



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude de la stabilité structurale, mécanique et magnétique d'un
matériau demi-métal.**

Présenté par

1-ELAKERMI Nadjat

2-CHAHED Souhila

Soutenu le 13/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente : CHERID Samira MCA Université de Mostaganem

Examinatrice : FARES Zineb MAA Université de Mostaganem

Rapporteur : BENATMANE Saadiya MCA Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Résumé : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé BaO. Ce composé a été calculé dans différentes phases cristallines: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81) et WZ (B4) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBE) pour l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres de maille, les modules de compressibilités, leurs dérivées premières par rapport à la pression et les paramètres internes ont été calculés. La structure de bande électronique et la densité d'états montrent qu'il se produit un caractère demi-métallique et magnétique, qui peut être attribué à la présence des orbitales de type p polarisée en spin dans le composé BaO. Le composé binaire BaO présente un caractère demi-métallique, avec un moment magnétique entier de $1 \mu\text{B}$ par unité de formule et des gaps demi-métalliques.

Mots Clés : Demi-metal, propriétés magnétiques, GGA-PBE, DFT, ferromagnétique.

Abstract: First-principles full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) is used to investigate the structural, electronic and magnetic properties of BaO binary compound. This compound in different crystalline phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81) and WZ (B4) is calculated within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) and the modified Becke-Johnson approach (mBJ-GGA-PBE) for the exchange-correlation energy and potential. We have calculated the lattice parameters, bulk moduli, their first-pressure derivatives and internal parameters. The electronic band structure and density of states show that half-metallic and magnetic character arises, which can be attributed to the presence of spin polarized p orbitals in the BaO. The BaO binary compound show half metallic character with an integer magnetic moment of $1 \mu\text{B}$ per formula unit and half-metallic gaps.

Keys Words: Half-metallicity, magnetic properties, GGA-PBE, DFT, ferromagnet.

ملخص : تستخدم المبادئ الأولى وذلك باستخدام طريقة الموجات المستوية المعدلة الخ طية لجهد تام (FP-LAPW) المبنية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) (K2WIEN) نائية RaBi, يتم حساب مركب BaO في مراحل بلورية مختلفة: NaCl (1B), CsCl (2B), ZB (3B), NiAs (81B), WZ ن خلال حساب ثابت الشبكة و معاملات الانضغاطية ومشتقاتها وحساب الحجم لكل تركيب الذي تتكون عنده كل بلورة. ومن ثم استخدمنا أسلوب نهج باك جونسون المعدل (PBE-GGA-mBJ) لحساب مستويات الطاقة وتحديد فجوة الطاقة. مما يمكن أن يعزى ذلك إلى وجود مدارين مستقطبين للدوران في النتروجين. يظهر المركب الثنائي BaO تابع شبه معدني بلحظة مغناطيسية صحيحة قدرها ($1 \mu\text{B}$) لكل وحدة صيغة وفجوة طاقة نصف معدنية.

الكلمات المفتاحية : نصف معدني – الخصائص المغناطيسية - DFT -GGA-PBE- فرو مغناطيسي

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Aux personnes les plus chères au monde

➤ **A ma Mère fatma**

Ô la plus grande des bénédictions et la plus précieuse des concessions, ô bien-aimée du cœur et de l'âme de la vie, Ma mère bien-aimée, l'encre du cœur ne suffira pas si j'écris avec pour te plaire.

➤ **A mon Père Mohammed**

Tu es l'étreinte sûre pour moi · Oh Dieu, protège-le et ne me prive pas de lui et porte-lui les vêtements de la santé et du bien-être et rends-le heureux pour la vie.

➤ **A mes frères**

Jaafar, adjel, hadj, nasredinne, hamza, amar.

➤ **A mes sœurs**

Fatima, fathia, naima, samia, hadjira.

➤ **Et aux enfants**

Zineb, Khawla, Abderrahmane, Malek, Yahia, Anes, Alaa, Ali, Ayoub.

➤ **A toute ma famille et à tous ceux qui m'aiment.**

➤ **A mes copines**

Fadila, Souhila, Norhane, Hasnia et toutes mes amies.

Elakermi nadjat

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- **A mes chers parents, surtout ma mère qui m'a toujours soutenu jusqu'au bout.**
- **A mes frères et sœurs.**
- **A toute ma famille et à tous ceux qui m'aiment**
- **A mes copines**
Nadjat, Cherifa, Djihane, Assia et toute mes amies.
- **Et une dédicace spéciale à mon père décédé et qui serait très fier à moi.**

Chahed souhila

Remerciements

En premier lieu, je tiens tout d'abord à remercier **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à mon encadreur **M^{me} BENATMANE Saadiya**. Merci à vous, pour le suivi de ce travail, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

J'exprime également mes remerciements à **Madame Cherid Samira**, enseignante à l'université de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.

Que **Madame Fares Zineb** enseignante à l'université de Mostaganem, trouve ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche.

Merci également à ma famille qui m'a soutenu pendant toutes ces années, sans oublier mes amis, mes collègues et tous les enseignants du département GP de l'université de Mostaganem.

Liste des figures

Figure II.1	Représentation des structures utilisées pour le binaires BaO	22
Figure II.2	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.	24
Figure II.3	Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaO (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	27
Figure II.4	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaO La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	29

Liste des tableaux

Tableau II.1	Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ	22
Tableau II.2	Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et non magnétique $\Delta E = E_{FM} - E_{NM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry)	25
Tableau II.3	Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Ra} , μ_{Bi} (μ_B)	26
Tableau II.4	Valeurs du gap E_g (eV) et du gap demi métallique (gap DM en eV) en utilisant l'approximation GGA-PBE et mBJ-GGG-PBE	27
Tableau II.5	les constantes et les paramètres élastique dans la structure ZB	32

Liste des abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)
LDA	Approximation de densité Locale (Local Density Approximation)
mBJ	l'approche de Becke-Johnson modifiée
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
SCF	Self Consistent Field
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic)
AFM	Antiféromagnétique (Antiferromagnetic)
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)
A	Paramètre de maille (Lattice parameter)
E_c	Energie de cohésion (The cohesive energy)
E_f	Energie de formation (The formation energy)
DOS	Densité d'états (Density of States)
HM	gap demi-métallique (half-metallic gap)
E_f	Niveau de Fermi (Fermi level)

