36.837	0.629	91.333	0.239
[11]				1.42	92.59	0.22
[13]					160	

Tableau(3.3): Paramètres élastiques de SnNCa_3 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).

SnNCa_3	V_l	V_t	V_m	θ_D
GGA-BPEsol	5397.62	3158.28	3502.1	367.983
GGA-BPE	5356.92	3135.07	3476.3	360.378
GGA[11]	6625	4620	5020	488

Tableau(3.4): vitesse longitudinale V_l , vitesse transversale V_t , vitesse moyenne V_m et température de Debye θ_D calculées pour SnNCa_3

3.4. Propriétés électroniques

Pour le calcul de structure de bande et de la densité d'états (DOS), les configurations électroniques de valence des atomes de Sn, N et Ca ont été considérées comme étant respectivement $2s^2 2p^6 3s^1$, $3s^2 3p^6 4s^1$ et $4s^2 4p^6 5s^1$. Les structures de bandes et les profils de DOS obtenus pour le composé SnNCa_3 sont présentés sur les figures 3 et 4 respectivement. L'intervalle d'énergie utilisée pour les calculs électroniques s'étend de -104 eV à 10 eV, l'énergie de Fermi étant fixée à 0 eV. Les résultats relatifs à la structure de bande révèlent l'existence de recouvrement entre la bande de valence et la bande de conduction. Par conséquent, le composé SnNCa_3 présente un caractère métallique.

D'après les résultats de la densité d'états (DOS), la bande de valence supérieure est principalement composée des états orbitaux p des atomes Sn et N et partiellement des états p de l'atome Ca. En revanche, un pic intense autour de -7 eV résulte principalement de l'état s de l'atome Sn. D'autre part, la région entre -11 eV et -12 eV résulte des états s de l'atome N. La bande de conduction est constituée par les contributions des orbitales s, p et d des atomes Sn, N et Ca.

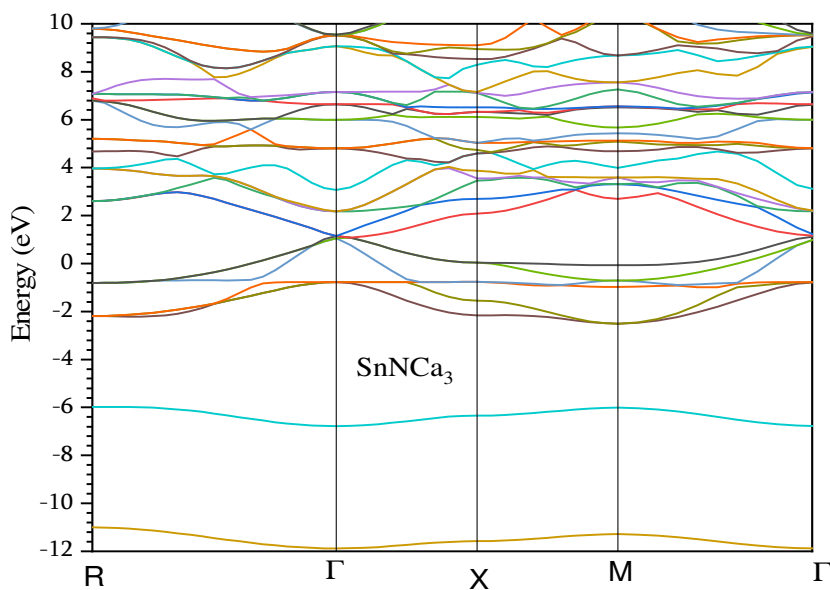


Figure (3.3) : Structures de bandes de SnNCa_3 calculée avec l'approximation GGA-BPE

