



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم : / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques d'un matériau pérovskite magnétique par la méthode FP-LAPW.

Présenté par

1-MAMOUNI Fatima

2-AMMOUR Wafaa

Soutenu le 23 /06 / 2024 devant le jury composé de :

Présidente : FEDDAL Imene MCA Université de Mostaganem

Examinatrice : FARES Zineb MAA Université de Mostaganem

Rapporteur : BENATMANE Saadiya MCA Université de Mostaganem

Résumé : Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés perovskites $BaXN_3$ ($X=K, Rb$) vont être calculé par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA(06)) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

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

Abstract: The full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method, which is based entirely on functional density theory (DFT), is used to investigate the structural, electronic, magnetic, and elastic properties of $BaXN_3$ ($X=K, Rb$). This method also employs the Generalized Gradient Approximation (GGA) and a modified Beck Johnson TB-mBJ potential in the exchange correlation term. When the resulting structural properties were examined, the findings showed that our compounds are best stable when they are configured as ferromagnetic materials. The formation energy value demonstrated that these chemicals could be produced experimentally.

Additionally, the estimated band structures show that $BaXN_3$ ($X=K, Rb$) exhibits half-metallic behavior with an indirect band gap. The total and partial density of state curves were used to assess the contributions of the various bands.

Additionally, we discovered that the total magnetic moment is an integer of 6 μ_B , confirming the half-metallic nature. The primary source of the magnetic moment is the spin-polarization of the p electrons in N atoms.

The mechanical stability of these compounds has been discovered. The elastic parameters are obtained, including the elastic constants, bulk modulus, anisotropy factor, Poisson's ratio, and Pugh's ratio.

Keys Words: Density Functional Theory, Structural Properties, Electronic Properties, Properties and Elastic properties

ملخص : تعاطم في الأونة الحالية الاهتمام بالمغناطيس في بعض المواد بـ يروفـ سدكـ يت والتي لها تطبيقات هامة في مجال أجهزة الالكترونيات الدوارنية . بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا FP-LAPW والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT مدمجة ضمن برنامج WIEN2K قمنا بحساب الخصائص البنيوية , الالكترونية , المغناطيسية, المطاطية للمركب ($BaXN_3$ ($X=K, Rb$)) عن طريق هذه النظرية, قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط (XC) بغية حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية المراد معرفتها:وسيط الشبكة ،معامل الانضغاط وعصابات الطاقة .وانتهينا بمقارنة التنبؤات الأولية بالنتائج المحققة بالأعمال النظرية المتعلقة بها .وقد وجد أن العزم المغناطيسي في هذ المركب يساوي عدد كامل .

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

Dédicaces

Louange à « Allah » tout puissant qui m'a guidé tout au long de ma vie, qui m'a donné courage et patience pour surmonter tous les moments difficiles, qui m'a permis d'achever ce travail pour pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui.

Je dédie le fruit de 18 ans de mes études surtout à :

✦ Mes très chères parents, « mon père Okba, et ma mère Mansoriya", qui m'ont entourés de tout leur amour, leur tendresse, et pour leur soutien moral et matériel durant toutes les étapes de ma vie.

« Je vous remercie, mes parents »

✦ A Mes frères et sœurs qui ont toujours été proches de moi pour m'aider.

✦ A toute ma famille Ammour et Tayeb.

✦ A tous mes amis avec lesquels j'ai partagé des moments exceptionnels de joie et de bonheur.

✦ Sans oublier d'adresser mes remerciements les plus chaleureux à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin par le fruit de leurs Connaissances et de leurs savoirs pendant toute la durée de mon parcours instructif.

Ammour Wafae

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Aux personnes les plus chères au monde

- **A ma Mère Khadidja : la plus grande des bénédictions et la plus précieuse des concessions, 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 Omar : 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 : Zakaria et Mohamed.**
- **A mes sœurs : Melouka et Asma.**
- **A toute ma famille et à tous ceux qui m'aiment.**
- **A mes copines Wafae, Maroua , najiya et toutes mes amies.**

Mamouni Fatma

Remerciements

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

On tient à exprimer notre profonde gratitude et nos remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à notre 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.

On exprime également nos remerciements à **Madame Feddal Imene**, enseignante à l'université de Mostaganem, qui nous a fait l'honneur de s'intéresser à notre travail et de présider le jury d'examen.

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

Merci également à nos familles qui nous ont soutenus pendant toutes ces années, sans oublier nos amis, nos collègues et tous les enseignants du département GP de l'université de Mostaganem.

Liste des figures

| | | |
|--------------|---|----|
| Figure I.1 | Structure cristalline de la pérovskite ABX_3 [3] | 7 |
| Figure I.2 | Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π [3]. | 7 |
| Figure I.3 | Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique [3]. | 8 |
| Figure III.1 | Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 . | 23 |
| Figure III.2 | Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE. | 24 |
| Figure III.3 | Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $BaRbN_3$ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. | 28 |
| Figure III.4 | Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $BaKN_3$ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. | 29 |
| Figure III.5 | Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du $BaRbN_3$ 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. | 30 |
| Figure III.6 | Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du $BaKN_3$ 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. | 30 |

Liste des tableaux

| | | |
|---------------|---|----|
| Tableau I.1 | Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance. | 9 |
| Tableau III.1 | 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 antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry). | 23 |
| Tableau III.2 | Constantes et paramètres élastiques | 25 |
| Tableau III.3 | Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome (μ_B). | 27 |
| Tableau III.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 | 31 |

Liste des abréviations

| | | |
|---------|--|----|
| DFT | Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory) | 14 |
| GGA | Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation) | 17 |
| LDA | Approximation de densité Locale (Local Density Approximation) | 16 |
| FP-LAPW | La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total | 17 |
| SCF | Self Consistent Field | 18 |
| NM | Non-magnétique (Non-magnetic) | 23 |
| FM | Ferromagnétique (Ferromagnetic) | 23 |
| AFM | Antiféromagnétique (Antiferromagnetic) | 23 |
| B | Module de compressibilité (Bulk modulus) | 23 |
| A | Paramètre de maille (Lattice parameter) | 23 |
| E_c | Energie de cohésion (The cohesive energy) | 23 |
| E_f | Energie de formation (The formation energy) | 23 |
| DOS | Densité d'états (Density of States) | 27 |
| HM | gap demi-métallique (half-metallic gap) | 34 |
| E_f | Niveau de Fermi (Fermi level) | 34 |

Table des matières

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction Générale | 1 |
| REFERENCES..... | 3 |

Chapitre I. Généralités sur les pérovskites.....6

| | |
|---|----|
| I. Introduction..... | 6 |
| I. 1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE PEROVSKITE..... | 6 |
| I. 1. 1 STRUCTURE CRISTALLINE..... | 6 |
| I. 2 Distorsions de la structure pérovskite idéale..... | 7 |
| I.3 Stabilité de la structure pérovskite | 8 |
| I.3.1 Condition géométrique | 8 |
| I.3.2 L'ionicité de liaison anion-cation | 9 |
| I. 4 APPLICATIONS ACTUELLES DES PEROVSKITES..... | 9 |
| I. 4. 1 CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A PEROVSKITE..... | 9 |
| I. 4. 2 LES DIODES A PEROVSKITE..... | 10 |
| I. 4. 3 PEROVSKITES POUR LUTTER CONTRE LE CANCER | 11 |
| I.5 Conclusion..... | 11 |
| REFERENCES..... | 12 |

Chapitre II. Formalise et méthodes de calculs.....13

| | |
|---|----|
| II.1 Introduction..... | 13 |
| II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger | 14 |
| II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer..... | 14 |
| II.2.2 Approximation de Hartree | 14 |
| II.2.3 Approximation de Hartree-Fock..... | 14 |
| II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)..... | 15 |
| II.3.1 Principe | 15 |
| II.3.2 La densité électronique | 15 |
| II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn..... | 15 |
| II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn | 16 |
| II.3.5 L'approximation de densité Locale (LDA) | 16 |
| II.3.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA) | 17 |
| II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) | 17 |
| II.5 Le code Wien2k..... | 18 |

| | |
|----------------------|----|
| II.6 Conclusion..... | 19 |
| REFERENCES..... | 20 |

Chapitre III. Résultats et discussions.....21

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction..... | 21 |
| III.2 Détails de calculs..... | 21 |
| III.3 Résultats et discussions..... | 22 |
| III.3.1 Les propriétés structurales des composés BaKN ₃ et BaRbN ₃ | 22 |
| III.3.2 Les propriétés élastiques..... | 25 |
| III.3.3 Les propriétés électroniques..... | 26 |
| III.3.4 Les propriétés magnétiques..... | 31 |
| III.5 Conclusion..... | 32 |
| REFERENCES..... | 33 |

CONCLUSION GENERALE.....34

Introduction Générale

L'ère de la science et de la technologie est arrivée. Dans le monde entier, les scientifiques développent des matériaux intelligents pour toute une série d'applications potentielles. Les matériaux semi-métalliques (HM) sont utilisés pour fabriquer des dispositifs spintronique [1]. La nature des HM dépend de l'orientation du spin, un canal de spin affichant un comportement semi-conducteur tout en présentant des propriétés métalliques [2]. Pour simplifier, les HM sont des matériaux dans lesquels une bande interdite est absente pour un type d'orientation de spin et présente pour l'autre type d'orientation de spin.