Table des matières

Introduction Générale	1
REFERENCES.....	4
Chapitre I. Formalisme et méthodes de calculs	9
I.1 Introduction.....	9
I.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	10
I.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer.....	10
I.2.2 Approximation de Hartree	10
I.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	10
I.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	11
I.3.1 Principe	11
I.3.2 La densité électronique	11
I.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	12
I.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	13
I.3.5 L'approximation de densité Locale (LDA)	13
I.3.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	14
I.5 Le code Wien2k.....	15
I.6 Conclusion.....	17
REFERENCES.....	18
Chapitre II. Résultats et discussions	19

II.1 Introduction.....	19
II.2 Détails de calculs.....	20
II.3 Résultats et discussions	22
II.3.1 Les propriétés structurales du composé BaO.....	25
II.3.2 Les propriétés magnétiques de composé BaO.....	26
II.3.3 Propriétés électroniques.....	26
II.3.3.a La structure de bande du composé BaO.....	28
II.3.3.b La densité d'état du composé BaO.....	29
II.3. 4 Propriétés élastiques.....	32
II.4 Conclusion	33
REFERENCES.....	34
CONCLUSION GENERALE.....	36

Introduction Générale

Il y a trois décennies, l'étude théorique de plusieurs alliages Heusler a permis la découverte surprenante du magnétisme demi-métallique (DM) [1, 2] dont une nouvelle classe de composés magnétiques, qui a suscité un intérêt particulier pour leurs applications technologiques dans les dispositifs spintroniques [3]. Le concept de la demi-métallicité date depuis 1983 et a été découvert par De Groot et ses collaborateurs [1].

Les ferromagnétiques demi-métalliques (DM) n'ont qu'un seul canal de spin électronique au niveau de l'énergie de Fermi, ce qui conduit à une polarisation de 100% des porteurs de spin [3]. Pour cette raison, une attention significative a été accordée à la compréhension du mécanisme derrière le magnétisme DM et de leur implication dans diverses propriétés physiques [4-9]. Des calculs ab-initio sur le composé NiMnSb de la famille des demi-Heusler montrent que les premières propriétés du demi-métal peuvent être prédites par le calcul de la structure de la bande [10].

Il est fortement souhaitable d'explorer de nouveaux matériaux ferromagnétiques (FM) avec des structures simples qui sont compatibles avec les semiconducteurs III-V et II-VI tels que GaAs et les composés similaires [11]. Kusakabe *et coll.* [12] ont prédit que les pnictides à base de Ca dans la structure zinc-blende (CaP, CaAs et CaSb) appartiennent à la classe de ferromagnétiques DM et ont attribué ce ferromagnétisme à une importante contribution des orbitales *p* des cations. Akinaga *et coll.* [13], en utilisant les calculs de premiers-principes, ont prédit que le composé CrAs est un Ferro-aimant DM dans la structure zinc-blende (ZB) et ils ont ensuite élaboré le composé CrAs en film mince sur un substrat de GaAs.

Récemment, à l'aide des calculs des premiers-principes, la stabilité structurale, les propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques du composé MgN dans différentes phases ont été reportées par Benaissa *et coll.* [14]. En considérant la dynamique des phonons de ce composé, ils ont montré que le composé MgN est dynamiquement stable et ferromagnétique DM dans les phases NaCl et ZB. Au cours des dernières années, un certain nombre d'études ont été réalisées sur plusieurs composés binaires de nitrures et carbures de métaux alcalino-terreux [15-35].

La stabilité magnétique et le ferromagnétisme demi-métallique dans les carbures métalliques alcalino-terreux ont été étudiés à l'aide de méthodes de premiers-principes par Nourbakhsh *et coll.* [30], Dong et Zhao [31], Dong *et coll.* [32], Moradi *et coll.* [15], Gao *et coll.* [17], Zhang et Yan [18] dans les phases NaCl, ZB et WZ. Le ferromagnétisme DM dans les carbures de métaux alcalino-terreux (CaC, SrC et BaC) sous pression a été étudié par Dong et Zhao [31] dans la phase NaCl en utilisant une méthode *ab-initio*.

Les ferromagnétiques demi-métalliques (DM) comme les pnictides [12], les carbures [36] [37] et les nitrures [36-38] d'alcalino-terreux qui ne contiennent ni métaux de transition ni des ions de terre rares, présentent un mécanisme différent pour leur magnétisme. Le magnétisme dans ces composés est lié aux orbitales atomiques *s* et *p* et non aux orbitales atomiques *d* ou *f*. Cependant une compréhension claire du mécanisme et de l'universalité derrière le ferromagnétisme *d0* n'est toujours pas disponible.

Cependant, on sait peu de chose sur les propriétés vibrationnelles, mécaniques et thermodynamiques de ces composés. La recherche des nouveaux matériaux pour cette nouvelle technologie (la spintronique) nécessite une connaissance profonde de leurs propriétés. Dans cette optique, notre travail consiste en une contribution au domaine de la spintronique par la prédiction de nouveaux matériaux adéquats pour ces applications.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur les oxydes d'alcalinoterreux comme des systèmes magnétiques potentiels de type p .

À l'aide des calculs de premiers-principes, nous avons présenté une étude complète des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé BaO dans différentes phases : les trois phases cubiques (rock-salt (NaCl), CsCl et zinc-blende (ZB)), les deux phases hexagonales (NiAs et wurtzite (WZ)).

Le manuscrit est scindé en parties distinctes. Dans le chapitre I, nous présentons le cadre théorique des calculs *ab-initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappelons le développement des méthodes de calculs de structure électronique et nous exposons les fondements de la DFT, nous rappelons les principes de base de la méthode utilisée qui est : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-APW+*lo*). Le deuxième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par le calcul.

Finalement, nous terminerons par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus, et également par quelques perspectives à envisager.