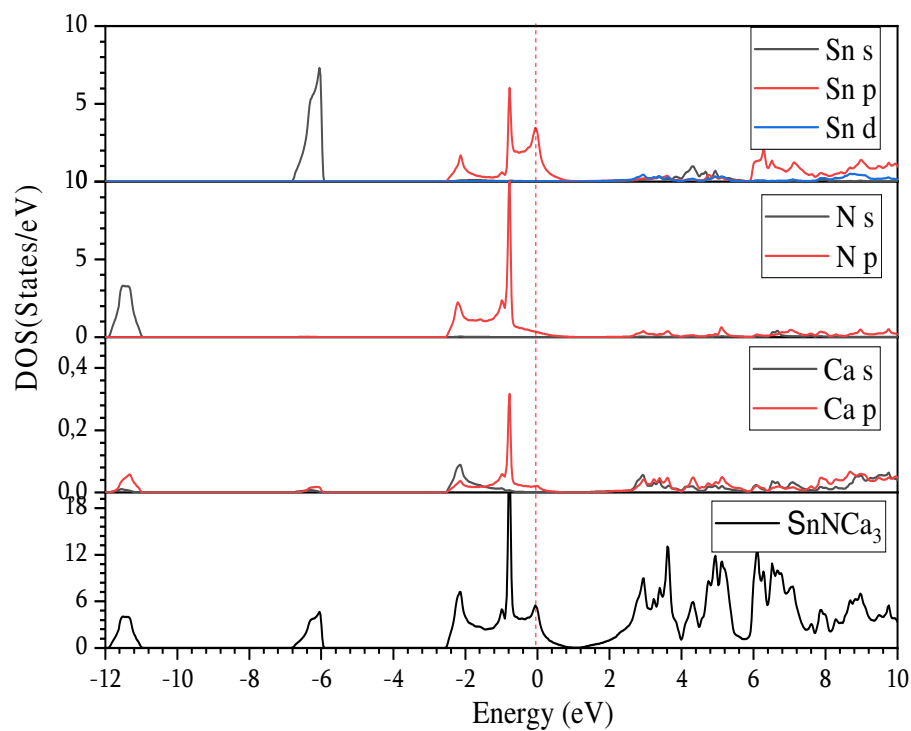


Figure (3.4) : Densités d'états partielles et totale du composé SnNCa_3 calculées avec l'approximation GGA-PBE

3.5. Propriétés thermodynamique

3.5.1 Paramètre de maille en fonction de la Température

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de températures de 0 à 700 K, où le modèle quasi-harmonique reste pleinement valide. L'influence de la température sur les paramètres de maille est illustrée par figure (3.5). Ces paramètres augmentent avec la température, mais très faiblement. En revanche, la figure 6 montre que le module d'élasticité diminue avec la température.