Toute bande interdite dans le cas d'une orientation de spin unique indique que la substance est complètement polarisée en spin au niveau de Fermi [3]. Le courant polarisé en spin que l'on trouve dans les matériaux ferromagnétiques HM peut être utilisé comme injecteur de spin, comme magnétorésistance gigantesque et comme élément constitutif de la mémoire magnétique à accès aléatoire [4-6].

Il peut être utilisé pour déterminer la quantité de polarisation qu'un matériau subit au niveau de Fermi en raison de l'orientation du spin [7].

$$x = \frac{N\uparrow(E_f) - N\downarrow(E_f)}{N\uparrow(E_f) + N\downarrow(E_f)} \quad (1)$$

Où la densité électronique des états au niveau de Fermi est désignée par les symboles $N\uparrow(E_f)$ et $N\downarrow(E_f)$. De-Groot et al. ont tout d'abord signalé la présence de HM dans les alliages Heusler à base de Mn en 1983 [8]. Depuis la découverte du HM, des recherches théoriques ont été menées sur les propriétés semi-métalliques d'autres matériaux, y compris les oxydes de métaux de transition et les semi-conducteurs magnétiques dilués [9-13]. Quelques expériences ont également été menées [14, 15]. Les scientifiques ont mis au point une nouvelle classe de dispositifs qui associent la microélectronique conventionnelle à des phénomènes dépendant du spin, tels que les capteurs magnétiques et le stockage magnétique volatil à accès aléatoire [16], grâce aux capacités spéciales de spin up et de spin down des HM.

La demande de nouveaux nitrures augmente à mesure que les chimistes et les spécialistes des matériaux élargissent la gamme des matériaux accessibles [17,18]. [Les propriétés et la fonctionnalité des matériaux essentiels dans des secteurs tels que la recherche solaire, les

ultrasons, les piles à combustible et bien d'autres encore sont régies par la structure de la pérovskite, dont la formule fondamentale est ABX_3 . Cependant, il existe étonnamment peu de nitrures connus présentant la structure de la pérovskite. Des études computationnelles récentes ont prédit la stabilité des pérovskites de nitrure de métaux de transition de terres rares [19-22] ainsi que des caractéristiques ferroïques fascinantes telles que le ferromagnétisme dans une variété de composés $REMnN_3$ et la ferroélectricité dans $LaWN_3$. RE signifie terre rare ; M signifie W ou Re.

Le nombre de rapports expérimentaux est relativement faible, et ils conduisent généralement à des oxynitrures, mais il a été démontré qu'ils présentent également un certain nombre de caractéristiques intéressantes, telles que l'activité électrochimique et une énorme magnétorésistance [23, 24]. D'autre part, plusieurs antiperovskites contenant de l'azote ont été couronnés de succès.

L'incapacité à synthétiser des phases sans oxygène dans ces systèmes se traduit par la rareté des pérovskites à base de nitrure. La poursuite des recherches sur les pérovskites nitrurées a toutefois été rendue possible par les travaux récents de notre équipe [33], qui a produit la pérovskite $LaWN_3$ en couche mince, et de Kloß et al. [34], qui ont synthétisé la pérovskite $LaReN_3$ en vrac. Une phase de pérovskite rhomboédrique polaire sans oxygène appelée $LaWN_3$ a été produite sous forme de film mince et a montré une réponse piézoélectrique significative. L'utilisation d'un plasma d'azote activé a augmenté le potentiel chimique de l'azote, ce qui a permis de stabiliser les nitrures entièrement produits [25-32].

Malgré un facteur de tolérance de Goldschmidt de 0,99, qui indiquerait généralement une symétrie cubique, $LaReN_3$, qui présente une conductivité métallique et un paramagnétisme de Pauli, a été synthétisé à l'aide de techniques à haute pression et haute température et a cristallisé dans une symétrie triclinique à la suite de distorsions de l'ordre orbital [35]. Ces travaux actuels offrent une inspiration et des stratégies possibles pour accroître l'espace de phase des pérovskites à base de nitrure [34]. Dans le présent travail, les propriétés structurelles, élastiques, électroniques et magnétiques des pérovskites cubique $BaXN_3$ ($X=K, Rb$) sont étudiées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel avec le code Wien2k. À notre connaissance, il n'existe aucune littérature concernant ces matériaux et donc leurs propriétés structurelles, magnétiques, électroniques, et élastiques pour la première fois.

REFERENCES

- [1] Žutić, I., Fabian, J., & Sarma, S. D.: Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys* 76, 323 (2014).
- [2] Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; von Molnár, V. S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M.: Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science* 294, 1488 (2001).
- [3] Wang, K. L.; Alzate, J. G.; Khalili Amiri, P. K.: Low-power nonvolatile spintronic memory: STT-RAM and beyond. *J. Phys. D: Appl. Phys* 46, 074003 (2013).
- [4] Lee, H.; Ebrahimi, F.; Amiri, P. K.; Wang, K. L.: Low-power, high-density spintronic programmable logic with voltage-gated spin Hall effect in magnetic tunnel junctions. *IEEE Magn. Lett* 7, 1 (2016).
- [5] Zhao, W.; Belhaire, E.; Chappert, C.; Mazoyer, P.: Spintronic device based non-volatile low standby power SRAM. *IEEE Computer Society Annual Symposium on VLSI* 40 (2008).
- [6] Nikolaev, K.; Kolbo, P.; Pokhil, T.; Peng, X.; Chen, Y.; Ambrose, T.; Mryasov, O.: All-Heusler alloy current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance. *Appl. Phys. Lett* 94, 222501 (2009).
- [7] Sakuraba, Y.; Hattori, A. M.; Oogane, M.; Ando, Y.; Kato, H.; Sakuma, A.; Miyazaki, T.; Kubota, H.: Giant tunneling magnetoresistance in Co₂MnSi/Al-O/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett* 88, 192508 (2006).
- [8] Tsunegi, S.; Sakuraba, Y.; Oogane, M.; Takanashi, K.; Ando, Y.: Large tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using a Co₂MnSi Heusler alloy electrode and a MgO barrier. *Appl. Phys. Lett* 93, 112506 (2008).
- [9] Ishikawa, T.; Marukame, T.; Kijima, H.; Matsuda, K. I.; Uemura, T.; Arita, M.; Yamamoto, M.: Spin-dependent tunneling characteristics of fully epitaxial magnetic tunneling junctions with a full-Heusler alloy Co₂MnSi thin film and a MgO tunnel barrier. *Appl. Phys. Lett* 89, 192505 (2006).
- [10] Wang, Y.; Zheng, J.; Ni, Z.; Fei, R.; Liu, Q.; Quhe, R.; Xu, C.; Zhou, J.; Gao, J.; Lu, J.: Half-metallic silicene and germanene nanoribbons: towards high-performance spintronics device. *Nano* 07, 1250037 (2012).
- [11] Liu, H. X.; Honda, Y.; Taira, T.; Matsuda, K. I.; Arita, M.; Uemura, T.; Yamamoto, M.: Giant tunneling magnetoresistance in epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions by half-metallicity of Co₂MnSi and coherent tunneling. *Appl. Phys. Lett* 101, 132418 (2012).
- [12] Wei, J. Y. T.; Yeh, N. C.; Vasquez, R. P.; Gupta, A.: Tunneling evidence of half-metallicity in epitaxial films of ferromagnetic perovskite manganites and ferrimagnetic magnetite. *J. Appl. Phys* 83, 7366 (1998).
- [13] Ram, M.; Saxena, A.; Aly, A. E.; Shankar, A.: Half-metallicity in new Heusler alloys Mn₂ScZ (Z = Si, Ge, Sn). *RSC Adv* 10, 7661 (2020).
- [14] Park, J. H.; Kwon, S. K.; Min, B. I.: Half-metallic antiferromagnetic double perovskites: LaAVRuO₆ (A=Ca, Sr, and Ba). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 65, 174401(2002).