RÉFÉRENCES

- [1] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: halfmetallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [2] H. van Leuken and R. A. de Groot, "Half-Metallic Antiferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 1171-1173, 1995.
- [3] M. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. De Groot, "Halfmetallic ferromagnets: From band structure to many-body effects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, p. 315, 2008.
- [4] H. Benaissa, S. Benatmane, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, and B. Bouhafs, "Ferromagnetism in RaBi with Zinc-Blende and Wurtzite Structures: ab-initio Prediction," in *SPIN*, 2018, p. 1850008.
- [5] J. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 8345-8350, 2002.
- [6] K. Russell, I. Appelbaum, W. Yi, D. Monsma, F. Capasso, C. Marcus, V. Narayanamurti, M. Hanson, and A. Gossard, "Avalanche spin-valve transistor," *Applied physics letters*, vol. 85, pp. 4502-4504, 2004.
- [7] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, and V. Dinh, "First-principles theory of dilute magnetic semiconductors," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, p. 1633, 2010.
- [8] A. Djefal, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, R. Evans, and B. Bouhafs, "Half- Metallic Ferromagnetism in Double Perovskite Ca₂CoMoO₆ Compound: DFT+ U Calculations," *Spin*, vol. 07, p. 1750009, 2017.
- [9] L. Seddik, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Faraoun, and B. Bouhafs, "Structural

- stability, electronic and magnetic properties of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ quaternary Heusler alloys," *SPIN*, vol. 7, p. 1750010, 2018.
- [10] E. Favre-Nicolin, "Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite," Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2003.
- [11] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, "(Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," *Applied physics letters*, vol. 69, pp. 363-365, 1996.
- [12] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, "New half-metallic materials with an alkaline earth element," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. S5639, 2004.
- [13] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, "Material Design of Half-Metallic Zinc-Blende CrAs and the Synthesis by Molecular-Beam Epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L1118, 2000.
- [14] H. Benaissa, H. Bendaoud, S. Amari, K. O. Obodo, L. Beldi, and B. Bouhaf, "Electronic and mechanical properties of MgN compound: Prediction of stable half-metallic ferromagnet in NaCl and ZB phases," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 466, pp. 28-37, 2018.
- [15] M. Moradi, A. Mohammadi, M. Afshari, and Z. Soltani, "The half-metallicity of zincblende CaC/GaAs(001) heterojunction: A density functional theory study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 332, pp. 81-84, 2013.
- [16] G. Y. Gao, K. L. Yao, and N. Li, "Preserving the half-metallicity at the surfaces of rocksalt CaN and SrN and the interfaces of CaN/InN and SrN/GaP: a density functional study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 075501, 2011.
- [17] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, and J. L. Jiang, "Halfmetallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles,"

- Physical Review B*, vol. 75, p. 174442, 2007.
- [18] C.-W. Zhang and S.-S. Yan, "Half-metallic ferromagnetism in wurtzite MC (Sr, Ba and Mg)," *Solid State Communications*, vol. 149, pp. 387-392, 2009.
- [19] R. R. Palanichamy, G. S. Priyanga, A. J. Cinthia, A. Murugan, A. A. Meenaatci, and K. Iyakutti, "Half metallic ferromagnetism in alkaline-earth metal nitrides XN (X= Ca, Sr and Ba): A first principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.346, pp. 26-37, 2013.
- [20] M. Geshi, "Structural properties of ferromagnetic CaN in a CaCl-type and rock salt structure: A first-principles study," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 517-523, 2010.
- [21] M. Geshi, K. Kusakabe, H. Nagara, and N. Suzuki, "Synthetic ferromagnetic nitrides: First-principles calculations of CaN and SrN," *Physical Review B*, vol. 76, p. 054433, 2007.
- [22] O. Volnianska and P. Boguslawski, "Magnetism of solids resulting from spin polarization of *p* orbitals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 073202, 2010.
- [23] M. Yogeswari and G. Kalpana, "Half-metallic ferromagnetism in alkaline earth selenides by first principles calculations," *Computational Materials Science*, vol. 54, pp. 219-226, 2012.
- [24] G. Y. Gao, K. L. Yao, Z. L. Liu, J. Zhang, Y. Min, and S. W. Fan, "A first-principles study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure," *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 1512-1515, 2008.
- [25] O. Volnianska and P. Bogusławski, "Magnetic and structural properties of IIA-V nitrides," *Physical Review B*, vol. 75, p. 224418, 2007.
- [26] Z. Nourbakhsh, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, "First-principles insights into p

- magnetism in CaC and CaN ionic compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 341, pp. 56-59, 2013.
- [27] K. Özdoğan and I. Galanakis, "First-principles computed electronic and magnetic properties of zincblende alkaline-earth pnictides," *Journal of Advanced Physics*, vol. 1, pp. 69-77, 2012.
- [28] H. S. Sharifzadeh, S. S. Sharifzadeh, F. Kanjouri, and A. Esmailian, "Mechanical properties of CaN, SrN, and BaN compounds by density functional theory," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 7, p. 16, 2013.
- [29] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, "Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 73, p. 024404, 2006.
- [30] Z. Nourbakhsh, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, "Ab initio study of different structures of CaC: Magnetism, bonding, and lattice dynamics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 579, pp. 360-364, 2013.
- [31] S. Dong and H. Zhao, "First-principles studies on magnetic properties of rocksalt structure MC (M=Ca, Sr, and Ba) under pressure," *Applied physics letters*, vol. 98, p. 182501, 2011.
- [32] S. Dong, H.-C. Ding, B. Zhou, C.-G. Duan, P. Wu, and H. Zhao, "First-principles and Monte Carlo studies on the magnetic stability of half-metallic zinc-blende CaC and similar compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 378, pp. 469-477, 2015.
- [33] G. Y. Gao and K. L. Yao, "Half-metallic sp-electron ferromagnets in rocksalt structure: The case of SrC and BaC," *Applied physics letters*, vol. 91, p. 082512, 2007.
- [34] S. Dong and H. Zhao, "Effect of electron and hole doping on magnetic properties of zincblende SrC and BaC from first principles," *Journal of Magnetism and Magnetic*

- Materials*, vol. 324, pp. 2588-2592, 2012.
- [35] M. H. A. Mazouz, A. Aiche, D. Bendouma, and A. Tadjer, "First-Principles study of lattice dynamics and thermal properties of Alkaline-Earth metal nitrides CaN, SrN, and BaN," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, pp. 2091-2097, 2017.
- [36] L. Beldi, H. Bendaoud, K. O. Obodo, B. Bouhafs, S. Méçabih, and B. Abbar, "Firstprinciples study of the electronic structure, magnetism, and phonon dispersions for CaX (X = C, N) compounds," *Computational Condensed Matter*, vol. 17, p. e00336, 2018.
- [37] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Prediction of a Dynamically Stable New Half-Metallic Phase for the BaN and BaC Compounds," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pp. 1-14, 2018.
- [38] O. Volnianska, P. Jakubas, and P. Bogusławski, "Magnetism of CaAs, CaP, and CaN half-metals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 423, pp. 191-193, 2006.