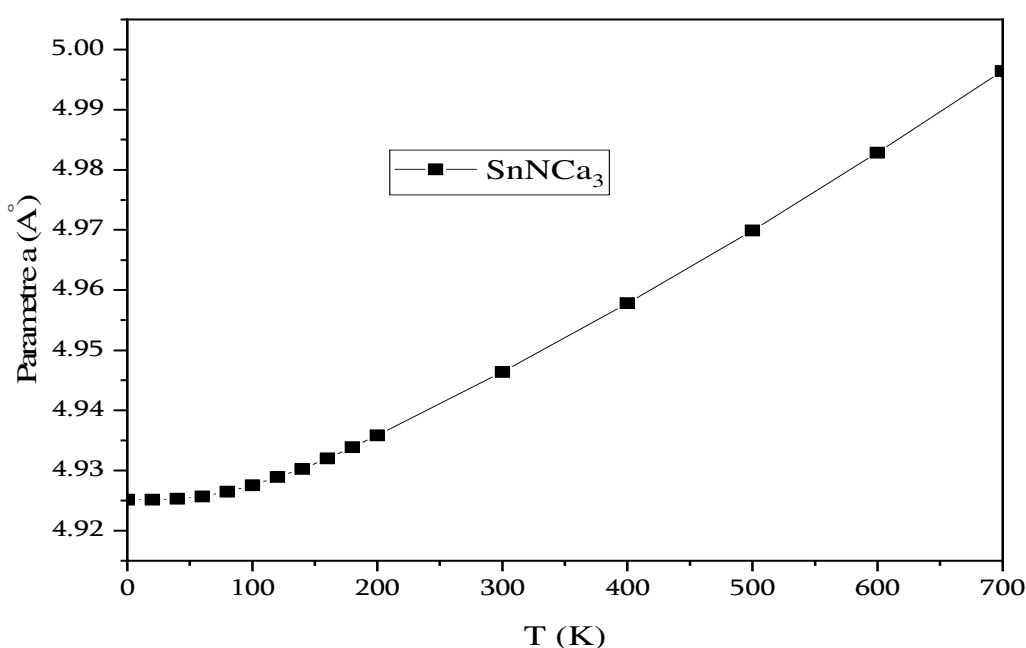


Figure (3.5) : La variation du paramètre (a) en fonction de la Température

3.5.2 Module de compressibilité en fonction de la Température

La Figure (3.6) illustre l'évolution du module de compressibilité (B) en fonction de la température à pression constante. Les résultats obtenus indiquent que le module de compressibilité reste quasiment constant aux basses températures, notamment entre 0 et 100 K. Cependant, au-delà de 100 K, on observe une diminution continue et approximativement linéaire de B avec l'augmentation de la température. A température ambiante (300 K) et sous pression nulle, la valeur calculée du module de compressibilité de SnNCa_3 atteint 48.37 GPa.

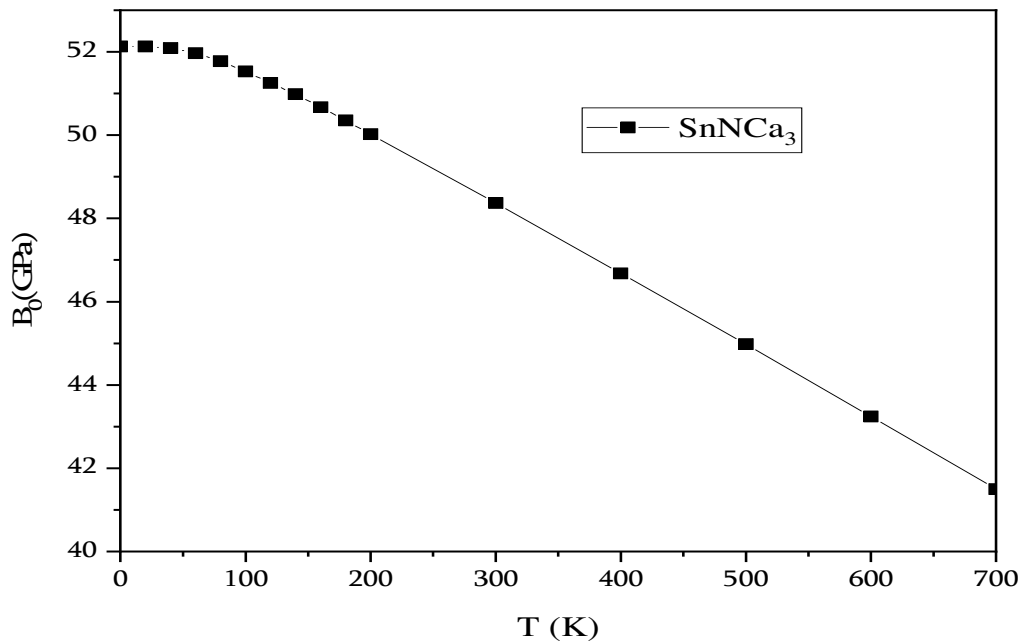


Figure (3.6) : La variation du module de compressibilité en fonction de la Température.