- [15] Galanakis, I.; Şasıoğlu, E.: High TC half-metallic fully compensated ferrimagnetic Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett* 99, 052509 (2011).
- [16] Wang, Z.; Jing, Q.; Zhang, M.; Dong, X.; Pan, S.; Yang, Z.: A new 12L-hexagonal perovskite Cs₄Mg₃CaF₁₂: structural transition derived from the partial substitution of Mg²⁺ with Ca²⁺. *RSC Adv* 4, 54194 (2014).
- [17] Sun, W.; Bartel, C. J.; Arca, E.; Bauers, S. R.; Matthews, B.; Orvañanos, B.; Chen, B. R.; Toney, M. F.; Schelhas, L. T.; Tumas, W.; Tate, J.; Zakutayev, A.; Lany, S.; Holder, A. M.; Ceder, G.: A map of the inorganic ternary metal nitrides. *Nat. Mater* 18, 732 (2019).
- [18] Zakutayev, A.; Bauers, S. R.; Lany, S.: Experimental Synthesis of Theoretically Predicted Multivalent Ternary Nitride Materials. *Chem. Mater* 34, 1418 (2022).
- [19] Matar, S. F.; Demazeau, G.: Potential existence of post-perovskite nitrides; DFT studies of ThTaN₃. *J. Solid State Chem* 183, 994 (2010)
- [20] Sarmiento-Pérez, R.; Cerqueira, T. F. T.; Körbel, S.; Botti, S.; Marques, M. A. L. Prediction of Stable Nitride Perovskites. *Chem. Mater* 27, 5957 (2015).
- [21] Jung, M.-C.; Lee, K.-W.; Pickett, W. E.: Perovskite ThTaN₃: A large-thermopower topological crystalline insulator. *Phys. Rev. B* 97, 121104 (2018).
- [22] Ha, V.-a.; Lee, H.; Giustino, F. CeTa₃N₃ and CeNb₃N₃: Prospective Nitride Perovskites with Optimal Photovoltaic Band Gaps. *Chem. Mater* 34, 2107 (2022).
- [23] Fang, Y.-W.; Fisher, C. A. J.; Kuwabara, A.; Shen, X.-W.; Ogawa, T.; Moriwake, H.; Huang, R.; Duan, C.-G. Lattice dynamics and ferroelectric properties of the nitride perovskite LaWN₃. *Phys. Rev. B* 95, 014111 (2017).
- [24] Flores-Livas, J. A.; Sarmiento-Pérez, R.; Botti, S.; Goedecker, S.; Marques, M. A. L.: Rare-earth magnetic nitride perovskites. *JPhys Materials* 2, 025003 (2019).
- [25] Bacher, P.; Antoine, P.; Marchand, R.; L'Haridon, P.; Laurent, Y.; Roult, G.: Time-of-flight neutron diffraction study of the structure of the perovskite-type oxynitride LaWO_{0.6}N_{2.4}. *J. Solid State Chem* 77, 67 (1988).
- [26] Brese, N. E.; DiSalvo, F.: Synthesis of the First Thorium-Containing Nitride Perovskite, TaThN₃. *J. Solid State Chem* 120, 378 (1995).
- [27] Clarke, S. J.; Guinot, B. P.; Michie, C. W.; Calmont, M. J.; Rosseinsky, M. J. Oxynitride perovskites: Synthesis and structures of LaZrO₂N, NdTiO₂N, and LaTiO₂N and comparison with oxide perovskites. *Chem. Mater* 14, 288 (2002).
- [28] Yang, M.; Oró-Solé, J.; Kusmartseva, A.; Fuertes, A.; Attfield, J. P.: Electronic tuning of two metals and colossal magnetoresistances in EuWO_{1+x}N_{2-x} perovskites. *J. Am. Chem. Soc* 132, 4822 (2010).
- [29] Fuertes, A.: Chemistry and applications of oxynitride perovskites. *J. Mater. Chem* 22, 3293 (2012).
- [30] Black, A. P.; Johnston, H. E.; Oró-Solé, J.; Bozzo, B.; Ritter, C.; Frontera, C.; Attfield, J. P.; Fuertes, A.: Nitride tuning of lanthanide chromites. *Chem. Commun* 52, 4317 (2016).
- [31] Talley, K. R.; Mangum, J.; Perkins, C. L.; Woods-Robinson, R.; Mehta, A.; Gorman, B. P.; Brennecke, G. L.; Zakutayev, A.: Synthesis of Lanthanum Tungsten Oxynitride Perovskite Thin Films. *Adv. Electron. Mater* 5, 1900214 (2019).
- [32] Niewa, R.: Metal-Rich Ternary Perovskite Nitrides. *Eur. J. Inorg. Chem* 2019, 3647 (2019).

- [33] Talley, K. R.; Perkins, C. L.; Diercks, D. R.; Brennecke, G. L.; Zakutayev, A.: Synthesis of LaWN₃ nitride perovskite with polar symmetry. *Science* 374, 1488 (2021).
- [34] Kloß, S. D.; Weidemann, M. L.; Attfield, J. P.: Preparation of Bulk-Phase Nitride Perovskite LaReN₃ and Topotactic Reduction to LaNiO₂-Type LaReN₂. *Angew. Chem., Int. Ed* 60, 22260 (2021).
- [35] Antonov, V. N., Bekenov, L. V., & Ernst, A.: Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in A₂FeReO₆ (A= Ca, Sr, and Ba) oxides. *Phys. Rev. B* 94, 035122 (2016).

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I. Introduction

La compréhension d'oxydes fonctionnels de type pérovskite est un domaine de recherche très actif qui se situe à l'interface entre la chimie et la physique de l'état solide. La première Pérovskite n'est pas récente, elle fut découverte par A. B. Kemmerer, lors d'une expédition en 1839 dans les montagnes russes de l'Oural, et plus précisément dans la mine d'Achmatovsk. Elle fut ensuite étudiée, toujours en 1839, par le minéralogiste allemand Gustav Rose (1798- 1873). Cette première pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 . Elle tient son nom du minéralogiste russe L. A. Perovski (1792-1856) [1]. La pérovskite CaTiO_3 existe à l'état nature est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et ménilite. Elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente et possédant une morphologie cubique. Elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de Mohs [2]. Le manteau terrestre est censé être composé de divers types de structures pérovskites ; personne n'en a encore prélevé d'échantillon pour le prouver. Les structures pérovskites existent sous la forme ABO_3 : pérovskite simple, ex. BaTiO_3 , CaTiO_3 ou bien sous la forme $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double pérovskite, ex. $\text{Ba}_2\text{TiRuO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$

I. 1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE PEROVSKITE

I. 1. 1 STRUCTURE CRISTALLINE

Les pérovskites de l'étude sont de formule ABX_3 elles se cristallisent dans une structure cubique : A étant un cation de grand rayon ionique occupant la position (0, 0, 0), il est entouré par douze anions, B est aussi un cation mais de rayon ionique inférieur à celui de A se trouvant au centre du cube, occupant la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et entouré par six anions, pour l'anion X il peut être oxygène, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure, il se trouve au milieu de chaque face, occupant la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et entouré par 4 cations de type A et 2 de type B, comme il est montré dans la (figure I.1).

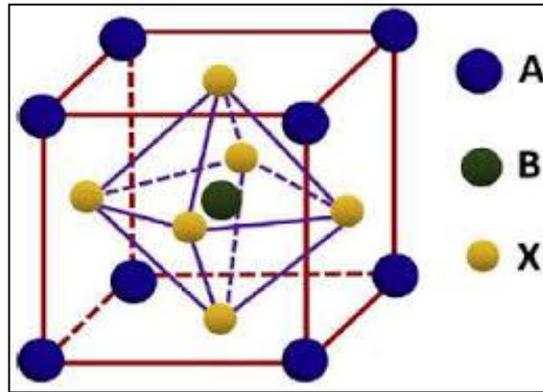


Figure I.1 : Structure cristalline de la pérovskite ABX_3 [3]

I. 2 Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 . Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [3].

Préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant Pour l'un des axes de symétrie de l'octaèdre (figure I.2):

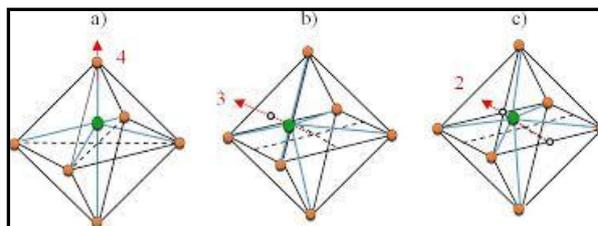


Figure I. 2 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π [3].