Chapitre I

Formalisme et méthodes de calculs

I.1 Introduction

Les propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par le mouvement des électrons qui baignent dans un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Le système obéit à l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit [1]:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.2})$$

Où:

\hat{T}_{noy} : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_{\text{él}}$: est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-él}}$: est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

$\hat{V}_{\text{él-él}}$: est l'énergie d'interaction des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-noy}}$: est l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Où :

\mathbf{R}_i, M_i : La position et la masse du noyau ;

\mathbf{r}_j, m_j : La position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

I.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

I.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer

Dans ce cas $T_{\text{noy-noy}} = 0$, $V_{\text{noy-noy}}$ est constante [2], l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{\text{noy-el}} + \hat{V}_{el} \quad (\text{II.4})$$

Soit

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux, mais elle ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.2.2 Approximation de Hartree

En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres [3]. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_1) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

I.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Fock a montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.6) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.7) on tient compte plus finement des interactions [4].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ) définie dans l'espace physique \mathbf{R}^3 . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ , au lieu de l'espace de configuration à $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

I.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.3.1 Principe

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique ρ de l'état fondamental :

$$E = E_{\min}(\rho) \quad (\text{II.8})$$

I.3.2 La densité électronique

Un électron ne peut être localiser en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage

électronique) et la densité électronique permet de connaître la disposition spatiale des électrons.

I.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

Le théorème de Hohenberg et Khon [5] montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque consiste à donner une justification théorique à l'idée à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{ext}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$ qui fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Dans ce cas on peut déterminer l'hamiltonien si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, $E = E[\rho(r)]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \\ &= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Et

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el-el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les

expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de $V_{\text{él-él}}$ la partie classique, énergie de Hartree ($V_{\text{él-él}}^{\text{cal}}[\rho]$).

$$V_{\text{él-él}}^{\text{cal}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.12})$$

I.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Mais, comment pouvons-nous être sur qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{\text{fond}}]$. D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{\text{test}} | \hat{H} | \psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E[\rho_{\text{fond}}] = \langle \psi_{\text{fond}} | \hat{H} | \psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{II.13})$$

I.3.5 L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale « LDA » [6], [7] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.14})$$

Où :

$\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation. Elle est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.15})$$

I.3.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA [8-9] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (\text{II.16})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: est la densité d'énergie d'échange–corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytique de ε_{xc}^{GGA} . A cet effet, de nombreuses fonctionnelles ont été développées.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [10-11], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [12-13] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [14]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales "muffin-tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

I.5 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

1-L'initiation: Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

NN: Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

LSTART: Il permet de générer les densités atomiques; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomique sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN: Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de brillouin.

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

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistent): Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0: Il génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: Il permet de calculer les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

3- Détermination des propriétés: Une fois le calcul auto-coherent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges,...etc) sont alors déterminer.

I.6 Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

REFERENCES

- [1] P. Kireev. "La physique des semi-conducteurs". Edition MIR Mouscou.
- [2] H. Benaïssa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ".
2007. Thèse de magistère
- [3] N. Hout-Saidi "Propriétés structurales et électronique des composés binaires Ti-V par la méthode FP-LAPW". 2008. Thèse de doctorat.
- [4] V.A. Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [5] P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [6] W. Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [7] W.E. Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [8] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H Vosko, K. A. Jackson., M. R Pederson., D. J Singh. and C. Fiolhais. Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [9] J. P. Perdew, S. Burk and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [10] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55, 13025 (1997).
- [11] Y. Al-Douri, H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).
- [12] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [13] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag. Physics Letters. A 275, 113 (2001).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, 2001.

Chapitre II

Résultats et discussions

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre calcul de la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques du composé BaO. Pour définir la phase la plus stable, nous avons calculé l'énergie totale pour les différentes phases à savoir les phases CsCl, zinc-blende (ZB), NaCl (RS), NiAs et wurtzite (WZ). Nous avons considéré les deux configurations magnétiques, non- magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). L'ensemble de ces études est basé sur la GGA-PBE de Perdew *et al.* (1996) [2] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. La première partie dans ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase magnétique la plus stable dans ce composé. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques et magnétiques dans la phase la plus stable.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [1]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) telle que développés par Perdew, Burke et Ernzerhof (qu'on note généralement PBE) [2] a été utilisée.

Cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximations citée, celle de mBJ GGAPBE qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBE [2] a été également appliquée.

Cette nouvelle approche pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, comme celle de Tran Blaha [4] de la partie d'échange de Becke-Johnson modifiée [3], a été introduite récemment.

II.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code WIEN2K [1] qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [5]. Cette méthode est basée sur des ondes planes augmentées avec linéarisation, associées avec des orbitales locales, pour permettre le calcul des structures de bandes électroniques, des densités d'états électroniques, des densités de charges électroniques *etc.*, d'un cristal périodique en utilisant comme point de départ le réseau de Bravais ainsi que le groupe d'espace. La maille est divisée en deux régions; la région représentée par des sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'aucune approximation n'est faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite tous électrons et à potentiel total, et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en une combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times K_{MAX}=8$. ($R_{MT} \times K_{MAX}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, avec R_{MT} le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Nous avons utilisé 1500 points k dans la zone de Brillouin totale (BZ) pour nos composés, ce qui correspond à une grille de points spéciaux k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) de

11×11×11 pour les phases cubiques (CsCl, NaCl, et ZB), 14×14×7 et 13× 13×7 pour les phases hexagonales NiAs et WZ, respectivement.

Un teste de convergence des différents paramètres de calcul a été effectué, en l'occurrence pour $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui détermine les fonctions de base où la taille de la matrice, et le nombre des points k dans IBZ. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamentale, la procédure d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.01 mRyd.

Les différentes phases cristallines candidates CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs et wurtzite (WZ), utilisées dans notre calcul dans l'étude de la stabilité structurale du composé BaO sont reporté dans le Tableau II.1 (voir Fig. II.1). Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer un calcul auto-cohérent de l'énergie totale (calcul self-consistent).