3.5.3 Capacité thermique à volume constant, C_V (T), et coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$

L'étude de la capacité thermique des matériaux cristallins est depuis longtemps un sujet fondamental en physique de la matière condensée et a suscité l'intérêt de nombreux scientifiques [20-22]. La capacité thermique est une grandeur thermodynamique importante car elle fournit des informations précieuses sur les vibrations du réseau cristallin et joue un rôle crucial dans de nombreuses applications technologiques et scientifiques. Selon la théorie classique de l'élasticité des milieux continus, deux comportements limites de la capacité thermique à volume constant C_V sont bien établis [22]. A haute température, C_V tend vers la limite classique de Dulong-Petit [23], tandis qu'à très basse température, elle suit une dépendance cubique en température, $C_V \propto T^3$ [22]. Dans la gamme des températures intermédiaires, cependant, le comportement de C_V est fortement influencé par le spectre vibrationnel du cristal et a été historiquement déterminé principalement par des études expérimentales.

Les figures (3.7) et (3.8) illustrent respectivement la dépendance en température de la capacité thermique à volume constant, C_V (T), et du coefficient de dilatation thermique, $\alpha(T)$. Les deux grandeurs présentent une augmentation marquée jusqu'à environ 300 K, attribuable aux contributions anharmoniques intégrées au modèle de Debye utilisé dans cette étude. Au-delà de cette température, l'influence de l'anharmonicité diminue, et (C_V) tend progressivement vers la limite de Dulong-Petit. Pour les solides monoatomiques, cette valeur limite correspond approximativement à $(3R)$, un comportement caractéristique fréquemment observé dans les solides à haute température.

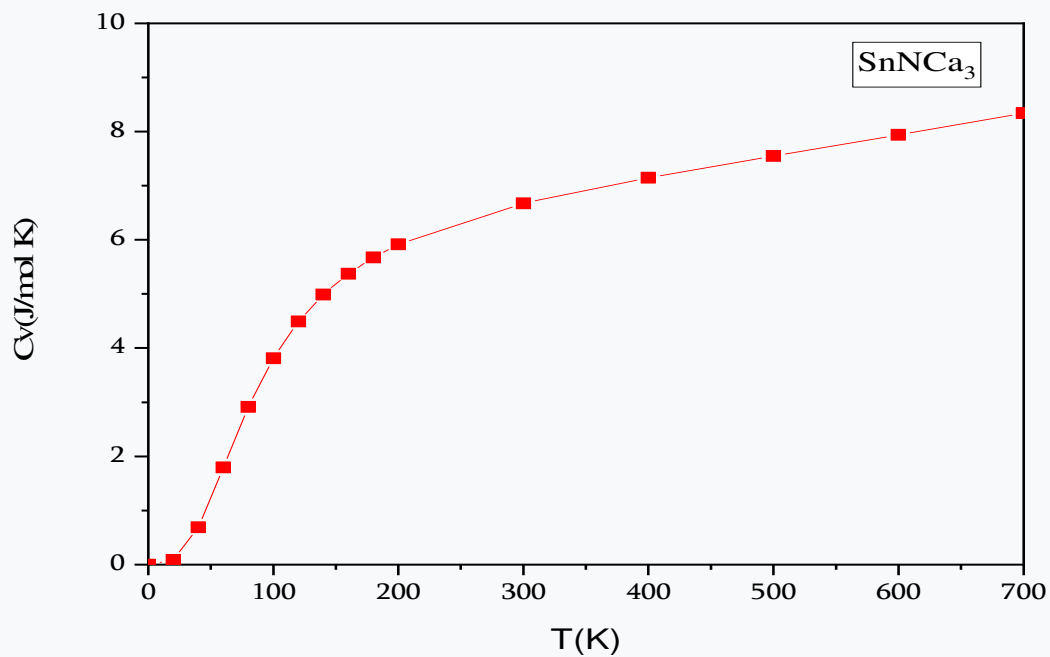


Figure (3.7) : Dépendance en température de la capacité thermique à volume constant (C_V) de SnNCa_3