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.

En effet, le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite [4]. Aussi l'inclinaison des octaèdres BO₆ rigides reliés par les sommets ce type est observé lorsque le rayon de cation A est faible.

I.3 Stabilité de la structure pérovskite

Selon le type de cations A et B la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

I.3.1 Condition géométrique :

Goldschmidt [5] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, selon l'équation suivante :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{I.1})$$

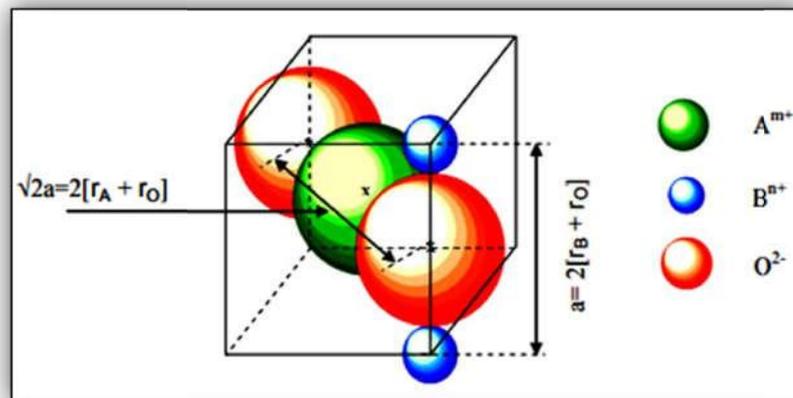


Figure I.3 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique [3].

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1. J. B. phillip *et al.* [6] ont résumés l'évolution des

structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit (Tableau I.1) [7]:

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.

| | | | | |
|--|--|--|---|-------------------------------|
| $t > 1.06$ hexagonal Exp : PbTiO₃ | $0.75 < t < 1.06$ Pérovskite | | | $t < 0.75$ Ilménite |
| | $0.99 < t < 1.06$ Cubique Exp : SrTiO ₃ | $0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique Exp : LaCO ₃ , BaFeO ₃ | $0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique Exp : GdFeO ₃ | |

I.3.2 L'ionicité de liaison anion-cation

Le second critère de stabilité, de la structure pérovskite ABO₃, concerne le degré d'ionicité de la liaison anion-cation.

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [8] :

$$\Delta = (X_{A-O} + X_{B-O}) / 2 \quad (I.2)$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : le différence d'électronégativité entre B et O.

Des valeurs de ΔE élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite.

I. 4 APPLICATIONS ACTUELLES DES PEROVSKITES

Les pérovskites jouent un rôle très impérieuse dans la technologie, elles transforment la pression mécanique en électricité (piézo-électricité), elles sont supraconductrices à des températures très élevées, elles accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et elles sont aussi très utilisées dans les cellules photovoltaïques.

I. 4. 1 CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A PEROVSKITE

Une cellule photovoltaïque conventionnelle est constituée de plusieurs couches superposées dans lesquelles le silicium joue le rôle de capteur et d'émetteur. Dans une cellule à silicium-pérovskite, on superpose deux sous-cellules, la sous-cellule supérieure à pérovskite semi-transparente absorbe les photons de fréquences relativement élevées tout

en laissant passer les rayonnements de plus faible énergie, tandis que, dans la cellule inférieure, le silicium absorbe les photons résiduels et récupère l'énergie de ces photons. Le couplage des deux cellules a considérablement amélioré leur rendement [9].

En 2012, le chimiste suisse Michael Grätzel a l'idée d'intégrer d'une façon originale des pérovskites dans un type de cellules photovoltaïques qu'il a inventé vingt ans plus tôt et dans lequel le dioxyde de titane remplace avec un fort avantage ; en termes de coût et de simplicité de fabrication ; le silicium habituellement utilisé. En effet, le silicium des cellules photovoltaïques doit être purifié par un procédé fort coûteux. Le rendement de ces cellules restait deux fois inférieur à celui des cellules au silicium. Les travaux des équipes de M. Grätzel à Lausanne et d'Henry Snaith à Oxford déclenchent une série d'études qui démontrent que le rendement des cellules de Grätzel est considérablement amélioré par cette utilisation de pérovskites, mais ces nouvelles cellules solaires ont un défaut important : elles se dégradent rapidement et irréversiblement sous la lumière du soleil. Des recherches se poursuivent dans de nombreux laboratoires pour vaincre cet obstacle et obtenir un matériau stable, par exemple en encapsulant les cellules. Pour améliorer leurs caractéristiques, il faut bien comprendre les mécanismes physiques sous-jacents au comportement particulier des électrons dans les matériaux considérés.

On envisage aussi l'intégration monolithique d'une couche de pérovskite sur une cellule en silicium. Pour profiter de la complémentarité des deux techniques car les pérovskites absorbent mieux les radiations bleues et le silicium absorbe mieux la partie rouge et infrarouge du spectre solaire [10].

I. 4. 2 LES DIODES A PEROVSKITE

On retrouve également les structures pérovskites dans les recherches destinées au domaine des diodes électroluminescentes (LED) qui vise à produire des dispositifs bon marché, de brillance et de pureté de couleurs aussi élevées que possible, à partir de divers matériaux, le plus souvent à base de silicium. Les diodes qui utilisent des pérovskites hybrides se sont révélés plusieurs dizaines de fois plus efficaces que les semi-conducteurs classiques.

Ces pérovskites sont issues des halogénures organométalliques, formés de plomb et d'ions carbonés et halogénés, qui sont solubles dans des solvants ordinaires et qui se cristallisent par séchage selon un processus simple. La fine couche cristalline préparée sur un substrat a de bonnes propriétés semi-conductrices pour permettre le processus d'émission lumineuse

à une fréquence, donc avec une couleur, qu'on peut accorder à volonté. 14 Sa production ne nécessite ni chauffage à haute température ni enceinte à ultravide et devrait donc pouvoir passer en quelques années au stade industriel, pour la fabrication d'écrans plats ou celle de lasers à diodes [11].

I. 4. 3 PEROVSKITES POUR LUTTER CONTRE LE CANCER

D'autres pérovskites pourraient avoir un intérêt dans le domaine de la biomédecine. Ainsi, des nanoparticules composées de pérovskites (BiFeO_3 ou KNbO_3 , par exemple) devraient pouvoir se lier spécifiquement aux cellules cancéreuses et ainsi constituer une nouvelle piste thérapeutique, notamment dans le cas des cancers dits de surface comme le cancer du col de l'utérus ou de l'œsophage par exemple [12].

I.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'exposer la théorie concernant les structures pérovskites. Les premiers paragraphes ont porté sur les notions de la cristallographie. Nous avons ensuite pu décrire la théorie concernant la stabilité des composés à structure pérovskite ainsi que les indices permettant de prévoir la possibilité d'obtenir cette structure en détaillant le facteur de Goldschmidt et les différentes formes de pérovskites existantes, que ce soit les formulations simples de types ABX_3 ou celles, plus complexes. Une fois les données structurales détaillées, nous nous sommes concentrés sur les propriétés attendues pour ces composés

References

- [1] Cahn, R. W. B. T.-P. M. S. (Ed.). Chapter 1 - Introduction. In: *The Coming of Materials Science*
- [2] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems, Springer-verlag (1986).
- [3] B. Bouremal, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0,0,1-0,2-0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [4] F. Bouchareb, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Beker Belkaid-Tlemcen. Tlemcen
- [5] V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).
- [6] J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, *Phs. Rev.*,B28, 2003, 1444 .p.13
- [7] W.G. Cady, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York (USA), (1946). [8]: H.Abdennouche, K.Hassani, (2014), détermination de la limite de substitution dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}_2$, Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa, Béjaïa
- [9] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 , mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [10] Henny, Amélie. "Cellules photovoltaïques à base de pérovskite par spray pyrolyse ultrasonique." (2020).
- [11] Van Le, Quyet, Ho Won Jang, and Soo Young Kim. "Recent advances toward high-efficiency halide perovskite light-emitting diodes: review and perspective." *Small Methods* 2.10 (2018): 1700419.
- [12] Woody, B. N. L. "La physique au service de l'imagerie médicale." *Courrier* 29 (2003).

Chapitre II

Formalise et méthodes de calculs

II.1 Introduction

Les propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par le moment 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]:

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

Où:

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

\hat{T}_{el} : est l'énergie cinétique des électrons.