La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre du réseau de l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par la relation suivante:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{II.1})$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{II.2})$$

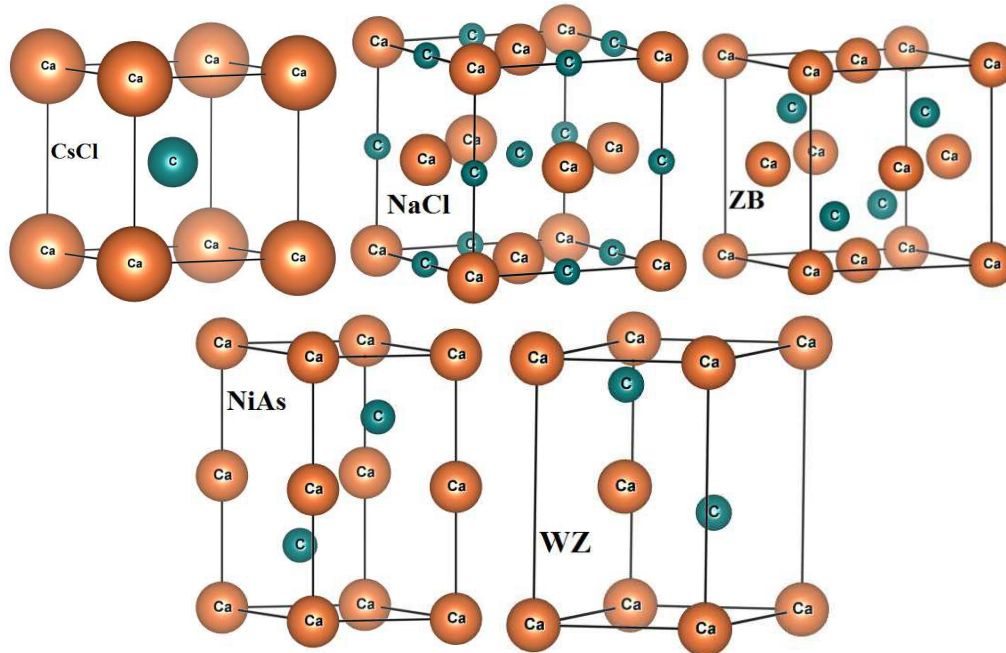


Figure II.1: Représentation des structures utilisées pour le binaire BaO

Tableau II.1: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ

	N°	Groupe d'espace	Cation	Anion
CsCl (B2)	221	Pm3m	0, 0, 0	1/2, 1/2, 1/2
NaCl (B1)	225	Fm3m	0, 0, 0	1/2, 1/2, 1/2
Zb (B3)	216	F43m	0, 0, 0	1/4, 1/4, 1/4
NiAs (B81)	194	<i>P63/mmc</i>	0, 0, 0	1/3, 2/3, 1/4
Wz (B4)	186	<i>P63mc</i>	1/3, 2/3, 0	2/3, 1/3, <i>u</i>

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Les propriétés structurales du composé BaO

La structure cristalline et la phase magnétique la plus stable du composé que nous avons étudié a été déterminée après avoir étudié différentes phases. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale pour le composé en fonction du volume pour différentes phases cristallines (Tableau II.2) et dans les deux configurations de spin, à savoir les configurations non-magnétiques (non spin-polarisé (NSP)) et ferromagnétiques (spin-polarisé (SP)).

Il est visible à partir de cette figure que le composé BaO est stable dans la phase *NaCl* magnétique,

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion de notre composé BaO en utilisant la relation suivante:

$$E_c^{BaO} = E_{tot}^{BaO} - (E_{Ba} + E_O) \quad (II.4)$$

Où E_{tot}^{BaO} est l'énergie totale de composé BaO, et E_{Ba} et E_O sont les énergies totales des atomes isolées.

On peut voir que l'énergie de cohésion est l'énergie nécessaire pour briser le cristal en atomes isolés, ce qui est un indicateur de la force des liaisons. Pour le composé BaO étudié, nos valeurs estimées de l'énergie de cohésion sont indiquées dans le Tableau II.2.

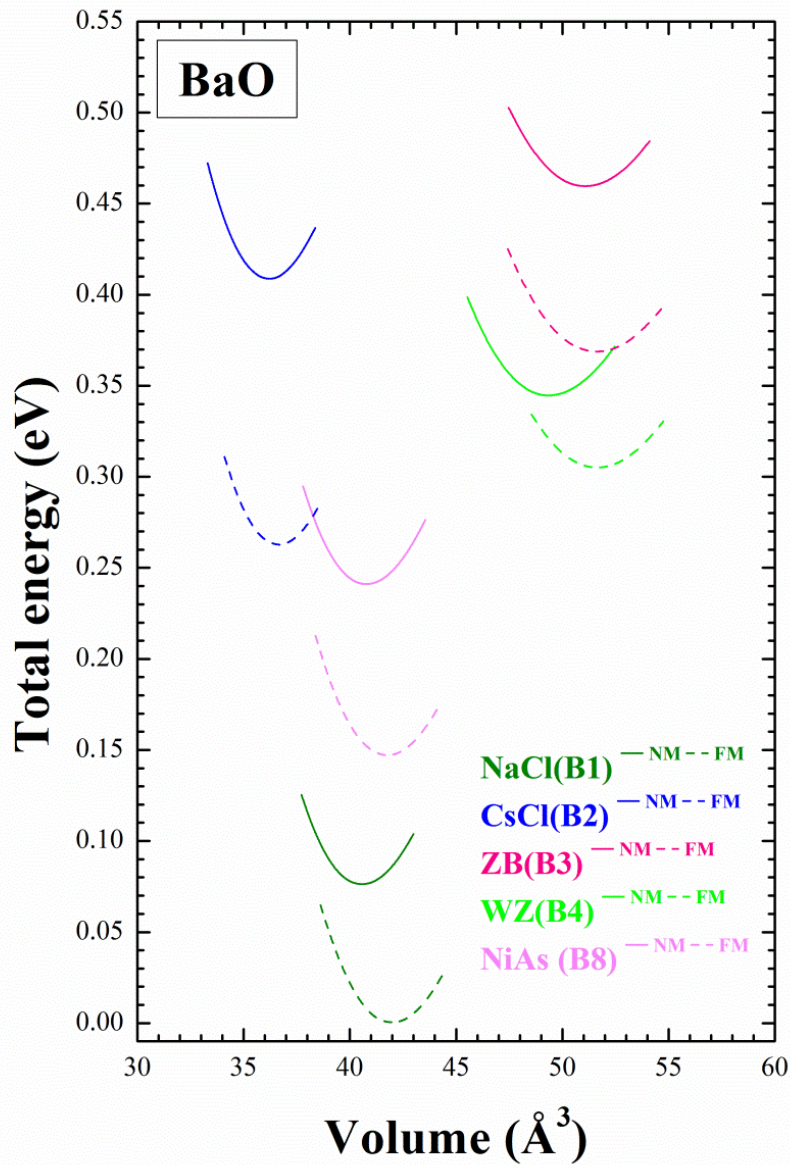


Figure II.2 Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Nous avons évalué l'énergie de formation du composé BaO dans différentes phases en utilisant l'équation ci-dessous :

$$E_{BaO}^{form} = E_{tot}^{BaO} - (E_{Ba}^{bulk} + E_O^{bulk}) \quad (II.5)$$

où E_{tot}^{BaO} l'énergie totale d'équilibre du composé BaO, et E_{Ba}^{bulk} et E_O^{bulk} sont les énergies de volume calculées dans leurs états standard.