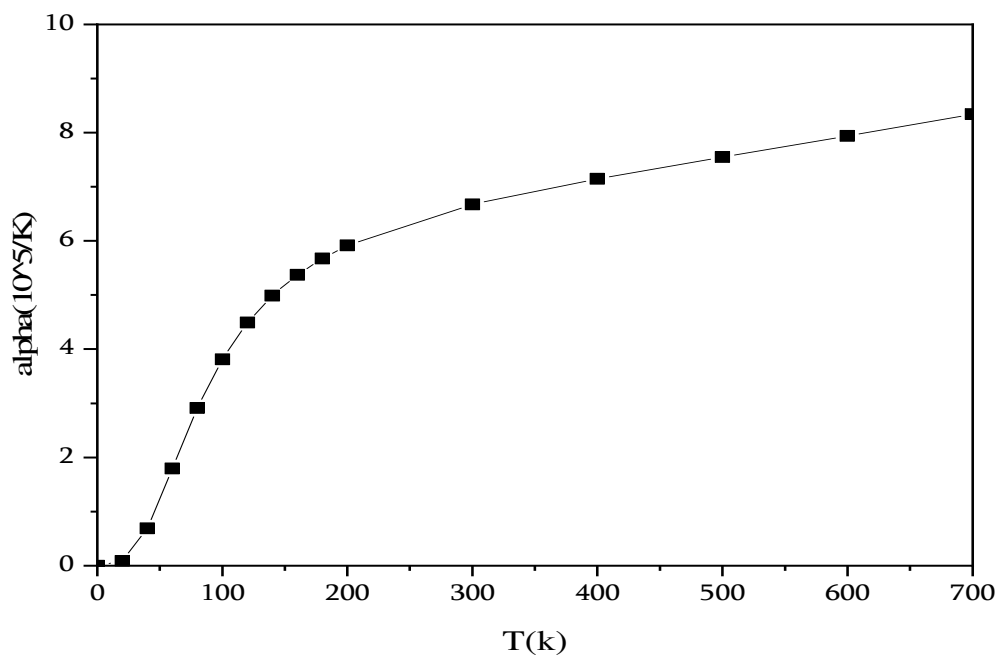


Figure (3.8) : Variation de coefficient de dilatation thermique de SnNCa_3

3.5.4 Température de Debye

La figure (3.9) illustre la dépendance de la température de Debye (θ_D) à la température. L'analyse révèle que θ_D varie très peu entre 0 et 100 K, tandis qu'une diminution linéaire progressive est observée au-delà de 200 K. De plus, à température constante, Pour SnNCa_3 , la température de Debye calculée à 300 K sous pression nulle est estimée à 346.43K.