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

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

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

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

Où :

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

\mathbf{p}_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.

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

II.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.

II.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 :

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

II.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].

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

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 \mathbb{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).

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

II.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 :

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

II.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.

II.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.

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

Et

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

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_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree ($V_{el-el}^{cal}[\rho]$).

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

II.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 $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$. D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De la, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

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

II.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 $\rho(r)$. L'énergie d'échange – corrélation s'exprime de la manière suivante :

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

Où :

$\varepsilon[\rho(r)]$: 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 :

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

II.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 :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$: 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.

II.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.

II.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 atomiques 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.

II.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 Moscou.
- [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. Kohn, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [6] W. Kohn, 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. Coté , 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 III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales et électroniques des composés BaKN_3 et BaRbN_3 dans la structure pérovskite cubique. Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type *ab initio* autorisent la prédiction des différentes propriétés physiques des matériaux. Les modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des différentes mesures expérimentales les plus pertinentes même sous pression, ainsi de prédire de nouveaux effets et de concevoir des nouveaux matériaux. Pour cela les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implantés dans le code Wien2k qui nous décrit dans le chapitre précédent, en utilisant les approximations suivantes « GGA, TB-mBJ » pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. D'ailleurs sont avantages résident dans le fait peut traiter un grand nombre d'atomes. Notre travail est repartie en 3 étapes :

1. Etude de convergence.
2. Détermination des propriétés structurales de nos composés par l'optimisation de paramètre de réseaux, le volume de la maille élémentaires et l'énergie de l'état fondamental.
3. L'étude des propriétés électroniques telle que la structure de bande d'énergie et l'effet de pression sur le gap, la densité d'états électroniques.

III.2 Détails de calcul

Nos calculs ont utilisé la méthode FP-LAPW, intégrée dans le code WIEN2k [1], ainsi que la DFT avec des potentiels GGA et Tran-Blaha modifiés Beck Johnson (TB-mBJ) [2]. Le paramètre de coupure sélectionné était $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 9$, où RMT est le petit rayon atomique dans la maille unitaire et K_{max} se réfère à la taille du plus grand vecteur k dans l'expansion en onde plane. Dans le schéma du potentiel complet, la maille unitaire du cristal est partitionnée en deux régions différentes : les sphères atomiques (MT) et la région interstitielle (IR). La séparation d'énergie utilisée entre les états de cœur et de valence est de -6 Ry. Le rayon de la sphère muffin-tin (MTS) est égal à 1,97, 1,77 et 1,35 a.u pour Ba, X = (K, Rb) et N, respectivement. La fonction d'onde est étendue en deux parties de base

différentes. Dans la sphère atomique, la fonction d'onde est étendue dans des fonctions de type atomique (partie radiale multipliée par des harmoniques sphériques), tandis que dans la région interstitielle, elle est développée dans une base d'ondes planes. À l'intérieur de la sphère, $L_{\max} = 10$, tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à $G_{\max} = 14$ (a.u.)⁻¹. Les calculs de cohérence auto-similaires sont estimés lorsque les différences d'énergie entre les itérations successives sont inférieures à 10^{-4} Ry. Une grille dense de 3000 points k et la méthode tétraédrique sont utilisées. Les propriétés mécaniques sont calculées par l'analyse de la matrice tensorielle selon la méthode de Chapin [3] pour trouver les coefficients des équations différentielles non linéaires du premier ordre. Pour une symétrie cubique (C_{11} , C_{12} and C_{44}), ils suffisent à illustrer le comportement mécanique des matériaux étudiés. Les propriétés optiques sont analysées à travers la relation de Kramers-Kronig [4] entre les constantes diélectriques et tous les paramètres nécessaires comme la fonction diélectrique, le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction qui sont calculés à partir des constantes diélectriques.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Les propriétés structurales des composés BaKN₃ et BaRbN₃

Les pérovskites telles que BaXN₃ (X=K, Rb) cristallisent dans une structure cubique, comme illustré dans la figure III.1. Le groupe d'espace est Pm-3m (221) avec des atomes de Ba, X et N aux positions de Wyckoff 1a: (0,0,0), 1b: (1/2,1/2,1/2) et 3c: (1/2,1/2,0), respectivement. Pour vérifier la phase magnétique stable, l'optimisation de ce composé a été réalisée dans ses configurations ferromagnétique, non magnétique et antiferromagnétique en utilisant la GGA. Ensuite, les paramètres structuraux de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation d'état de Birch Murnaghan [5]. L'énergie totale-volume de chaque configuration est présentée dans la figure III.2. Selon les résultats obtenus, la configuration ferromagnétique a l'énergie la plus basse, ce qui suggère qu'elle est la plus stable que les autres. Nous avons évalué les paramètres d'équilibre, le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B), le dérivé du module de compressibilité (B') et la différence d'énergie totale entre l'état AFM et FM ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) des composés BaXN₃ (X=K, Rb), qui sont répertoriés dans le Tableau III.1.

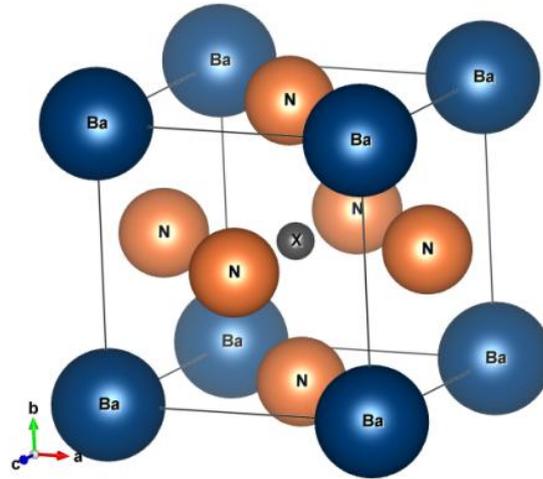


Figure III.1: Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 .

À partir du calcul, on trouve également que la phase FM a des énergies plus faibles que la phase AFM et NM, ce qui indique la stabilité de la phase FM ($\Delta E > 0$).

Tableau III.1 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 anti ferromagnétique $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry)

| Composé | Meéthode | | a (Å) | B (GPa) | B' | E_c (Ry) | E_f (Ry) | ΔE (mEv) |
|--------------------------|----------|-----|------------|--------------|------|---------------|---------------|---------------------|
| BaKN₃ | GGA-PBE | FM | 4.88 | 28 | 3.50 | -1.42 | -0.28 | |
| | | AFM | | 25 | 4.89 | -1.39 | -0.25 | |
| | | NM | 4.60 | 34 | 7.23 | -1.31 | -0.17 | 467.02 |
| BaRbN₃ | GGA-PBE | FM | 5.06 | 38 | 4.53 | -1.36 | -0.23 | |
| | | AFM | | 35 | 3.83 | -1.32 | -0.19 | |
| | | NM | 4.58 | 36 | 5.50 | -1.29 | -0.16 | 593.45 |