Tableau II.2 Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et non magnétique $\Delta E = E_{FM} - E_{NM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry)

<i>BaO</i>		a (Å)	c/a	u	B (GPa)	B'	$ \Delta E_{FM-NM} $ (meV)	E_f (Ry)	E_c (Ry)
ZB	FM	5.90			46.15	3.95	78	-0.25	-1.09
	NM	5.88			48.74	3.04			
NaCl	FM	5.51			68.49	3.37	64	-0.26	-1.11
	NM	5.45			68.74	4.87			
NiAs	FM	3.79	1.77		67.06	4.21	77	-0.39	-1.12
	NM	3.86	1.77		69.27	4.15			
CsCl	FM	3.32			78.03	4.07	82	-0.23	-1.19
	NM	3.30			76.42	4.13			
WZ	FM	4.22	1.57	0.389	44.15	3.98	109	-0.32	-1.05
	NM	4.26	1.60	0.384	43.74	3.04			

En général, une valeur négative de l'énergie de formation, indique que la formation d'un composé donné est énergétiquement favorable à partir de ses éléments constitutifs. Les énergies de formation calculées pour les différentes phases sont reportées dans le tableau II.2 pour le composé BaO. Dans cette étude, la formation du composé BaO dans toutes les phases est favorable.

II.3.2 Les propriétés magnétiques de composé BaO

Dans ce travail, nous avons calculés le moment magnétique totale et partiel pour le composé BaO) en utilisant à la fois les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, les résultats sont reportés dans le Tableau II.3, en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, BaO s'est avéré être demi-métalliques avec un moment magnétique total entier égal à $1 \mu_B$ par molécule. La principale contribution au moment magnétique total provient de l'atome O. La contribution de Ba est très faible comparé à O. Dans la méthode FP-LAPW, la région interstitielle n'est référée à aucun atome, par conséquent nous pouvons voir une faible contribution de cette

région. Les résultats obtenus par les approximations GGA et GGA + mBJ sont très proches et ne sont donc pas affectés par les approches utilisées dans notre étude.

Tableau II.3 Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_{B} /molécule), par atome μ_{Ba} , μ_{O} (μ_{B})

Matériau	Méthode	μ_{inters} (μ_{B})	μ_{Ba} (μ_{B})	μ_{O} (μ_{B})	μ_{tot} (μ_{B})
BaO	GGA-PBE	0.13	0.05	0.82	1.00
	mBJ-GGA-PBE	0.12	0.04	0.84	1.00

II.3.3 Propriétés électroniques

II.3.3.a La structure de bande du composé BaO

Les structures de bandes du composé BaO, calculées avec polarisation de spin dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires dans la phase NaCl sont présentées dans la figure II.3, respectivement, en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Nous avons remarqué que les structures de bandes du composé BaO calculées par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE sont demi-métalliques, à cause du caractère métallique dans la direction de spin minoritaires, et l'apparition d'un gap fondamental et d'un gap demi-métallique (DM) dans la direction de spin majoritaires. Cette conclusion confirme les résultats obtenus précédemment dans les propriétés structurales et magnétiques. Le Tableau II.3 montre les valeurs calculées du gap demi-métallique (gap DM) et du gap fondamental (E_g) du composé BaO dans la phase NaCl. En comparant les résultats obtenus avec GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, nous avons observé qu'il y a une correction surprenante faite par l'approche mBJ-GGA-PBE. En effet, les valeurs du gap ont été trouvés plus grandes que celles obtenues avec GGA-PBE. La nature du gap dans la direction des spins majoritaires est indirecte dans la phase NaCl avec le maximum de la bande de valence dans la direction Γ et le minimum de la bande de conduction au point X comme indiqué dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 Valeurs du gap E_g (eV) et du gap demi métallique (gap DM en eV) en utilisant l'approximation GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE

Matériau	Méthode	gap DM (eV)	E_g (eV)	Band gap
BaO	GGA-PBE	0.42	2.16	indirect (Γ -X)
	mBJ-GGA-PBE	1.7	3.52	indirect (Γ -X)