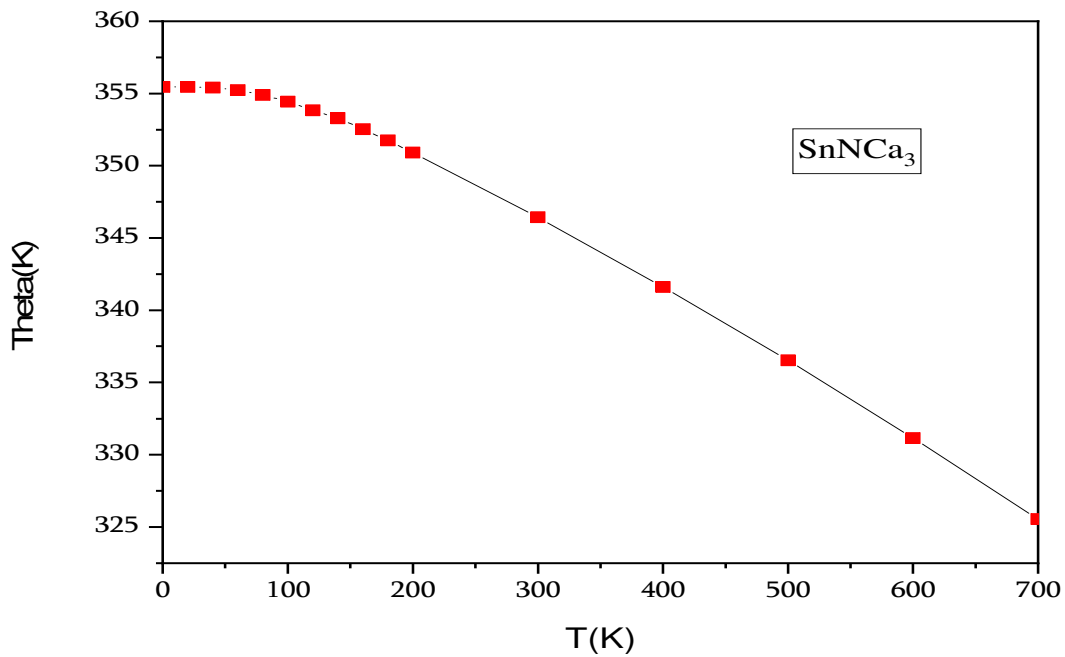


Figure (3.9) : La variation de la température de Debye de SnNCa_3

References

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review. **136**(1964)B864.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Physical review. **140** (1965) A1133.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical review letters. **77** (1996) 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [4] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Physical Review Letters. **100** (2008) 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [5] D. M. Ceperley and B. Alder, Physical Review Letters. **45** (1980) 566.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Rev. B **23** (1981) 5048.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [7] A. L. Ivanovskii, Russ. Chem. Rev. 64, 499 (1995).
- [8] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Chegaar, and S. Maabed, Phys. Lett. A 371, 337 (2007).
- [9] V. Kanchana and S. Ram, Intermetallics 23, 39 (2012).
- [10] Chern, M. Y., Vennos D. A., Disalvo F. J. 1992. Synthesis, structure, and properties of antiperovskite nitrides Ca_3MN , $\text{M}=\text{P}$, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb. Journal of Solid State Chemistry, 96(1992), 415-425.
- [11] Selgin Al , Ahmet İyigör Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences Volume 22, Issue 2, 482-487, 2018
- [12] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [13] K. Haddadi, A. Bouhemadou , L. Louail, Y. Medkour Solid State Communications 149 (2009) 619–624
- [14] W. Voigt, Ann Arbor, Mich (1928).
- [15] D.J. Green, An introduction to the mechanical properties of ceramics, Cambridge University Press, 1998.
- [16] J.F. Nye, Propriétés physiques des matériaux, Dunod, 1961.
- [17] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and their Measurement, McGraw-Hill, New York, 1973
- [18] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [19] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.

[20] A. Einstein, Ann. Phys. 22 (1907) 80.

[21] W. Nernst, A.F. Lindemann, Z. Elektrochem, Angew. Phys. Chem. 17 (1977) 17.

[22] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 89.

[23] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 95.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Dans cette étude, une analyse détaillée des propriétés structurales, mécaniques, élastiques et électroniques et thermodynamiques de SnNCa_3 a été réalisée à l'aide de calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation GGA-PBE. Les paramètres structuraux optimisés montrent une bonne concordance entre la constante de maille calculée et les données expérimentales disponibles, confirmant ainsi la fiabilité de la méthode de calcul employée.

Les propriétés mécaniques ont été évaluées à partir des constantes élastiques calculées et des paramètres dérivés. Les résultats indiquent que SnNCa_3 satisfait aux critères de stabilité mécanique d'une structure cubique, démontrant ainsi sa stabilité face à de faibles déformations mécaniques. De plus, l'analyse des paramètres élastiques révèle que SnNCa_3 présente une anisotropie élastique, indiquant que sa réponse mécanique dépend de la direction cristallographique.

Les indicateurs de ductilité calculés montrent que SnNCa_3 possède un caractère ductile, suggérant une bonne capacité du matériau à subir une déformation plastique avant rupture. Ce comportement, associé à sa stabilité mécanique, renforce son potentiel pour des applications pratiques exigeant une résistance à la rupture mécanique.

De plus, la valeur négative de la pression de Cauchy indique la prédominance des interactions de liaison directionnelles dans SnNCa_3 , révélant une contribution covalente significative à la nature des liaisons du composé. Cette caractéristique de liaison joue un rôle important dans la détermination de son comportement mécanique et de sa réponse élastique.