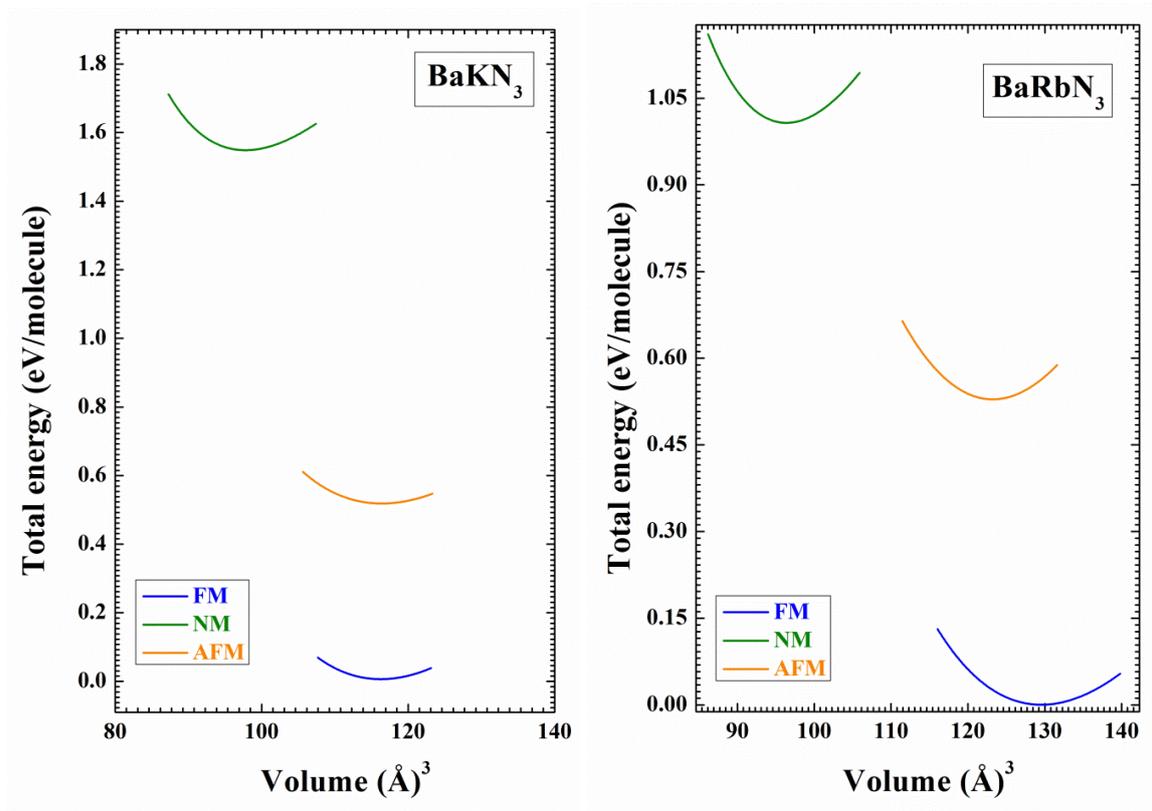


Figure III.2 Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.

L'enthalpie de formation H_f et l'énergie cohésive E_c sont deux paramètres importants utilisés pour déterminer la faisabilité de la synthèse expérimentale et l'énergie requise pour rompre tous les liens associés aux atomes constitutifs du composé pour se décomposer en atomes libres, respectivement. Plus H_f est négatif, plus la synthèse sera facile. Plus E_c est négatif, plus la structure sera stable. Pour confirmer la stabilité thermodynamique et chimique des composés pérovskites étudiés, leurs E_f et E_c sont estimés en utilisant les expressions suivantes:

$$E_c^{\text{BaXN}_3} = E_{tot}^{\text{BaXN}_3} - (E_{Ba} + E_X + 3E_N) \quad (\text{III.1})$$

Où $E_{tot}^{\text{BaXN}_3}$ est l'énergie totale des composés BaXN_3 ($X=\text{K, Rb}$), E_{Ba} , E_X ($X=\text{K, Rb}$) et E_N sont les énergies totales des atomes isolés.

$$E_f^{\text{BaXN}_3} = E_{tot}^{\text{BaXN}_3} - (E_{Ba}^{bulk} + E_X^{bulk} + 3E_N^{bulk}) \quad (\text{III.2})$$

ici, $E_{tot}^{\text{BaXN}_3}$ est l'énergie totale d'équilibre des composés BaXN_3 , E_{Ba}^{bulk} , E_N^{bulk} et E_X^{bulk} ($X=\text{K, Rb}$) sont les énergies de volume calculées dans leurs états standard.

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 deux composés sont reportées dans le tableau III.1. Dans cette étude, la formation des deux composés dans toutes les phases est favorable.

III.3.2 Les propriétés élastiques

Pour étudier les propriétés élastiques, nous utilisons le package IRelast intégré dans le WIEN2k. L'étude des propriétés élastiques nous renseigne sur le comportement de ce composé en ce qui concerne la ductilité, la fragilité et l'application de forces externes.

Pour les cristaux de symétrie cubique, trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques telles que la rigidité et la stabilité du matériau étudié. Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} sont présentées dans le Tableau III.2.

Le module de compressibilité B peut être calculé à partir des constantes élastiques en utilisant la relation :

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

Toutes les constantes élastiques sont positives et satisfont aux critères $C_{11}>0$; $C_{44}>0$; $(C_{11}-C_{12})>0$; $(C_{11}+2C_{12})>0$; $C_{12}<B<C_{11}$ pour la stabilité mécanique [41]. Le Tableau III.2 présente les résultats du facteur d'anisotropie A , du module de Young E , du coefficient de Poisson ν et du rapport de l'indice de Pugh B/G en utilisant les relations suivantes [6].

Tableau III.2 les constantes et les paramètres élastique

| | C_{11} | C_{12} | C_{44} | B | G_V | G_R | G | B/G | A | E | ν |
|--------------------------|----------|----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| BaKN₃ | 48.22 | 17.98 | 16.32 | 28.06 | 15.84 | 15.81 | 15.82 | 1.77 | 1.07 | 39.95 | 0.36 |
| BaRbN₃ | 95.01 | 10.33 | 6.76 | 38.56 | 20.99 | 10.19 | 15.59 | 2.47 | 0.15 | 41.22 | 0.32 |

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.4})$$

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{III.5})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.6})$$

$$G = \frac{G_R+G_V}{2} \quad (\text{III.7})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III.8})$$

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

La classification d'un matériau comme ductile ou fragile peut être faite sur la base du rapport B/G [7]. Si ce rapport est inférieur à 1,75, le matériau présente une nature fragile, sinon il présente un caractère ductile. Sur la base des critères de Pugh, tous les composés présentent une nature ductile. La ductilité ou la fragilité des composés peut également être déduite à partir du coefficient de Poisson ν [8]. Le matériau est ductile si ν est supérieur à 0,26, sinon il est fragile. Les valeurs répertoriées dans le Tableau III.2 confirment à nouveau que tous les composés présentent un comportement ductile. Le facteur d'anisotropie élastique A pour tous les composés étudiés est présenté dans le Tableau III.2. Pour les matériaux isotropes, ce facteur est égal à 1 et la déviation des valeurs de 1 représente une mesure de l'anisotropie possédée par le matériau. Les valeurs calculées des facteurs d'anisotropie sont répertoriées dans le Tableau III.2. Les valeurs pour BaKN3 et BaRbN3 sont respectivement de 1,07 et 0,15. Ces résultats révèlent clairement que tous les composés sont anisotropes.

III.3.3 Les propriétés électroniques

Les figures III.3 et III.4 montrent les structures de bandes polarisées par spin pour les composés BaKN3 et BaRbN3 à la constante de réseau d'équilibre dans les approximations GGA et TB-mBJ améliorées. Elles sont tracées le long du chemin k de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. On peut voir, pour les états de spin vers le bas (figures III.3 et III.4 (b)) des composés BaKN3 et BaRbN3, une nature métallique due à l'intersection de la bande de valence avec le niveau de Fermi. En revanche, pour le canal de spin vers le haut (figures III.3 et III.4 (a)), le composé montre un caractère isolant. Dans ce canal (spin vers le haut), on peut voir que les composés BaKN3 et BaRbN3 ont une bande interdite indirecte de Γ à M, les valeurs de la bande interdite de BaKN3 et BaRbN3 sont de 2,79 et 4,29 eV en GGA-PBE et de 5,75 et 6,27 eV en mBJ-GGA-PBE respectivement, ce qui est très élevé. La demi-bande interdite métallique (HMGap) est déduite du maximum de la bande de valence (VBM) qui est plus proche que le minimum de la bande de conduction (CBM) du niveau de Fermi, pour les deux approches (GGA et TB-mBJ). Les valeurs de la bande HM gap sont de 1,27 et 2,74 eV pour BaKN3 et de 3,17 et 3,69 eV pour BaRbN3 en

GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE respectivement (voir le tableau III.3). Par conséquent, on peut voir que la méthode TB-mBJ ouvre la bande interdite, située aux points de haute symétrie Γ et M, pour le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM) respectivement. Pour expliquer la contribution des différents états électroniques des structures de bande, il est également intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles. Afin de savoir quels états sont responsables de la liaison.

Comme indiqué dans les figures III.5 et III.6, les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE sont tracées pour les deux canaux de spin majoritaire (up) et minoritaire (down) respectivement, le moment magnétique est principalement porté par les atomes de N. En effet, le DOS révèle que les états p de l'atome de N contribuent principalement à la densité d'états totale pour les états des canaux de spin vers le haut et vers le bas autour du niveau de Fermi. Mais les états p de K et Rb contribuent un peu aux états du canal de spin vers le bas, mais les états p de Ba n'ont aucune contribution. Le DOS total du composé montre la nature semi-métallique.