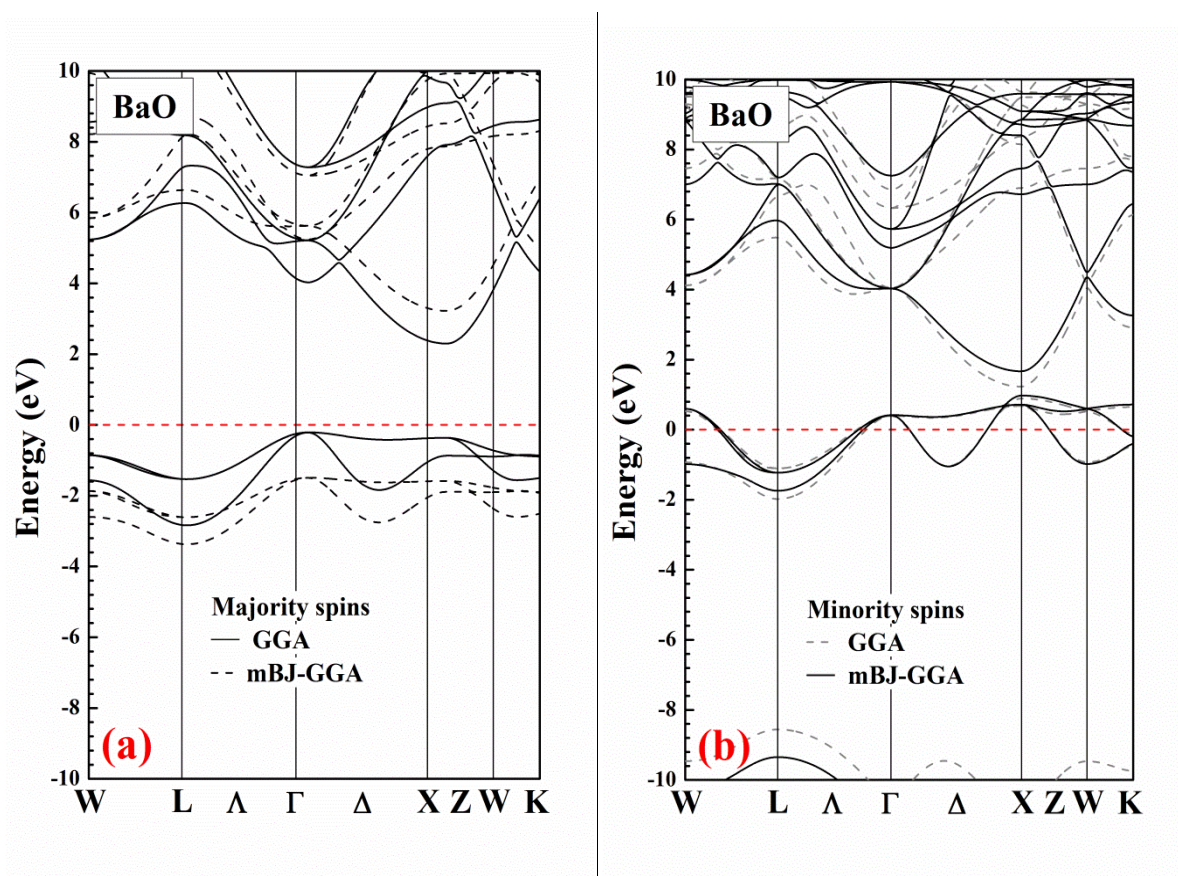


Figure II.3: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaO (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

II.3.3.b La densité d'état du composé BaO

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables du magnétisme dans ces composés magnétiques. Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin totale (BZ)). A cet effet, nous allons présenter le calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle pour les spins majoritaires et minoritaires du composé BaO dans la phase NaCl. Les résultats sont présentés dans la figure II.4.

La densité d'états (DOS) confirme les résultats obtenus précédemment, en utilisant les deux approches GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, seulement le composé BaO (dans la phase NaCl) a été trouvé demi-métal.

En comparant la densité d'états (DOS) dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires, nous avons observé que dans les deux approximations, il y a un décalage des pics au niveau de Fermi. Il faut noter, que ce décalage est plus grand en utilisant mBJ-GGA-PBE. Ces pics sont à l'origine formés par les états p de l'anion O. Ce résultat signifie que le magnétisme provient des orbitales $2P$ de l'atome O.

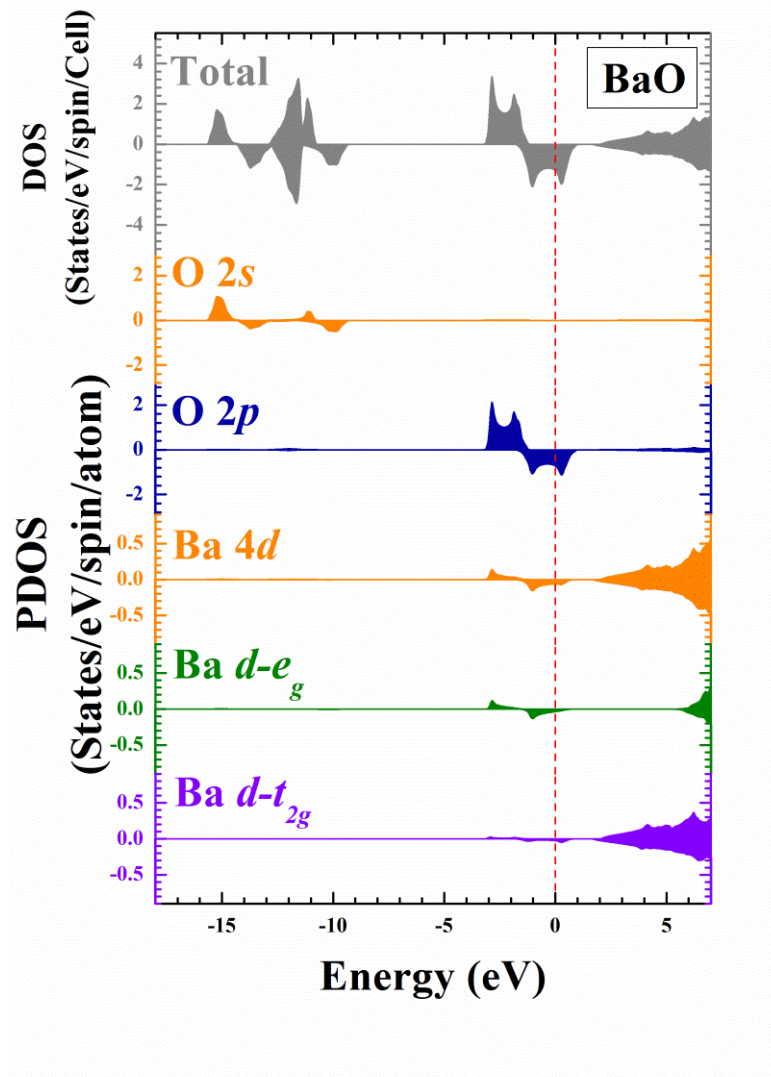


Figure II.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaO. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

II.3. 4 Propriétés élastiques

L'étude des propriétés élastiques des solides joue un rôle important dans la compréhension des informations précieuses sur la stabilité structurale, les caractéristiques de liaison et la dureté. Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} [7], puisque ces dernières sont utilisées pour calculer les propriétés mécaniques des solides.

Dans notre étude, nous avons calculé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code WIEN2k [1]. Nous avons reporté nos valeurs calculées des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) obtenues par l'approximation GGA-PBE du composé BaO dans le tableau II.5. D'après le tableau II.5. La stabilité mécanique a été originellement proposée par Born et Huang [16]. Dans un système cubique la stabilité mécanique exige que les trois constantes indépendantes obéissent aux conditions de Born suivante [7] :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Le module de compressibilité B doit également satisfaire un critère : $C_{12} < B < C_{11}$. Il est calculé par l'expression suivante [8] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II.7})$$

D'après les résultats que nous avons obtenus, les conditions sont vérifiées, donc le composé BaO est mécaniquement stable. A partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour un système cubique, on peut calculer les grandeurs suivantes : Le facteur d'anisotropie A, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , selon les expressions suivantes [8,9] :

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{II.8})$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{II.9})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{II.10})$$

$$G_H = \frac{G_R+G_V}{2} \quad (\text{II.11})$$

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

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{II.13})$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.5 :

Le module de compressibilité est une propriété mécanique très importante des matériaux solides, il représente la résistance du matériau à la compression isotrope. D'après le tableau II.5, on remarque que les valeurs du module de compressibilité (B) calculées à partir des constantes élastiques sont en accord avec celles obtenues par la minimisation de l'énergie totale (l'optimisation structurale) (tableau II.2).