L'analyse de la structure électronique démontre que SnNCa_3 présente un comportement métallique, caractérisé par la présence d'états électroniques traversant le niveau de Fermi et l'absence de bande interdite. Par conséquent, SnNCa_3 peut être classé comme un matériau conducteur, ce qui le rend potentiellement adapté aux applications impliquant le transport électronique et électrique.

D'autre part, la capacité thermique à volume constant, $C_V(T)$, et du coefficient de dilatation thermique, $\alpha(T)$. Les deux grandeurs présentent une augmentation marquée jusqu'à environ 300 K, attribuable aux contributions anharmoniques intégrées au modèle de Debye utilisé dans cette étude.

En résumé, les résultats obtenus mettent en évidence que SnNCa_3 combine stabilité structurale, comportement mécanique ductile, anisotropie élastique, caractéristiques de liaison directionnelle et conductivité métallique, suggérant que ce composé pourrait constituer un matériau prometteur pour de futures applications technologiques et des recherches expérimentales approfondies.

Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques du composé antipérovskite SnNCa_3 . Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode FP-LAPW (méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'elle est implémentée dans le code WIEN2k. Pour les propriétés structurales et élastiques, nous avons utilisé les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE et GGA-PBEsol) ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) afin de décrire le potentiel d'échange-corrélation. Les propriétés électroniques ont été calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE. Le paramètre de maille obtenu avec la GGA-PBE est en bon accord avec les données expérimentales disponibles. De plus, le composé SnNCa_3 s'est révélé mécaniquement stable et élastiquement anisotrope. L'analyse de la structure électronique indique que SnNCa_3 présente un comportement métallique. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales et à d'autres travaux théoriques.

Mots clé

FP-LAPW, WIEN2k, métallique, densité, la GGA-PBE

Abstract

We investigated the structural, elastic, electronic, and thermodynamic properties of the antiperovskite compound SnNCa_3 . Calculations were performed using the FP-LAPW (full potential linearized augmented plane waves) method in the framework of the density functional theory (DFT), as implemented in the WIEN2k code. For the structural and elastic properties, we used the generalized gradient approximations (GGA-PBE and GGA-PBEsol) as well as the local density approximation (LDA) to describe the exchange-correlation potential. The electronic properties were calculated using the GGA-PBE approximation. The lattice parameter obtained with GGA-PBE is in good agreement with available experimental data. Furthermore, SnNCa_3 compound was found to be mechanically stable and elastically anisotropic. Analysis of the electronic structure indicates that SnNCa_3 exhibits metallic behavior. The results obtained were compared with experimental data and other theoretical works.

Keywords: FP-LAPW, WIEN2k, metallic, density, GGA-PBE

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والمرونية والإلكترونية والترموديناميكية للمركب المضاد للبيروفسكايت SnNCa_3 . أُجريت الحسابات باستخدام طريقة FP-LAPW (طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية ذات الجهد الكامل) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، كما هي مطبقة في برنامج WIEN2k. ولحساب الخصائص البنيوية والمرونية، استُخدمت تقريبات التدرج المعمم (GGA-PBE و GGA-PBEsol)، بالإضافة إلى تقريب الكثافة المحلية (LDA) لوصف جهد التبادل-الارتباط. أما الخصائص الإلكترونية فقد حُسبت باستخدام تقريب GGA-PBE. وقد أظهر ثابت الشبكة المحسوب باستعمال GGA-PBE توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية المتوفرة. كما تبين أن المركب SnNCa_3 مستقر ميكانيكياً كما أنه غير متمائل المناحي فيما يخص خواصه المرونية. ويشير تحليل البنية الإلكترونية إلى أن SnNCa_3 يُظهر سلوكاً معدنياً. وقد تمت مقارنة النتائج المتحصل عليها بالمعطيات التجريبية وبناتج أعمال نظرية أخرى.

الكلمات المفتاحية: FP-LAPW، WIEN2k، معدني، نظرية دالة الكثافة، GGA-PBE