Tableau III.3 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 |
|--------------------|-------------|-------------|------------|-------------------------|
| BaKN ₃ | GGA-PBE | 1.27 | 2.79 | indirect (M- Γ) |
| | mBJ-GGA-PBE | 2.74 | 5.75 | |
| BaRbN ₃ | GGA-PBE | 3.17 | 4.29 | indirect (M- Γ) |
| | mBJ-GGA-PBE | 3.69 | 6.27 | |

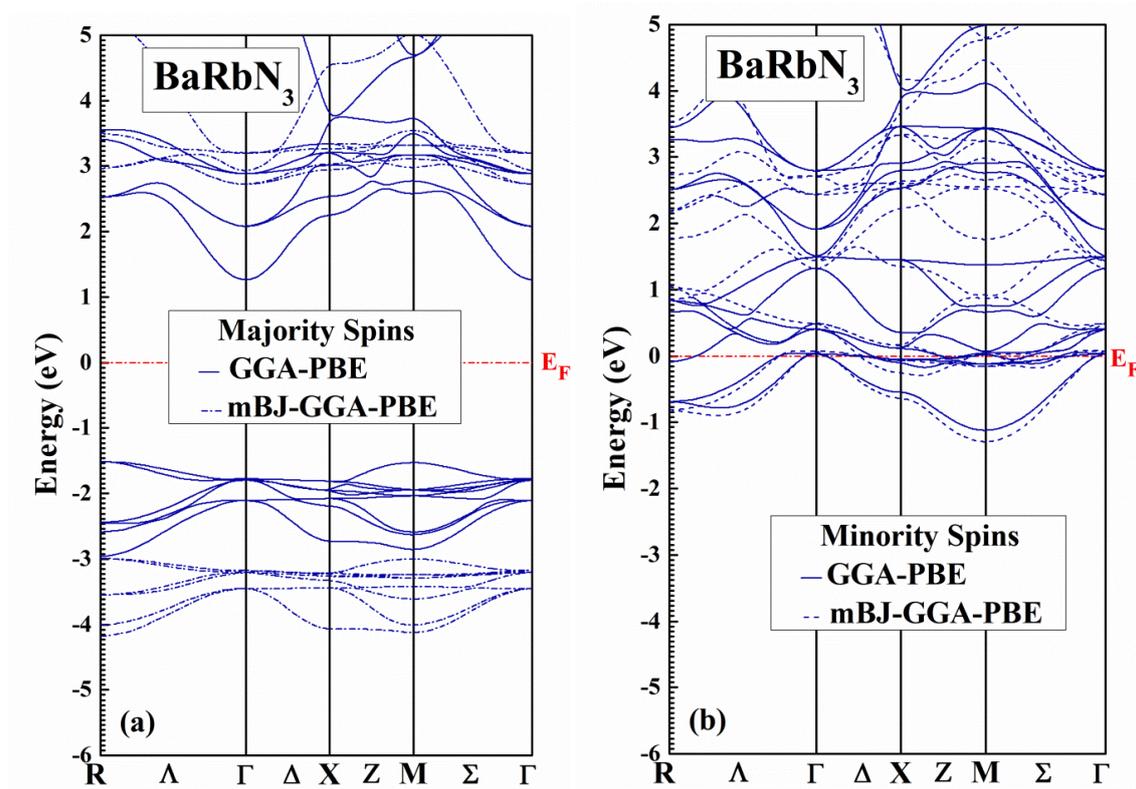


Figure III.3: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaRbN₃ (a) spin majoritaires, et (b) spin mineurs. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

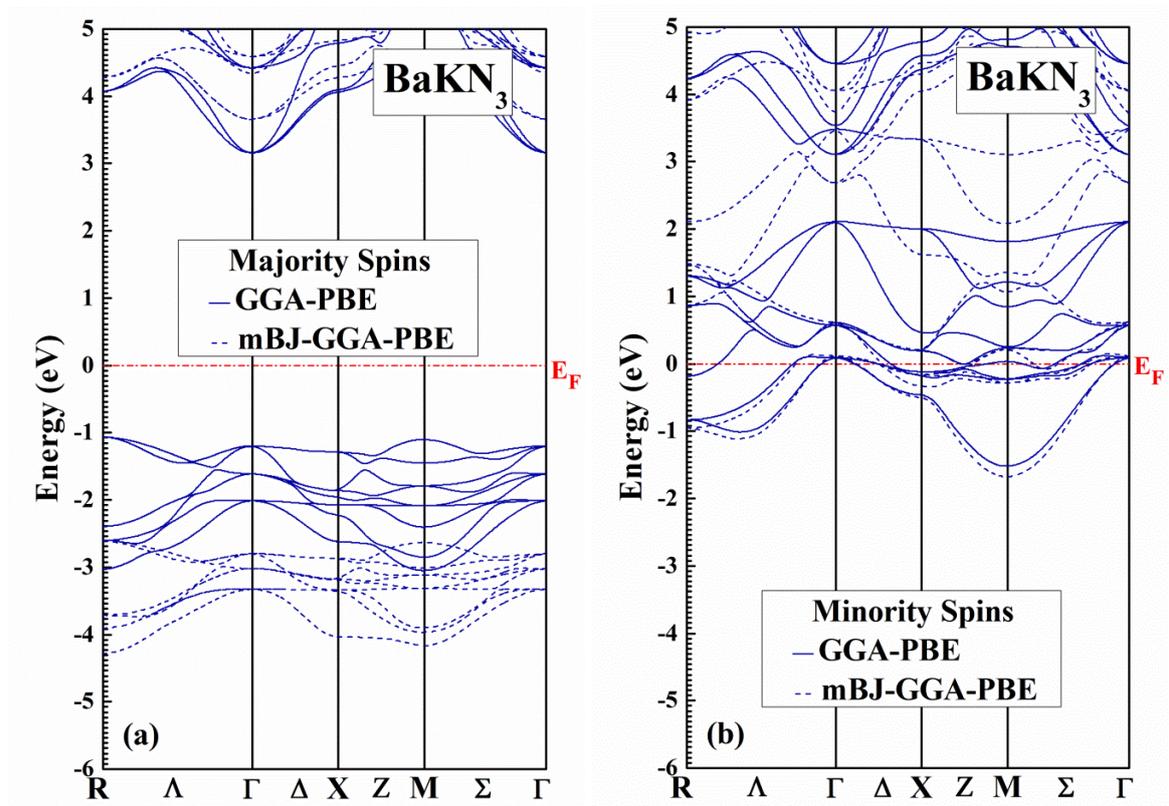


Figure III.4: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaKN_3 (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

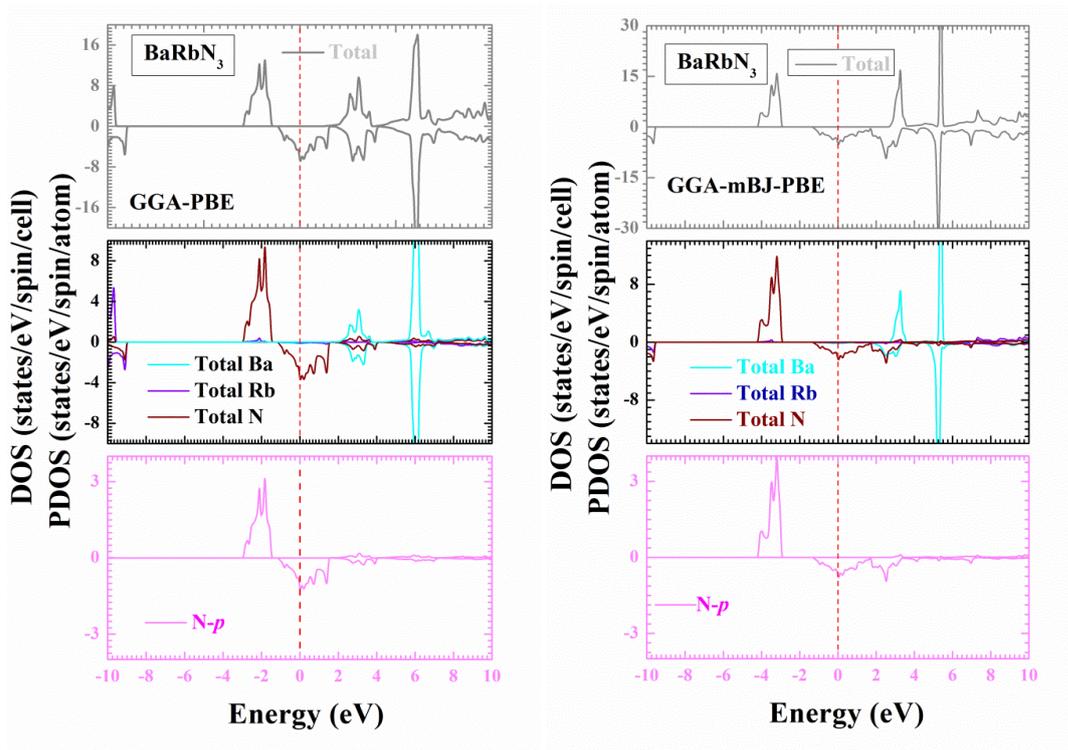


Figure III.5: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaRbN_3 . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