L'anisotropie est la propriété d'une grandeur physique d'être dépendante de la direction, elle est exprimée par un facteur dit facteur d'anisotropie défini par Zener [9]. Par conséquent, la connaissance de ce facteur est d'une grande importance. Si, $A = 1$ le cristal est isotrope, si $A \neq 1$ le cristal est anisotrope. D'après le tableau II.5, la valeur de ce facteur A est différente de 1 donc le composé de notre étude est anisotrope. Le module de cisaillement mesure la résistance au changement de forme des matériaux [11]. Autrement dit, il représente la résistance à la déformation plastique [10]. Le module de Young (E) est un bon indicateur de la rigidité du matériau [10]. Lorsqu'il est plus élevé pour un matériau donné, ce dernier est plus rigide. D'après les valeurs calculées du module de Young (E) le BaO est rigide. Selon la règle de Frantsevich [12], le coefficient de Poisson (σ) permet de vérifier la nature du comportement ductile ou fragile d'un matériau [13]. Le matériau est fragile si $\sigma < 0,26$ et il est ductile si $\sigma > 0,26$. D'après ces valeurs du coefficient de Poisson σ , BaO est ductile.

On peut aussi vérifier la ductilité ou la fragilité de ces matériaux à partir du rapport (B/G), donné par Pugh [13,14]. Le critère de Pugh désigne un matériau comme ductile si $B/G > 1,75$ et il est fragile si $B/G < 1,75$ [13]. D'après le tableau II.5, La valeurs du rapport de Pugh (B/G) confirme aussi ce que nous avons trouvé plutôt.

Tableau II.5 les constantes et les paramètres élastique dans la structure NaCl

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_H	G_H	E	σ	B/G	A
BaO	303.93	81.06	68.93	155.3	81.46	208.02	0.27	1.91	0.59

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales (les paramètres d'équilibres tel le paramètre de réseau a , B , B' , énergie de formation, énergie de cohésion), électroniques (structure de bandes et gaps énergétiques), les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) les paramètres mécaniques (module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young, rapport de Pugh), nous avons trouvé que notre composé est mécaniquement stable, anisotrope et ductile. Le calcul de la structure de bande a montré que notre composé présente un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi.

REFERENCES

- [1] D. Singh, "Plane waves, pseudopotential and the LAPW method. Boston, Dordrecht," ed: London: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply,"
- [3] A.D. Becke, E.R. Johnson, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 221101.
- [4] F. Tran, P. Blaha, *Physical Review Letters* 102 (2009) 226401.
- [5] P. Blaha, "WIEN 2 k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [6] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 (1944) 244-247.
- [7] CHOUIAH, M. A. (2019). Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).
- [8] Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., & Schmidt, P. C. (2003). Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics*, 11(1), 23-32.
- [9] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- [10] Babu, K. E., Murali, N., Babu, K. V., Shibeshi, P. T., & Veeraiah, V. (2014). Structural, elastic, electronic, and optical properties of cubic perovskite CsCaCl₃ compound: an ab initio study. *Acta Phys. Pol. A*, 125(5), 1179-1185.
- [11] Hossain, M. M. (2019). First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO₃. *Heliyon*, 5(4), e01436.
- [12] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic constants and Elastic Moduli of metals and Insulators Handbook*, edited by I.N. Frantsevich (Naukova Dumka, Kiev, 1982) p. 60.
- [13] Dar, S. A., Ali, M. A., & Srivastava, V. (2020). Investigation on bismuth-based oxide perovskites MBiO₃ (M= Rb, Cs, Tl) for structural, electronic, mechanical and thermal properties. *The European Physical Journal B*, 93(6), 1-11.
- [23] Pugh, S. F. (1954). XCI. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843

Conclusion Générale

Ce travail est consacré au problème du magnétisme dans les systèmes qui ne contiennent pas des éléments de métaux de transition ou de terres rares. En fait, le magnétisme basé sur les électrons p a été seulement expérimentalement observés et/ou théoriquement prédit d'exister dans un certain nombre de matériaux.

A cet effet, cette étude est une investigation théorique basée sur des calculs *ab-initio* pour l'exploration de la demi-métallicité dans un matériau binaire de la famille IIA-VI à base des métaux alcalins, dans 5 différentes phases cristallines, trois phases cubiques, NaCl, CsCl et zinc-blende (ZB), deux phases hexagonales, wurtzite (WZ), et NiAs. Ce travail se concentre sur les aspects structuraux, électroniques et magnétiques de cette nouvelle classe de matériaux.

Pour nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux types d'approximations, GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. On adoptant cette dernière, le premier objectif de ce travail consistait à étudier les paramètres pertinents dans la détermination de la structure électronique de notre composé. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (APW+ lo) pour étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du BaO.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux aspects structuraux où une étude de la stabilité du composé dans les différentes phases a été entamée en adoptant les deux configurations de spin, non spin-polarisée (NSP) et spin-polarisée (SP) pour chaque phase. Nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée, et le moment magnétique total et par atomes.

Nous avons également constaté que le composé BaO est plus stable énergétiquement dans la phase *NaCl*.

A partir du calcul de l'énergie de formation, les autres phases sont aussi thermodynamiquement stables.

Nous avons également calculé les propriétés électroniques du composé BaO considérés dans la phase NaCl, Pour tenir compte des corrections sur les valeurs du moment magnétique, du gap fondamental et du gap demi-métallique, nous avons utilisé dans notre étude l'approximation mBJ GGA-PBE. L'impact de cette approximation sur les structures de bandes et les densités d'états était remarquable. L'approximation mBJ GGA-PBE a donnée une meilleure description des propriétés magnétiques et électroniques, et par conséquent des meilleures valeurs du moment magnétique total et du gap (fondamental et demi-métallique)

Nous avons trouvé que l'utilisation de cette approximation par rapport à l'approximation GGA-PBE entraîne un changement radical de la structure électronique.

Les résultats des moments magnétiques, nous ont permis de rendre compte que la partie majeure de ce moment magnétique est principalement localisée dans les sites d'anion (O) qui est la source principale de la magnétisation dans ce matériau avec de faibles contributions des sites cationique (Ba). La densité d'états montre que la contribution principale au niveau de Fermi correspond aux états $3p$ de l'atome O.

Les deux approches GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE génèrent un moment magnétique total entier pour le composé considéré dans la phase NaCl. D'après les résultats des structures de bandes et des densités d'états, il est clair que le composé, présente un caractère demi-métallique, où il est un semi-conducteur pour les spins majoritaires, et métallique pour les spins minoritaires. Et d'après le calcul des propriétés élastiques nous avons trouvé que notre composé est mécaniquement stable, anisotrope et ductile.