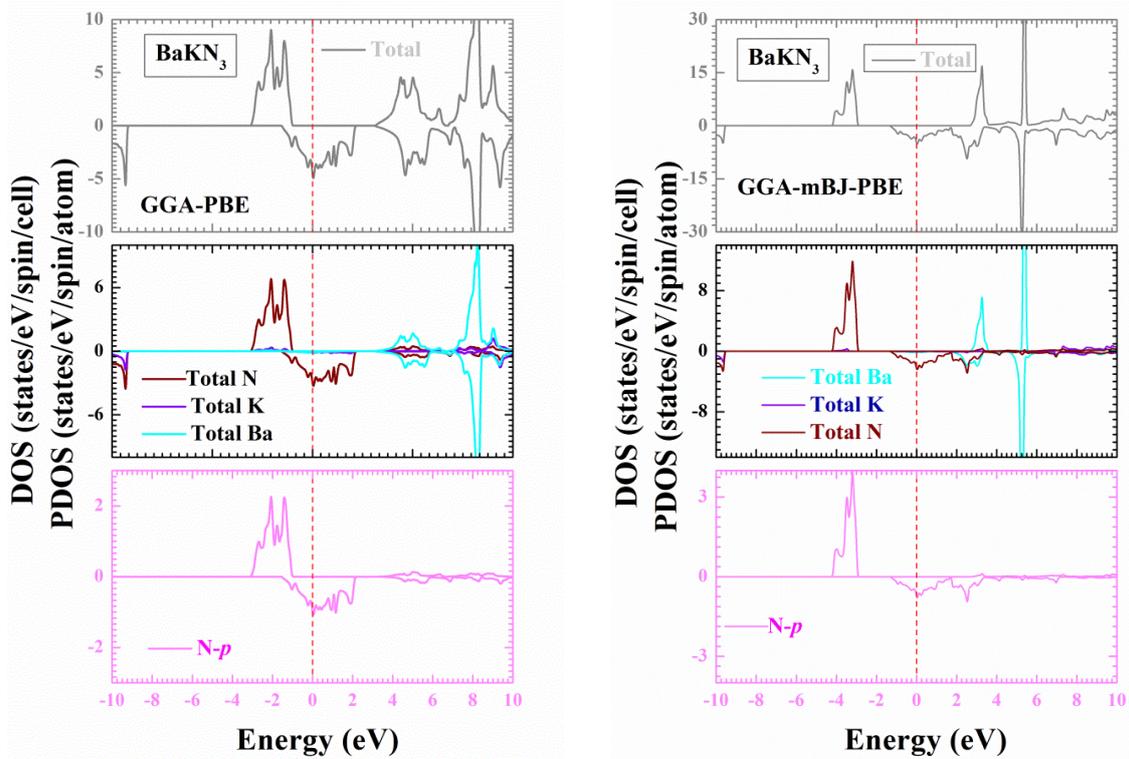


Figure III.6: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaKN_3 . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

III.3.4 Les propriétés magnétiques

Pour comprendre l'intérêt des technologies de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. En électronique, dans un matériau conducteur, le déplacement d'un électron, soumis à une tension électrique est dû à sa charge. Or l'électron possède aussi un spin ($S = \pm 1/2$). La spintronique prend en compte conjointement la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [9, 10]. La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spin haut et bas. Cependant, pour les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer et le nickel qui sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin haut est plus basse en énergie que celle des spins bas.

Nous avons calculé le moment magnétique total en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les deux composés. Le moment magnétique total de la cellule unité est décomposé en contribution des sphères atomiques et de la région interstitielle, Le moment magnétique total et partiel de notre matériau est représenté ci-dessus dans le tableau III.4 On remarque que le moment magnétique total prend son origine du moment magnétique de l'azote avec une faible contribution des de la région Interstitielle et des autres atomes.

On remarque que la valeur du moment magnétique total de ce matériau est entière d'environ $6 \mu_B$, ainsi nous pouvons prédire que ces composés sont des ferromagnétiques HM.

Tableau III.4 Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Ba} , μ_N , (μ_B), μ_X ($X=K, Rb$)

| Matériau | Méthode | μ_{inters} (μ_B) | μ_{Ba} (μ_B) | μ_X ($X=K,$ Rb) (μ_B) | $\mu_N(\mu_B)$ | μ_{tot} (μ_B) |
|--------------------------|-------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|----------------|-----------------------------------|
| BaKN₃ | GGA-PBE | 0.51 | -0.01 | 0.16 | 1.77 | 6.00 |
| | mBJ-GGA-PBE | -0.05 | -0.04 | 0.12 | 1.99 | 6.00 |
| BaRbN₃ | GGA-PBE | 1.07 | -0.02 | 0.08 | 1.62 | 6.00 |
| | mBJ-GGA-PBE | 0.28 | -0.04 | 0.06 | 1.90 | 6.00 |

III.5 Conclusion

J'ai étudié les différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques des composés perovskites BaKN_3 et BaRbN_3 en appliquant les approches théoriques précédemment exposées. Le calcul des propriétés structurales a montré que nos deux matériaux peuvent présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques.

Le calcul de la structure de bande a montré que nos trois composés présentent 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. Ce résultat confirme la métallicité de ces deux matériaux dans cet état.

REFERENCES

- [1] Rakita, Y., Cohen, S. R., Kedem, N. K. & Hodes, G.: Mechanical properties of APbX₃ (A = Cs or CH₃NH₃; X = I or Br) perovskite single crystals. *MRS Commun* **5**, 623 (2015).
- [2] Schwarz, K., Blaha, P.: Solid state calculations using WIEN2k. *Comput. Mater. Sci* **28**, 259 (2003).
- [3] Wooten, F.: *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York (1972).
- [4] F. Birch.: The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain. *J. Appl. Phys* **9**, 279e288 (1938).
- [5] Grimvall, G.: *Thermophysical Properties of Materials*. Amsterdam: Elsevier (1999).
- [6] Hill, R.: The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65**, 349 (1952).
- [7] Pugh, S. F.: XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Lond. Edinb. Dublin philos. mag. j. sci* **45**, 823 (1954).
- [8] FRANTSEVICH, I. N.: Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators. *Naukova dumka* (1982).
- [9] M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, vol. 71, p. 064407, 2005.
- [10] B. Sanyal, L. Bergqvist, and O. Eriksson, "Ferromagnetic materials in the zinc-blende structure," *Physical Review B*, vol. 68, p. 054417, 2003.

Conclusion Générale

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et élastiques des pérovskites à base d'azote BaXN_3 ($X = \text{K}, \text{Rb}$) sont étudiées à l'aide de la DFT. L'étude structurale révèle que les deux composés ont une structure stable et cubique. Les énergies totales calculées montrent que la différence d'énergie totale $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ est positive, ainsi ; les composés BaXN_3 sont structurellement stables à l'état ferromagnétique. Les valeurs négatives des énergies de formation E_f indiquent que ces alliages sont facilement fabriqués expérimentalement et que leurs processus de formation sont exothermiques. L'approximation GGA-PBE est d'abord utilisée pour obtenir une vue d'ensemble des structures électroniques et les méthodes potentielles mBJ-GGA-PBE sont employées pour obtenir une meilleure description des écarts d'énergie des bandes.

Tous les ferromagnétiques HM étudiés présentent un moment magnétique entier, et le moment de spin partiel de N contribue principalement au moment magnétique total. Les propriétés électroniques sont analysées de deux manières, c'est-à-dire par les DOS et les structures de bandes avec les approches GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. On peut voir que pour BaXN_3 dans les deux GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, il y a un trou d'énergie autour du niveau de Fermi E_f dans le canal de spin majoritaire (spin-up), tandis que le canal de spin minoritaire (spin-down) est fortement métallique, c'est-à-dire qu'il présente une véritable caractéristique HM avec une polarisation de spin de 100 % autour du niveau de Fermi.

L'approximation GGA-PBE est d'abord utilisée pour obtenir une vue d'ensemble des structures électroniques et les méthodes potentielles mBJ-GGA-PBE sont employées pour obtenir une meilleure description des écarts d'énergie des bandes. Les caractéristiques mécaniques des composés BaXN_3 ($X = \text{K}, \text{Rb}$) montrent que les composés d'intérêt sont anisotropes, ductiles, résistants aux rayures et élastiquement stables.